

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS ERECHIM  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**ÉRISSA AMÁBILE CALLIARI MACHADO GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA CERÂMICA DE MICROFILTRAÇÃO E  
APLICAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA  
INDÚSTRIA DE PAPEL**

**ERECHIM**

**2021**

**ÉRISSA AMÁBILE CALLIARI MACHADO GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA CERÂMICA DE MICROFILTRAÇÃO E  
APLICAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA  
INDÚSTRIA DE PAPEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Dervanoski

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Korf Pavan

**ERECHIM**

**2021**

## **Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Guimarães, ÉriSSa AmáBile Calliari Machado  
Desenvolvimento de membrana cerâmica de  
microfiltração e aplicação como pré-tratamento de águas  
residuárias da indústria de papel / ÉriSSa AmáBile  
Calliari Machado Guimarães. -- 2021.  
42 f.:il.

Orientadora: Professora Doutora Adriana Dervanoski  
Co-orientador: Professor Doutor Eduardo Pavan Korf  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,  
Erechim, RS, 2021.

1. membrana cerâmica. 2. cinza. 3. filtração. 4.  
adsorção. 5. caulim. I. Dervanoski, Adriana, orient. II.  
Korf, Eduardo Pavan, co-orient. III. Universidade  
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

**ÉRISSA AMÁBILE CALLIARI MACHADO GUIMARÃES**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA CERÂMICA DE MICROFILTRAÇÃO E  
APLICAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA  
INDÚSTRIA DE PAPEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 08/10/2021.

**BANCA EXAMINADORA**



---

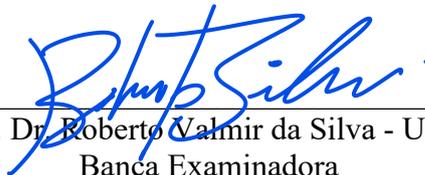
**Prof.ª Dr.ª Adriana Dervanoski**  
Orientadora



EDUARDO PAVAN KORF  
CPF nº 00341745081

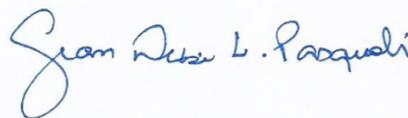
---

**Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf**  
Coorientador



---

**Prof. Dr. Roberto Valmir da Silva - UFFS**  
Banca Examinadora



---

**Prof.ª Dr.ª Gean Delise Leal Pasquali – UFFS**  
Banca Examinadora

Dedico este trabalho aos meus pais, Jorge e Denise, e o seu apoio para que isso se tornasse realidade; a minha irmã, Elisa, por compartilhar o amor à Engenharia e me ensinar que nenhum obstáculo é maior que um sonho.

“Se você focar nos obstáculos, irá esquecer dos seus sonhos e acabará desistindo deles; se você focar nos seus sonhos, irá ganhar resistência e coragem para enfrentar todos seus problemas”

Pablo Neruda

## RESUMO

O processamento de papel se caracteriza como uma das três maiores produtoras de águas residuárias, com a geração de efluentes perigosos. Visando minimizar os impactos nos corpos hídricos e enquadrar nos padrões exigidos por legislação, necessita-se soluções avançadas de tratamento. Neste trabalho foi desenvolvido uma membrana cerâmica de microfiltração com base de 60% da composição correspondente a resíduo de Cinza de Casca de Arroz (CCA) e 40% de Caulim, para aplicação como tratamento de efluente real da indústria de papel. A membrana foi obtida por compactação uniaxial a 27 MPa em prensa elétrica com posterior sinterização em mufla a 1200 °C por 1 hora. Os materiais da formulação base foram caracterizados por análise química. 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 à ácido e base. A permeabilidade hidráulica correspondeu a 11,3 x 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> MPa<sup>-1</sup>, com diâmetro hidráulico de poros de 2,29 µm. A caracterização do efluente bruto apresentou altos teores de DQO (1125,4 mg L<sup>-1</sup>), turbidez (1300 UNT) e cor (253,8 UC). O estudo de filtração indicou resultados satisfatórios de eficiência da membrana, com remoção de turbidez (99,3%), DQO (95,7%), Cor (83,0%), compostos fenólicos (82,1%) e sólidos (85,1 a 90%). A CCA desempenhou a função de agente formador de poros e adsorvente de compostos fenólicos.

