

# Desenvolvimento de membrana cerâmica de microfiltração a partir de resíduo de casca de arroz e caulim e aplicação como pré-tratamento de efluente da indústria de papel

*Ceramic microfiltration membrane development from rice husk waste and kaolin and application as pre-treatment of paper industry effluent*

Érissa Amábile Calliari Machado Guimarães<sup>1</sup> , William Mateus Kubiaki Levandoski<sup>1</sup> , Gean Delise Leal Pasquale Vargas<sup>1</sup> , Eduardo Pavan Korf<sup>1</sup> , Adriana Dervanoski\* 

## RESUMO

A indústria de processamento de papel está entre as três maiores produtoras de águas residuais de significativa contaminação ambiental. Com o objetivo de minimizar os impactos nos corpos d'água e se adequar aos padrões exigidos pela legislação, são necessárias soluções avançadas de tratamento. Neste trabalho, uma membrana cerâmica de microfiltração foi desenvolvida, tendo como base 60% da composição correspondente ao resíduo de cinza de casca de arroz e 40% de Caulim, para ser aplicada como pré-tratamento do efluente real da indústria de papel. A membrana foi obtida por compactação uniaxial a 27 MPa em uma prensa elétrica, com posterior sinterização em mufla a 1.200°C por 1 hora. Os materiais foram caracterizados por análises químicas e físicas. A membrana apresentou porosidade aparente de 34,59%, densidade de 1,30 g/cm<sup>3</sup>, retração linear de diâmetro e espessura de 1,7 e 2,5%, respectivamente, perda ao fogo de 9,3% e boa estabilidade química em ácido e base. A permeabilidade hidráulica correspondeu a 11,3 × 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> s MPa<sup>-1</sup>, com diâmetro hidráulico de poros de 2,29 μm e tamanho médio de poros de 1,727 μm. A caracterização do efluente bruto revelou altos teores de demanda química de oxigênio (1.125,4 mg·L<sup>-1</sup>), turbidez (1.300 UNT) e cor (253,8 UC). O estudo de filtração indicou resultados satisfatórios de eficiência da membrana, com remoção de turbidez (99,3%), demanda química de oxigênio (95,7%), cor (83,0%), compostos fenólicos (82,1%) e sólidos (85,1 a 90%). O uso da cinza de casca de arroz desempenhou a função de agente formador de poros e adsorvente de compostos fenólicos, representando promissora alternativa para a incorporação do resíduo ao ciclo produtivo.

**Palavras-chave:** adsorvente; filtração; adsorção; cinza de casca de arroz; caulim.

## ABSTRACT

The paper processing industry is characterized as one of the three largest producers of wastewater of significant environmental contamination. In order to minimize impacts on water resources and comply with the standards required by legislation, advanced treatment solutions are needed. The present study developed a ceramic microfiltration membrane based on 60% of rice husk ash waste and 40% of kaolinitic clay to pretreat a raw effluent of paper industries. The membrane was obtained by uniaxial compression (27MPa) in an electric press, with subsequent sintering at 1,220°C for 1 hour. Base formulation materials were characterized by chemical and physical analyses. The membrane presented apparent porosity of 34.59%, density of 1.30 g·cm<sup>-3</sup>, diameter and thickness linear retraction of 1.7 and 2.5%, respectively, fire loss of 9.3% and a good chemical stability at acid and base solution. Hydraulic permeability corresponded to 11.3 × 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> s MPa<sup>-1</sup>, with a hydraulic pore diameter to 2.29 μm and average pore size of 1.727 μm. The characterization of the raw effluent showed high levels of COD (1,125.4 mg·L<sup>-1</sup>), turbidity (1,300 UNT), and color (253.8 UC). The filtration study indicated good results of membrane efficiency, with removal of turbidity (99.3%), COD (95.7%), color (83.0%), phenolic compounds (82.1%), and solids (85.1 to 90%). The rice husk ash accomplished the function as pore-form agent and adsorbent of phenolic compounds and represented a promising alternative for incorporating the waste into the production cycle.

**Keywords:** adsorbent; filtration; adsorption; rice hush ash; kaolinitic.

<sup>1</sup>Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental e Sanitária - Chapecó (SC), Brasil.

\*Autora correspondente: [adriana.dervanoski@uffs.edu.br](mailto:adriana.dervanoski@uffs.edu.br)

Conflitos de interesse: nada a declarar.

Financiamento: nenhum.

Recebido em: 19/09/2022 - Aceito em: 10/08/2023

## INTRODUÇÃO

A indústria de fabricação de papel se caracteriza como uma das maiores fontes poluidoras, devido à geração de efluentes líquidos com potencial de contaminação ambiental, tanto em habitats marinhos quanto terrestres (HAQ; KALAMDHAD; PANDEY, 2022). As águas residuárias desse processo industrial são caracterizadas por apresentarem concentrações de demanda química de oxigênio, fenóis totais, sólidos em suspensão, cor e demais compostos contaminantes bem acima dos limites estabelecidos pela legislação (RAMOS *et al.*, 2022).

De modo geral, os processos de tratamento de efluentes aplicados na indústria de papel consistem em processos convencionais, tais como os físico-químicos e biológicos. Visando à necessidade de uma remoção mais eficiente nas primeiras etapas do tratamento, bem como à minimização dos impactos nos corpos hídricos receptores, soluções mais eficazes para a remoção de contaminantes devem ser aplicadas (RAMOS *et al.*, 2022). Dentre tais processos, a filtração por membranas apresenta-se como alternativa efetiva como pré-tratamento nessa primeira etapa (HEYDARIPOUR *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2015).

Membranas são descritas como barreiras permeáveis e seletivas na presença de força motriz e são classificadas como operações unitárias industriais (BOSE; DAS, 2017; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; LI, 2007). Entre os diferentes tipos de membranas, as de materiais cerâmicos apresentaram maior incentivo para estudos e aplicações, comparadas às técnicas convencionais poliméricas, devido à maior estabilidade mecânica, térmica e química (FUNG; WANG, 2013).

Por outro lado, os custos do desenvolvimento dessas membranas estão entre as desvantagens de sua utilização. Assim, a inserção de materiais sustentáveis na formulação base apresenta-se como alternativa tecnológica e economicamente viável (RAZA *et al.*, 2019).

Estudos apontam o potencial da cinza da casca de arroz (CCA) em aplicações na matriz, devido à alta concentração de sílica e à presença de meso e macroporos na estrutura da cinza (MANIQUE *et al.*, 2012; YOU; KAMARUDIN; MASDAR, 2019). Entre as vantagens, também se destaca como uma alternativa economicamente viável, devido à quantidade disponível desse resíduo, proveniente do processamento agrícola.

Assim, este trabalho visou desenvolver uma membrana cerâmica de microfiltração (MCM) pela incorporação de resíduos de CCA e aplicá-la como pré-tratamento de efluente da indústria de papel. Estudos prévios desenvolveram uma metodologia para obtenção da MCM e avaliaram as melhores caracterizações físicas e químicas da formulação. Neste estudo, a MCM foi desenvolvida e aplicada a um efluente de papel de uma indústria no noroeste do Rio Grande do Sul, a fim de verificar sua eficiência por meio dos parâmetros físico-químicos.

## METODOLOGIA

### Membrana cerâmica

O método de obtenção da membrana cerâmica de microfiltração foi adaptado do trabalho de Souza (2011) e de Souza *et al.* (2014). O resíduo de CCA foi obtido de uma termoeletrônica do interior do Rio Grande do Sul e foi submetido a ensaios de caracterização química realizados em um espectrômetro de fluorescência de raios X para amostras prensadas, com calibração SDT-1 (Standardless) da marca Malvern Panalytical, modelo Zatiun, e a perda ao fogo foi realizada a 1.020°C por 2 horas. O Caulim foi obtido comercialmente da Empresa de Mineração Horri Ltda, localizada em Mogi das Cruzes, estado de São Paulo.

A Figura 1 apresenta o diagrama das etapas de desenvolvimento da membrana cerâmica porosa, que ocorreu em quatro etapas: manipulação dos materiais base, preparação da pasta, moldagem e sinterização. Inicialmente, ocorreu o preparo dos materiais base, em que a cinza bruta foi submetida ao moinho de facas tipo Wiley. A CCA e o caulim foram peneirados individualmente a 200 *mesh*, com abertura de 0,075 mm, para separação de partículas de dimensões indesejadas e uniformização granulométrica.

Na etapa da formulação base, para obtenção da massa líquida, o teor de umidade aplicado foi de 200% do total de massa seca, e foi adicionado 0,05% de silicato de sódio como defloculante, para reduzir as forças de atração entre as partículas. A massa líquida foi misturada a 250 rpm por um período de 60 minutos e, posteriormente, seca em estufa a 110°C por 24 horas e peneirada a 200 *mesh* com abertura de 0,075 mm.

Na terceira etapa, foram adicionados 31,42 g da formulação base em uma matriz metálica de formato cilíndrico de 10 cm<sup>2</sup>, sob condições de umidade de 12%. A moldagem da membrana ocorreu pelo método de compactação uniaxial com pressão de 27 MPa. Após a compactação, as membranas foram obtidas manualmente no formato circular de 5 cm de diâmetro. Após a etapa de moldagem, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente, a sinterização das amostras ocorreu a 1.200°C por 1 hora em mufla. Após o resfriamento, foram realizados os ensaios de caracterização e filtração.

Para a caracterização da membrana produzida, foram realizados ensaios para avaliar o desempenho físico quanto aos poros, por meio da absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, conforme a NBR 12766 (ABNT, 1992). Em relação às dimensões e à alteração de massa após a sinterização, verificou-se a perda ao fogo, densidade, retração linear de diâmetro e retração linear de espessura (FERREIRA, 2019). Também foram realizados ensaios de resistência química em soluções ácidas (HCl 0,03 M, pH  $\cong$  1,5) e alcalinas (NaOH 0,1 M, pH  $\cong$  13) em temperatura ambiente, durante 7 dias (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2008).

A caracterização da dimensão dos poros e da microestrutura das amostras da membrana após a sinterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura (marca Tescan, modelo Vega 3) nas seguintes condições: elétrons secundários e retroespalhados com ampliação de 2.000 e 4.000 x, e voltagem do feixe de elétrons de 20 kV. A avaliação da composição mineralógica das amostras da membrana após a sinterização foi realizada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro de raios X [marca Siemens — BRUKER AXS, modelo D-5000 ( $\theta$ - $2\theta$ )] equipado com um tubo de ânodo fixo de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 25 mA. As amostras em pó foram analisadas no intervalo angular  $2\theta$  de 2 a 72°, com um passo de 0.05°. Além disso, a composição química das amostras foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) nas microanálises de MEV — modo elétrons secundários, com ampliação de 4.000 x.

### Sistema de filtração

O experimento foi conduzido em fluxo descendente, com filtração perpendicular, em um kitassato, impulsionado por uma bomba de vácuo (marca Primastec 132) acoplada a um funil em aço inox, contendo uma membrana cerâmica de 50 mm de diâmetro (Figura 2). As condições operacionais dos experimentos foram 20°C e 0,66 bar, determinadas pela temperatura de coleta do efluente e pela pressão de operação por meio da bomba de vácuo.