Palavras-chave: membrana cerâmica; filtração; adsorção; cinza; caulim.

## ABSTRACT

Paper processing is characterized as one of the three largest producers of wastewater, with the generation of hazardous effluents. In order to minimize impacts on water resources and comply with the standards required by legislation are needed advanced treatment solutions. The present study developed a ceramic membrane for filtration based on rice husk ash and kaolinitic clay to treat a raw effluent of paper industries. The membrane was obtained by uniaxial compression (27MPa) with subsequent sintering at 1220°C for 1 hour. Base formulations materials were characterized by chemical analysis. The membrane presented apparent porosity of 34,6%, 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 x 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.MPa<sup>-1</sup>, and pore diameter to 2.29 μm. The characterization of the raw effluent showed high levels of COD (1125,4 mg L<sup>-1</sup>), turbidity (1300 UNT), and color (253,8 UC). The filtration study indicated good results of membrane efficiency due 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.

Keywords: ceramic membrane; filtration; adsorption; ash; kaolinitic.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>11</b>
2.1 MEMBRANA CERÂMICA .....	11
<b>2.1.1 Materiais da formulação base</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1.2 Desenvolvimento da membrana cerâmica</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1.3 Caracterização da membrana cerâmica</b> .....	<b>14</b>
2.2 SISTEMA DE FILTRAÇÃO .....	14
<b>2.2.1 Análises físico-químicas</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.2 Modelagem matemática do sistema de filtração</b> .....	<b>16</b>
2.2.2.1 <i>Filtração com água destilada</i> .....	16
2.2.2.2 <i>Filtração com efluente bruto</i> .....	17
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>19</b>
3.1 MEMBRANA CERÂMICA .....	19
<b>3.1.1 Caracterização dos materiais da formulação base</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1.2 Caracterização da membrana cerâmica</b> .....	<b>20</b>
3.2 SISTEMA DE FILTRAÇÃO .....	21
<b>3.2.1 Análise físico-químicas</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.2 Modelagem matemática</b> .....	<b>29</b>
3.2.2.1 <i>Filtração com água destilada</i> .....	29
3.2.2.2 <i>Filtração utilizando efluente bruto</i> .....	30
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de papel e celulose configura-se como uma das três maiores produtoras de águas residuárias, em conjunto com a indústria química e metalúrgica (GIROLETTI, 2017). A fabricação de papel se caracteriza como a sexta notória indústria poluente mundial, devido a geração de efluentes perigosos resultante do processo produtivo (KUMAR et al., 2007).

As águas residuárias contém substâncias inerentes ao processo produtivo. Caracterizam-se por altas concentrações de demanda química de oxigênio, sólido em suspensão, cor e demais compostos contaminantes (KOPINKE et al., 1995; ROA; YEBER; VENEGAS, 2012).

Em geral, os processos de tratamento de efluentes aplicados na indústria consistem em processos convencionais como os físico-químicos e biológicos. Visando a necessidade de remover os contaminantes e enquadrar nos padrões exigidos pela legislação, além de minimizar os impactos nos corpos hídricos receptores, soluções mais eficazes para a remoção de poluentes devem ser aplicadas. Dentre os quais a filtração por membranas apresenta-se como alternativa efetiva (TALENS-ALESSON; ANTHONY; BRYCE, 2006; SUN ET AL., 2015; HEYDARIPOUR et al., 2019).