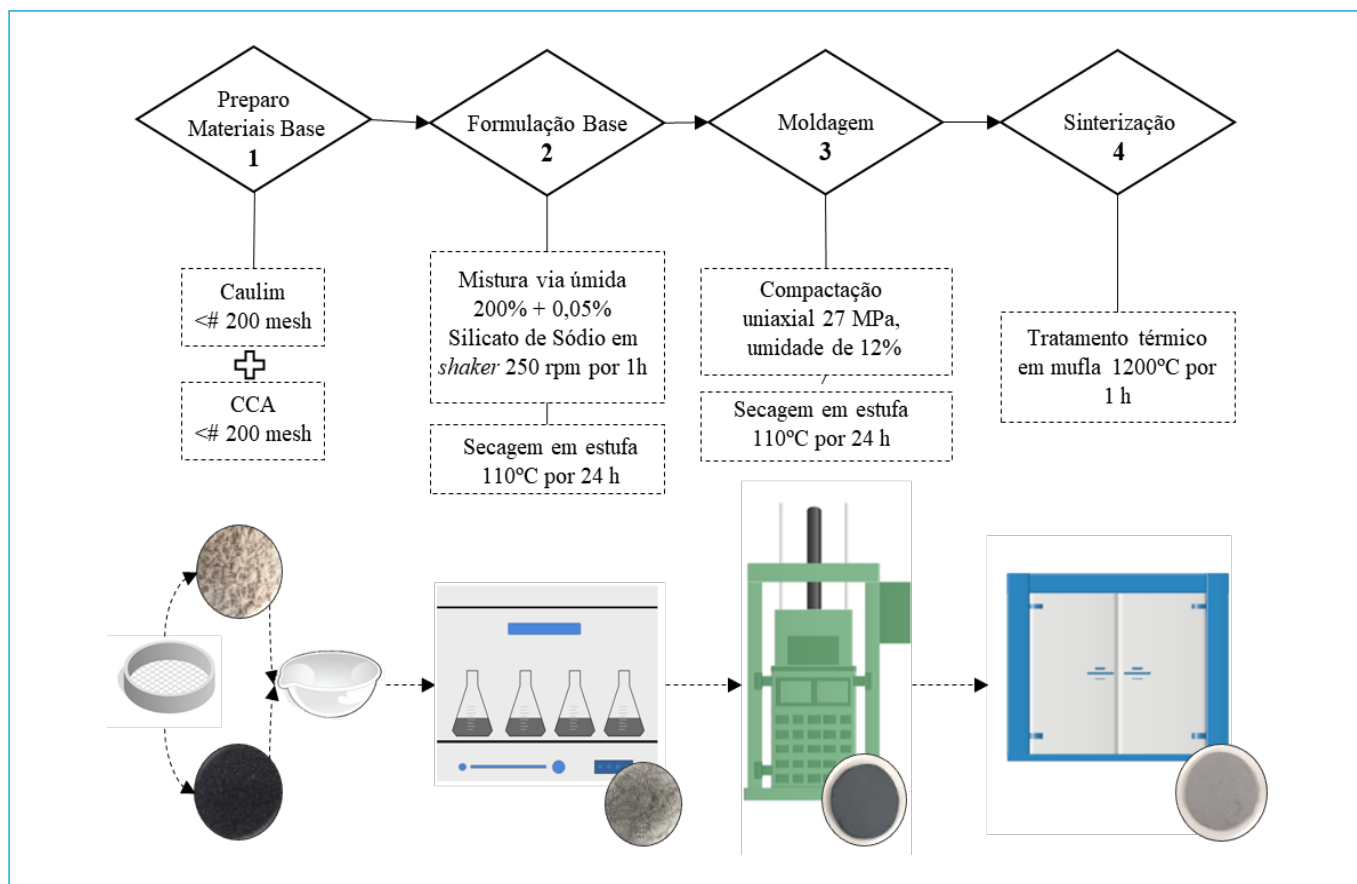


Figura 1 - Diagrama das etapas de desenvolvimento da membrana cerâmica.

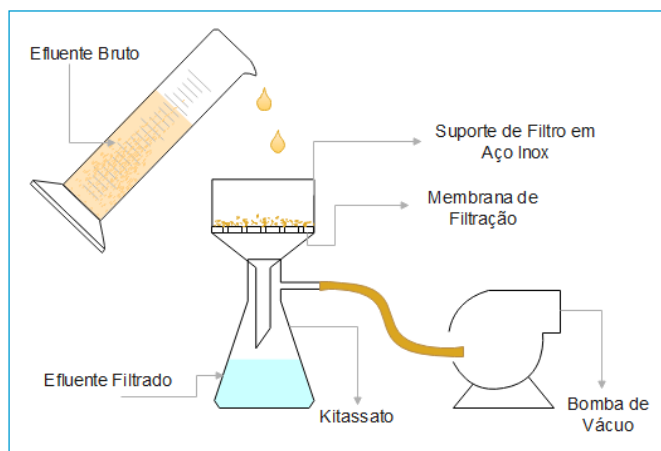


Figura 2 - Sistema de filtração aplicado no estudo.

### Análises físico-químicas

O efluente investigado neste estudo foi a água residuária bruta proveniente do processamento real de papel, cedida pela indústria de papel, no Rio Grande do Sul. O efluente foi coletado sem tratamento preliminar, diretamente na calha Parshall, durante cinco dias, em frações iguais, no período da manhã. Ele foi armazenado em recipientes higienizados e refrigerados, com o objetivo de obter uma amostragem composta, totalizando 8 L para o estudo. A temperatura de amostragem do efluente na calha Parshall foi de 20°C. As condições climáticas

foram de temperatura ambiente em torno de  $12,6^{\circ}\text{C} \pm 0,8$  e precipitações durante o período de coleta totalizaram 63,6 mm, de acordo com os dados da estação pluviométrica local — Código INMET WMO A828.

Os parâmetros analisados foram determinados de acordo com as metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

### Modelagem matemática do sistema de filtração

A análise da eficiência do sistema de filtração é obtida por meio dos resultados dos parâmetros físico-químicos, analisados em dois pontos de amostragem: a amostra do efluente bruto (EB) e a amostra do efluente após a filtração (EF), como demonstrado na Equação 1. Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata, com a utilização de um intervalo de confiança de 95% (IC95%).

$$\text{Eficiência de remoção} = \frac{\text{valores EB} - \text{valores EF}}{\text{EB}} \quad (1)$$

Nesta modelagem matemática, considerou-se o escoamento em regime laminar em um leito poroso causado pela ação de uma ou mais forças motrizes. Para membranas porosas, a força motriz é a pressão transmembrana, e quando associada à permeação líquida, obtém-se o fluxo, conforme mostrado na Equação 2 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A determinação da permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) da membrana foi realizada de acordo com a Lei de Darcy, como apresentado na Equação 3 (GUIZARD; RIOS, 1996), por meio de testes experimentais utilizando água destilada.

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (2)$$

$$L_p = \frac{V}{A \cdot t} \quad (3)$$

Em que:

(J): o fluxo volumétrico [ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

( $L_p$ ): a permeabilidade hidráulica da membrana [ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ ];

( $\Delta P$ ): a pressão [MPa].

A equação de Hagen-Poiseuille descreve um fluxo de baixa viscosidade através de um tubo de seção transversal circular constante e com fluxo laminar (DIEL, 2010). Pela aplicação na Lei de Darcy, determina-se o diâmetro hidráulico dos poros ( $D_p$ ), em metros, conforme a Equação 4. De acordo com Julbe e Ramsay (1996), o  $D_p$  é descrito como um método dinâmico para a obtenção da caracterização estrutural dos poros ativos.

$$D_p = 2 \cdot \left( \frac{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x \cdot L_p}{\varepsilon} \right)^{0,5} \quad (4)$$

Em que:

( $\varepsilon$ ): a porosidade da membrana;

( $\mu$ ): a viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s];

( $\tau$ ): o fator de tortuosidade dos poros, considerado igual a 1 devido à hipótese de poros cilíndricos;

( $\Delta x$ ): a espessura da membrana em metros.

A viscosidade dinâmica da água a 20°C pode ser aproximada por  $1,01 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (BAPTISTA; COELHO, 2010).

Entre as características da membrana, está o decréscimo do fluxo ao longo do tempo, denominado colmatção ou *fouling* (KUMAR; SRIVASTAVA; GERA, 2021). Esse fenômeno consiste na incrustação, ou seja, na deposição de material sobre a superfície da membrana, e na polarização de concentração devido à hidrodinâmica da composição do fluido (GUIZARD; RIOS, 1996).

O estudo do fluxo foi obtido a partir da Lei de Darcy (Equação 2). A metodologia para o cálculo do fluxo foi realizada por meio do monitoramento do tempo (t) que o volume de permeado (V) levou para passar pela área superficial efetiva da membrana ( $A_{sc}$ : 13,85  $\text{cm}^2$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Membrana cerâmica

A caracterização do material da formulação base da CCA apresenta uma classificação de resíduo Classe II-A, ou seja, um resíduo não perigoso e não inerte (ABNT, 2004). Sua caracterização química indicou teores de  $\text{SiO}_2$  (87,6%),  $\text{K}_2\text{O}$  (2,87%) e outros óxidos em teores inferiores a 1%, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O teor de sílica encontrado nesse resíduo está próximo ao resultado encontrado por Souza *et al.* (2014), que foi de 89,22%.

Os resultados obtidos na caracterização física da membrana cerâmica após a sinterização encontram-se na Tabela 1. Em associação com a caracterização química, pode-se perceber que a membrana apresentou estabilidade frente a meios ácidos e básicos, sem alterações de cor e envelhecimento.

**Tabela 1 - Caracterização física da membrana cerâmica produzida a partir de resíduo de casca de arroz e caulim.**

Análise	Valor	Unidade
Espessura	2,71	mm
Área superficial efetiva	13,85	$\text{cm}^2$
Perda ao fogo	$9,28 \pm 0,34$	%
Retração linear de diâmetro	$1,70 \pm 0,78$	%
Retração linear de espessura	$2,50 \pm 0,62$	%
Densidade	$1,30 \pm 0,06$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Porosidade aparente	$34,59 \pm 1,54$	%
Absorção de água	$31,50 \pm 2,22$	%
Massa específica aparente	$1,10 \pm 0,03$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Por meio da Tabela 1, é possível observar que após a sinterização, as dimensões médias da membrana ficaram em 2,71 mm de espessura e 13,85  $\text{cm}^2$  de área superficial efetiva. As alterações nas características físicas, em relação ao antes e depois da sinterização, expressam a perda de massa da fração orgânica residual na amostra após a queima. Baixos valores de retração nas dimensões indicam estabilidade dos materiais frente a altas temperaturas.

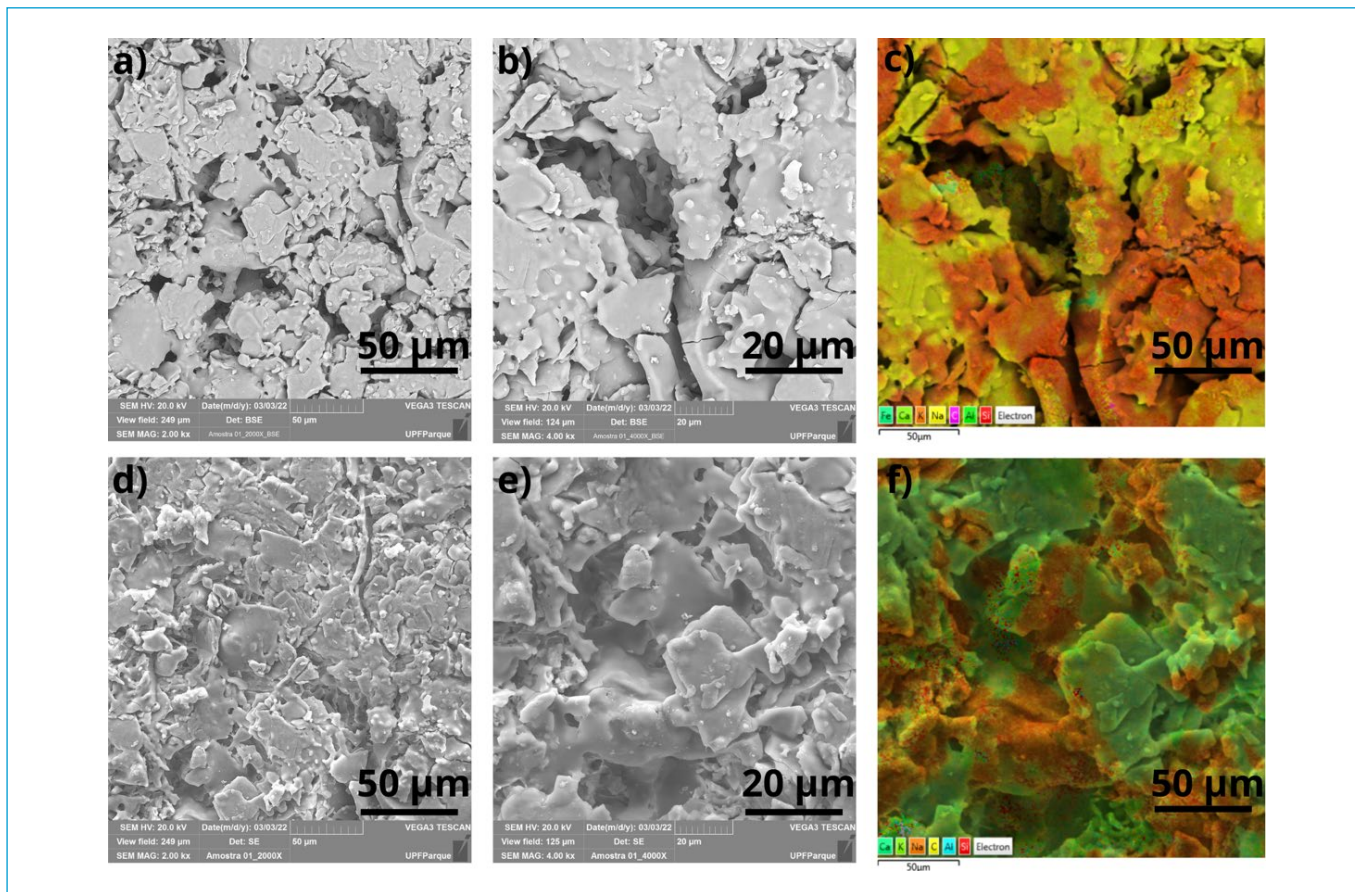
Ainda de acordo com a Tabela 1, a densidade do corpo de prova foi de  $1,30 \pm 0,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , estabelecida pela relação entre massa e volume, e varia em função da sinterização. Altas temperaturas reduzem as substâncias voláteis e a massa final, consequentemente aumentando a porosidade interna do material e alterando o volume. O volume aparente de poros, expresso pela porosidade aparente da amostra, foi equivalente a  $34,59 \pm 1,54\%$ , próximo ao valor obtido por Souza *et al.* (2014), que encontrou um valor de 37%.

A absorção de água aparente expressa a massa de água absorvida pela membrana após a sinterização, que foi de  $31,50 \pm 2,22\%$ . A relação entre a massa seca das substâncias que compõem a membrana e o respectivo volume relativo aos poros permeáveis expressa a massa específica aparente, resultando em  $1,10 \pm 0,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

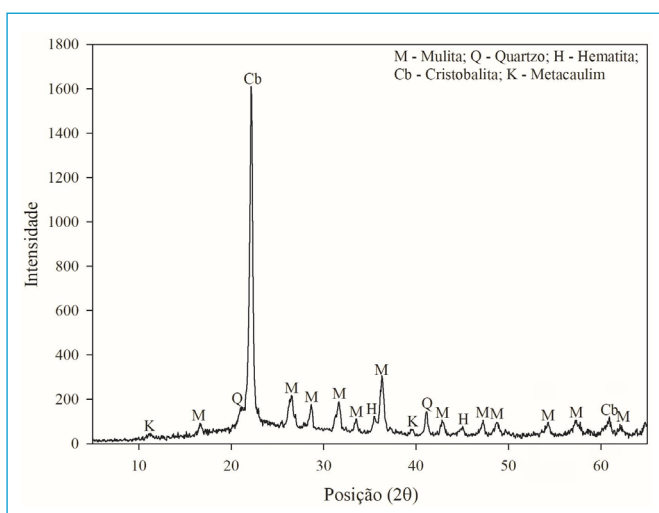
Souza (2011) obteve valores de absorção de água na faixa de 35 a 67%, e porosidade aparente de 36 a 60%, descrevendo que menores valores para esses parâmetros indicam maior resistência mecânica dos corpos de prova. As variações nos valores obtidos dependem dos materiais e suas propriedades porogênicas diante da compactação e da sinterização.

A porosidade média obtida pelo software ImageJ a partir das imagens da MEV é apresentada na Figura 3, com ampliação de 2.000 e 4.000 x. Nas Figuras 3A e 3D, há a indicação da abertura média dos poros de 1,73  $\mu\text{m}$ , representando 25,17% da área amostrada. O resultado aponta para a classificação da membrana como microfiltração (1 a 10  $\mu\text{m}$ ) (HUBADILLAH *et al.*, 2018). Segundo Zou *et al.* (2021), membranas cerâmicas com temperaturas de calcinação entre 1.100 e 1.250°C apresentam uma faixa entre 1,47  $\mu\text{m}$  e 2,45  $\mu\text{m}$ , devido principalmente à distribuição do tamanho das partículas dos materiais presentes na mistura, e isso também é verificado nas Figuras 3B e 3E.

A Figura 4 apresenta o difratograma da membrana cerâmica. A mineralogia da membrana cerâmica é composta por fases semicristalinas e cristalinas, com a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), minerais originados dos materiais utilizados para a confecção da membrana. Também foi observada a presença de cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), devido ao metamorfismo de contato, em



**Figura 3** - Microscopia eletrônica de varredura da membrana, em ampliação de (A) 2.000 e (B) 4.000 x em modo elétrons retroespalhados, (D) elétrons secundários e (E) espectroscopia por (C, F) espectroscopia de energia dispersiva de raios x em ampliação de 4.000.



**Figura 4** - Difratoograma de raios X da membrana cerâmica.

que ocorre a recristalização de minerais contendo altas quantidades de sílica. Isso se deve à CCA, que originalmente contém quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) como seu componente principal (HUBADILLAH *et al.*, 2018). Além disso, observou-se a presença de metacaulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), formado pela sinterização entre caulim e

aluminossilicatos em altas temperaturas (MALIK; BULASARA; BASU, 2020; ZOU *et al.*, 2021); e mullita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ ), que é a fase principal formada em membranas cerâmicas. Sua ocorrência resulta do rearranjo da microestrutura das partículas submetidas a altas temperaturas (ZOU *et al.*, 2021).

A presença dessas fases é consistente com a observação das imagens de MEV com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (Figuras 3C e 3F).

## Sistema de filtração

### Análises físico-químicas

O desempenho da MCM desenvolvida foi avaliado considerando a eficiência de remoção dos contaminantes presentes. Os resultados referentes à caracterização do eEB e do EF estão apresentados na Tabela 2.

Os componentes da alcalinidade total nos efluentes geralmente indicam a presença de carbonato e bicarbonatos, e secundariamente de íons como silicatos e fosfatos, os quais neste efluente estão dentro da faixa encontrada na literatura (AMARAL, 2008). A eficiência de remoção de 34,6% indica que esses complexos não são retidos pela microfiltração, exceto quando associados a outras moléculas coloidais.

De forma semelhante, os compostos fenólicos de baixa massa molar não são removidos individualmente pelo processo físico de separação da microfiltração (PRESTES, 2018). Conforme a Tabela 2, o resultado de remoção de

**Tabela 2** - Caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente bruto e filtrado.

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente filtrado	Unidade	Eficiência (%)
Alcalinidade total	457 ± 0,2	299 ± 0,2	mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	34,6
Compostos fenólicos	3,61 ± 0,35	0,65 ± 0,03	mg.L <sup>-1</sup>	82,1
Condutividade elétrica	599,3 ± 16,5	463,9 ± 42,0	μS.cm <sup>-1</sup>	22,6
Cor	253,8 ± 10,7	43,6 ± 2,7	UC	83,0
DQO	1125,4 ± 17,19	48,9 ± 2,46	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	95,7
pH	7,91 ± 0,04	8,22 ± 0,02	-	-
Sólidos totais dissolvidos	3,411,4 ± 10,8	361,9 ± 6,5	mg.L <sup>-1</sup>	89,4
Sólidos totais suspensos	1,393,5 ± 75,8	193,0 ± 29,7	mg.L <sup>-1</sup>	85,6
Sólidos totais	4,751,3 ± 86,6	554,9 ± 36,2	mg.L <sup>-1</sup>	88,3
Sólidos totais fixos	3,093,8 ± 30,1	308,3 ± 7,2	mg.L <sup>-1</sup>	90,0
Sólidos sedimentáveis	180	-	mL.L <sup>-1</sup>	100
Sólidos totais voláteis	1,657,5 ± 116,7	246,7 ± 43,4	mg.L <sup>-1</sup>	85,1
Turbidez	1,300 ± 212	8,95 ± 0,91	UNT	99,3

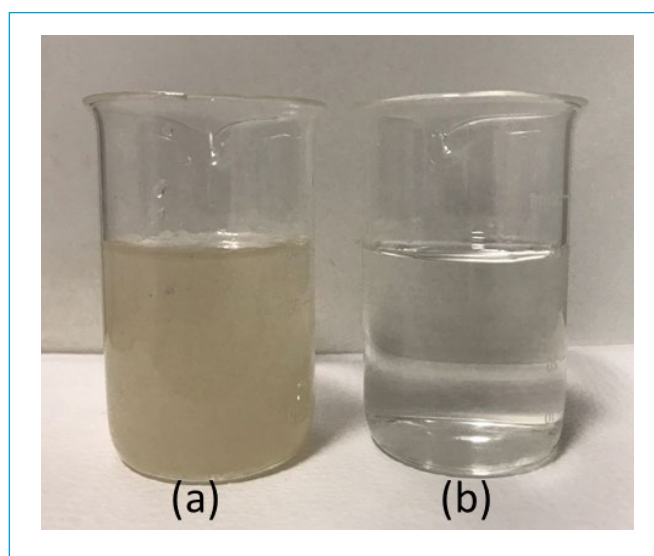
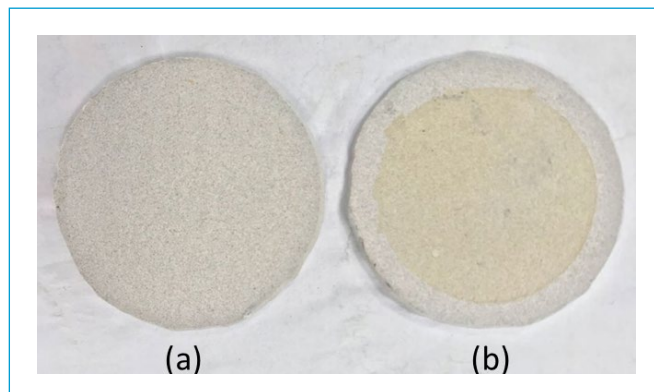
82,1% do fenol total sugere a ocorrência de dois processos: a retenção devido à forte ligação de alguns compostos fenólicos com a matéria orgânica e a adsorção pela matriz da CCA. A adsorção desses componentes está relacionada à energia de ligação química (ligações covalentes) entre moléculas, átomos ou íons, e ocorre em locais específicos da superfície do material adsorvente (FRAGA, 1996). No entanto, mesmo com a considerável retenção desse composto no efluente, os valores obtidos no permeado ainda estão acima do permitido de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes. O valor máximo permitido para fenóis totais é de 0,5 mg·L<sup>-1</sup>.

A condutividade elétrica é gerada por partículas dissolvidas, especialmente íons metálicos com carga residual não nula, e por elétrons livres, indicando a presença de sais dissolvidos e materiais inorgânicos na amostra. A partir da Tabela 2, nota-se que não há uma redução significativa na condutividade elétrica no efluente microfiltrado, devido à natureza das dimensões físicas dos elementos (CHOO-IN, 2019).

De acordo com a Tabela 2, a caracterização do EB apresentou uma média de teor de cor de 253,8 UC, considerada baixa em comparação com a literatura de referência (CABRAL, 2016; BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019). Esse parâmetro está relacionado à presença de materiais em suspensão e compostos orgânicos solúveis coloidais. As Figuras 5 e 6 mostram as alterações após a filtração. Entre os contaminantes que causam a coloração, os compostos fenólicos contribuem para a tonalidade amarelada (AL-ASHEH; BANAT; MASAD, 2004), presentes no EB oriundos do processo de branqueamento.

Outro indicativo de toxicidade em efluentes deste setor, tanto aguda como crônica, está associado aos resultados de DQO e aos sólidos dissolvidos, devido à presença de substâncias orgânicas biologicamente resistentes, como os compostos organoclorados (FURLEY; MELLO; SIQUEIRA, 2018). De acordo com a Tabela 2, o valor de DQO obtido na caracterização do EB está dentro da faixa encontrada na literatura, que varia aproximadamente de 320 a 4.080 mg L<sup>-1</sup> (CABRAL, 2016; TRIPATHY; DIXIT; PANIGRAHI, 2022).

Na indústria de papel, os teores de matéria orgânica são predominantemente representados pelos materiais correlatos à sua composição química,

**Figura 5** - (A) Efluente bruto, pré-processo de filtração; (B) efluente filtrado, pós-processo de filtração.**Figura 6** - (A) Membrana pós sinterização, pré-processo de filtração; (B) Membrana pós sinterização, pós-processo de filtração.

como polissacarídeos e ligninas, principais contaminantes e responsáveis pela transmissão de cor deste efluente (KUMAR; SRIVASTAVA; GERA, 2021). A lignina é descrita como um dos principais componentes da parede celular de plantas lenhosas, sendo um polifenol composto de fenil-propanas, com uma estrutura polimérica amorfa que confere rigidez ao conjunto de fibras da celulose e, por conseguinte, apresenta alta resistência à degradação no meio biótico (CORREIA, 2013). Por outro lado, a celulose, também um constituinte do tecido vegetal, é um composto macromolecular orgânico de cadeia longa. Observa-se uma remoção de 95,7% nos valores da DQO, um resultado significativo de retenção dessas partículas.

O efluente estudado inicialmente apresentou pH de  $7,91 \pm 0,04$  e, após a microfiltração, pH de  $8,22 \pm 0,02$ . Esse aumento está relacionado à presença de teores de óxidos alcalinos, como  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e  $Al_2O_3$ , nas matrizes da membrana.

A concentração encontrada para os sólidos totais é resultante da soma dos sólidos suspensos e dissolvidos, e o valor está acima do que é encontrado na literatura (BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019). Os materiais em suspensão compreendem a menor fração presente no efluente deste estudo e consistem em partículas, pigmentos e fibras. A maior contribuição provém dos sólidos dissolvidos, que consistem em sais, minerais e outros elementos decorrentes do processo (MANDEEP *et al.*, 2020). Devido ao tamanho representativo das partículas, o índice de remoção atinge 88,3%, conforme a Tabela 2. Os sólidos desempenham um papel significativo no processo de *fouling*, em que altos teores propiciam a saturação dos poros e a incrustação da membrana.

A turbidez está relacionada à intensidade de luz que atravessa a amostra, comparada a uma referência padrão nas mesmas condições, e varia de acordo com a presença de sólidos em suspensão, como partículas inorgânicas (areia, argila) e partículas orgânicas e bactérias. De acordo com a Tabela 2, o EB apresentou uma turbidez de 1.300 UNT, valor elevado em comparação com a literatura (BENDER; SCHMIDT, 2019); SHARMA; ROMOTRA, 2014). A eficiência de remoção da turbidez de 99,3% pode ser observada na Figura 6.

### Modelagem matemática

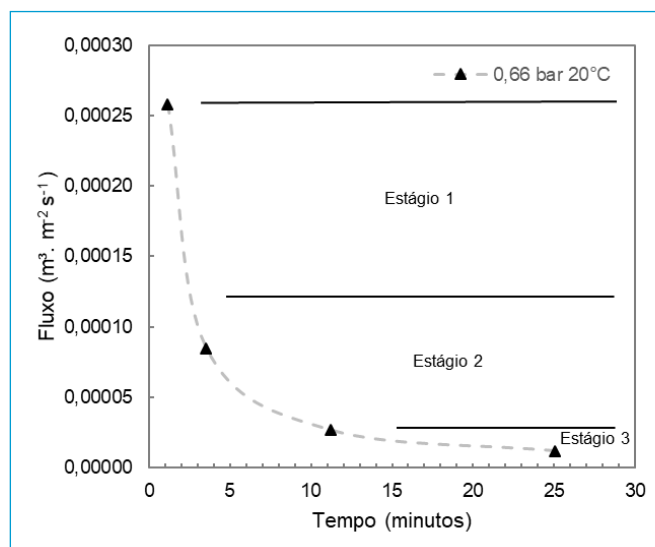
De acordo com a Tabela 3, a permeabilidade hidráulica foi de  $11,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , um resultado correlacionado com as características da estrutura da membrana, apresentando uma porosidade de 34,59%, e um  $D_p$  de 2,29  $\mu\text{m}$ , ambos valores superiores aos calculados por meio do software ImageJ a partir das imagens de MEV (Figura 3A).

Os resultados obtidos por Agarwal *et al.* (2020) demonstram que o aumento no fluxo e permeabilidade está estritamente relacionado a temperaturas elevadas de sinterização. As condições térmicas afetam o fator do diâmetro hidráulico devido à retração linear da membrana. A permeabilidade do soluto está diretamente relacionada com a abertura dos poros.

A Figura 7 ilustra o fluxo da membrana com uma área filtrante de 13,85  $\text{cm}^2$  quando submetida à filtração de 100 mL de EB. Guizard e Rios (1996) descrevem três estágios sucessivos de declínio no fluxo. No primeiro estágio, ocorre uma redução acentuada no fluxo devido à polarização reversível da concentração. O segundo estágio está relacionado com a diminuição devido à disposição convectiva de espécies químicas. O terceiro estágio envolve a consolidação da incrustação e deposição de partículas. O fluxo diminui rapidamente nos primeiros três minutos de filtração, indicando o Estágio 1, passando para o Estágio 2 dos três aos onze minutos, e alcançando o Estágio 3 a partir dos onze minutos, onde a diminuição é mais lenta, indicando a saturação dos poros da

**Tabela 3 – Caracterização do sistema de filtração (20°C e 0,66 bar, água destilada).**

Análise	Valor	Unidade
Permeabilidade hidráulica $L_p$	$11,3 \times 10^{-3} \pm 1,8 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$
Diâmetro hidráulico dos poros $D_p$	$2,29 \pm 0,19$	$\mu\text{m}$
Resistência total da membrana $R T$	$8,96 \times 10^0$	$\text{m}^{-1}$



**Figura 7 – Fluxo do efluente em função do tempo de filtração.**

membrana. A Figura 7 também fornece a taxa de filtração para este volume, que é de  $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , com uma alteração significativa no Estágio 3.

O *fouling* resulta na complexificação da operação, uma vez que requer interrupções nos procedimentos para a retrolavagem. A compreensão desse parâmetro é de extrema importância, pois permite ajustar os processos de limpeza das membranas e as condições operacionais, reduzindo os prejuízos e custos no sistema. Ao analisar os parâmetros físico-químicos da composição do efluente, fica evidente que a presença significativa de sólidos leva a uma rápida redução no fluxo da membrana. Dessa forma, a introdução de decantadores primários antes da membrana contribui para a diminuição dos compostos de maior tamanho coloidal e, conseqüentemente, para a redução da necessidade de interrupções para limpeza.

## CONCLUSÕES

A membrana desenvolvida se enquadrou na categoria de membranas de microfiltração, com um tamanho de poro entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . Após a sinterização a  $1.200^\circ\text{C}$ , a membrana exibiu características adequadas, incluindo uma porosidade aparente de 34,59%, um tamanho médio de diâmetro dos poros de 1,727  $\mu\text{m}$  e um  $D_p$  de 2,29  $\mu\text{m}$ . A mineralogia da membrana cerâmica é composta por fases semicristalinas e cristalinas, onde se destacam a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), além de cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), metacaulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) e mulita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Estes três últimos surgem como resultado das transformações decorrentes do processo de sinterização e do desenvolvimento da membrana.

Na caracterização do EB, foram observados teores elevados de sólidos, turbidez, cor e compostos fenólicos. As porcentagens de remoção permaneceram

acima de 80%, com exceção dos parâmetros de alcalinidade total (34,6%) e condutividade elétrica (22,6%). Essa discrepância se deve à capacidade limitada de retenção de íons específicos devido ao tamanho coloidal e molecular, como cátions dissolvidos e ânions, e também a alguns compostos, como silicatos e fosfatos. O aumento do pH foi relacionado à presença de óxidos alcalinos na composição da formulação base da membrana, tanto na CCA como no Caulim.

Um destaque deste estudo foi a notável retenção de compostos fenólicos, principalmente por meio do processo de adsorção. A CCA revelou-se um resíduo com potencial científico válido como adsorvente. Para a remoção eficaz de outros contaminantes, sugere-se a aplicação subsequente de outro processo de separação por membrana, como a nanofiltração.

Com base nesses resultados, conclui-se que a membrana de microfiltração desenvolvida demonstrou aplicabilidade satisfatória e eficiente no tratamento do efluente gerado no processamento de papel, dentro das condições de filtração estabelecidas, visando a realização de um pré-tratamento. Além disso, os resultados obtidos com a CCA indicam uma alternativa promissora para a valorização do resíduo e sua possível aplicação em outros efluentes industriais,

ampliando sua utilidade. Para otimizar a quantidade de efluente filtrado e reduzir a necessidade de paradas para limpeza, sugere-se a utilização dessa membrana após decantadores primários.

## CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Guimarães, E.A.C.M.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Validação, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição. Levandoski, W.M.K.: Curadoria de Dados, Escrita – Revisão e Edição. Pasquali, G.D.L.: Conceituação, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Escrita – Revisão e Edição. Korf, E.P.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição. Dervanoski, A.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.; SAMARA, A.; NANDI, B. K.; MANDAL, A. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 194, 107475, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107475>
- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; MASAD, A. Kinetics and Equilibrium Sorption Studies of 4-Nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue. *Environmental Geology*, v. 45, n. 8, p. 1109-1117, 2004. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-0969-4>
- AMARAL, K. J. *Uso de água em indústria de papel e celulose sob ótica da Gestão de Recursos Hídricos*. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC.: American Public Health Association, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 12766: Rochas para revestimento – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção*. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- BAPTISTA, M.B.; COELHO, M.L.P. *Fundamentos de Engenharia Hidráulica*. 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.
- BENDER, A.F.; SOUZA, J.B.; VIDAL, C.M.S. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluentes de indústria de celulose e papel. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 29, n. 2, p. 571-582, 2019. <https://doi.org/10.5902/1980509832503>
- BENDER, J.; SCHMIDT, C. Mass spectrometry of membrane protein complexes. *Biological Chemistry*, v. 400, n. 7, p. 1-17, 2019. <https://doi.org/10.1515/hsz-2018-0443>
- BOSE, S.; DAS, C. *Advanced Ceramic Membranes and Applications*. CRC Press, 2017.
- BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Diário Oficial da União*, Brasília, n. 92, 2011.
- CABRAL, B.M. *Tratamento de água branca de indústria de papel por microfiltração e ultrafiltração*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2016.
- CHOO-IN, S. The relationship between the total dissolved solids and the conductivity value of drinking water, surface water and wastewater. *In: INTERNATIONAL ACADEMIC RESEARCH CONFERENCE*. *Anais...* Amsterdam, 2019.
- CORREIA, J.A.C. *Estudo do pré-tratamento do bagaço de caju com peróxido de Hidrogênio alcalino para a produção de etanol*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- DIEL, J.L. *Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração*. 131f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- FERREIRA, M.V. S. *Análise das propriedades físicas de corpos cerâmicos incorporados em resíduos siderúrgicos*. Monografia (TCC) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.



- FRAGA, M.A. *Estudo do comportamento de catalisadores mássicos à base de alumínio, níquel e cobre na hidrogenação do monóxido de carbono*. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- FUNG, Y.E.; WANG, H. Investigation of reinforcement of porous alumina by nickel aluminate spinel for its use as ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 444, p. 252-258, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.025>
- FURLEY, T.H.; MELLO, F.A.; SIQUEIRA, J.B.L. Principais questões ambientais causadas pelos efluentes de fabricas de celulose da América Latina. *O Papel*, v. 79, n. 4, p. 70-77, 2018.
- GUIZARD, C.; RIOS, G. Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes. In: BURGGRAAF, A.J.; COT, L. (org.). *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Elsevier Science B.V., 1996. p. 569-618.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAQ, I.; KALAMDHAD, A.S.; PANDEY, A. Genotoxicity evaluation of paper industry wastewater prior and post-treatment with laccase producing *Pseudomonas putida* MTCC 7525. *Journal of Cleaner Production*, v. 342, p. 130981, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130981>
- HEYDARIPOUR, J.; GAZI, M.; OLADIPO, A.A.; GULCAN, H.O. Porous magnetic resin-g-chitosan beads for adsorptive removal of phenolic compounds. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 123, p. 1125-1131, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.168>
- HUBADILLAH, S.K.; OTHMAN, M.H.D.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A.F.; RAHMAN, M.A.; HARUN, Z.; JAAFAR, J.; NOMURA, M. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceramics International*, v. 44, n. 5, p. 4538-4560, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215>
- JULBE, A.; RAMSAY, J.D.F. Methods for the characterization of porous structure in membrane materials. *Membrane Science and Technology*, v. 4, p. 67-118, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80007-6](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80007-6)
- KUMAR, A.; SRIVASTAVA, N.K.; GERA, P. Removal of color from pulp and paper mill wastewater-methods and techniques-A review. *Journal of Environmental Management*, v. 298, 113527, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113527>
- LI, K. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Inglaterra: Wiley, 2007.
- MALIK, N.; BULASARA, V.K.; BASU, S. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. *Ceramics International*, v. 46, n. 5, p. 6889-6898, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.184>
- MANDEEP; LIU, H.; LUO, J.; SHUKLA, P. Effluents detoxification from pulp and paper industry using microbial engineering and advanced oxidation techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v. 398, 122998, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122998>
- MANIQUE, M.C.; FACCINI, C.S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E.V.; CARAMÃO, E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v. 92, n. 1, p. 56-61, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.024>
- NANDI, B.K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M.K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science*, v. 42, n. 1-2, p. 102-110, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>
- PRESTES, A.P.B. *Remoção de fenol de efluente de papel e celulose utilizando microfiltração seguido de foto-fenton*. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2018.
- RAMOS, M.D.N.; RANGEL, A.S.; AZEVEDO, K.S.; MELO, M.G.B.; OLIVEIRA, M.C.; WATANABE, C.M.U.; PEREIRA, F.F.; SILVA, C.M.; AGUIAR, A. Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 194, n. 9, p. 1-100, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10331-1>
- RAZA, W.; LEE, J.; RAZA, N.; LUI, Y.; KIM, K.-H.; YANG, J. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 71, p. 1-18, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>
- SHARMA, A.; ROMOTRA, A. Physico-chemical analysis of Paper Industry effluents in Jammu city. *International Journal of Scientific and Research Publications*, v. 4, n. 10, 2014.
- SOUZA, R.P.A. *Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil*. 140f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- SOUZA, R.P.A.; MOTTA, F.V.; CARVALHO, R.G.; ACCHAR, W.; HARIMA, E.; MARIBONDO, R.; PASKOCIMAS, C.A. Obtaining Ceramic Filter from Rice Husk and Kaolinitic Clay. *Materials Science Forum*, v. 802, p. 232-238, 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.232>
- SUN, X.; WANG, C.; LI, Y.; WANG, W.; WEI, L. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. *Desalination*, v. 355, p. 68-74, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.018>
- TRIPATHY, A.P.; DIXIT, P.K.; PANIGRAHI, A.K. Impact of effluent of Pulp & Paper industry on the flora of river basin at Jaykaypur, Odisha, India and its ecological implications. *Environmental Research*, v. 204, part A, 111769, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111769>
- YOU, P.Y.; KAMARUDIN, S.K.; MASDAR, M.S. Improved performance of sulfonated polyimide composite membranes with rice husk ash as a bio-filler for application in direct methanol fuel cells. *International Journal Of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 3, p. 1857-1866, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.166>
- ZOU, D.; FAN, W.; XU, J.; DRIOLI, E.; CHEN, X.; QIU, M.; FAN, Y. One-step engineering of low-cost kaolin/fly ash ceramic membranes for efficient separation of oil-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, v. 621, 118954, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118954>