Membranas são descritas como barreiras permeáveis e seletivas (LI, 2007) na presença de força motriz (BOSE; DAS, 2017) e são classificadas como operações unitárias industriais (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). As membranas cerâmicas apresentaram maior alvo para estudos e aplicações nos últimos anos comparado as técnicas convencionais poliméricas devido a maior estabilidade mecânica, térmica e química (FUNG; WANG, 2013). Dentre as vantagens também se nota a possibilidade de regeneração, alta durabilidade e alta resistência a abrasão (BOSE; DAS, 2017).

Em contrapartida, os custos do desenvolvimento destas membranas estão dentre as desvantagens da sua utilização. Assim, a inserção de materiais sustentáveis na formulação base apresenta-se como alternativa tecnológica e viável economicamente (RAZA et al., 2019).

Os principais sistemas de tratamento de efluentes nos quais apresentam boa eficiência de remoção de contaminantes aplicados à indústria do papel são sistemas em série de membranas (ZHANG et al., 2009). O estudo de Microfiltração (MF) se torna fundamental pois configurar-se como processo inicial de tratamentos sequenciais, retendo os principais compostos de maior tamanho molecular, preservando as membranas de Ultrafiltração (UF) e Nanofiltração (NF) subsequentes.

Membranas cerâmicas à base de cinzas volantes apresentam custos de produção significativamente menores quando comparados as membranas comerciais (FANG et al., 2011).

Estudos apontam o potencial da cinza da casca de arroz (CCA) em aplicações na matriz devido à alta concentração de sílica (YOU; KAMARUDIN; MASDAR, 2019) e a presença de meso e macroporos na estrutura da cinza (MANIQUE et al., 2012). Dentre as vantagens apresenta-se uma alternativa economicamente viável, devido ao montante disponível do resíduo, oriundo do processamento agrícola em larga escala mundialmente (YOU; KAMARUDIN; MASDAR, 2019).

Este trabalho visou desenvolver uma membrana cerâmica de microfiltração (MCM) pela incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz e aplicá-la como pré-tratamento de efluente da indústria de papel e celulose. A metodologia da MCM foi primeiramente elaborada por Souza (2011) e Souza et al. (2014), que avaliaram as melhores caracterizações físicas e químicas da formulação. Neste estudo a MCM foi desenvolvida e aplicada a um efluente de uma indústria do noroeste do Rio Grande do Sul, a fim de verificar a sua eficiência por meio dos parâmetros físico-químicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MEMBRANA CERÂMICA

#### 2.1.1 Materiais da formulação base

O método para a obtenção da membrana cerâmica de microfiltração foi adaptado do trabalho de Souza (2011) e Souza et al. (2014). Dentre as melhores condições de resistência e desempenho físico, apresenta-se a composição base de 60% Cinza de Casca de Arroz e 40% Caulim, sinterizadas a 1200°C. A descrição da utilização da cinza associada a argila refere-se pelas propriedades físico-químicas destas, ambas de tamanho de partículas reduzidos, com morfologia de cristais e elevada área superficial, permitindo a interação entre os materiais (MANIQUE et al., 2012; MURRAY, 1991).

O resíduo de CCA foi obtido de uma termoeletrica do interior do Rio Grande do Sul, no período de dezembro de 2021. A composição química da CCA apresenta variações nos teores e presença de determinados elementos orgânicos e inorgânicos, em função das condições de cultura e o tipo de arroz, fatores geográficos e climáticos, o processo de beneficiamento aplicado, além da amostragem e análise (HUSTON, 1972; NASCIMENTO et al., 2015). Frente a isto, necessita-se da caracterização das amostras para melhora da avaliação do desempenho, sendo realizado para este estudo as análises de difração de Raios X e fluorescência de Raios X.

O Caulim foi oriundo comercialmente da Empresa de Mineração Horri Ltda, localizada em Mogi das Cruzes, estado de São Paulo. Conforme Luz et al. (2008), o caulim caracteriza-se como uma rocha proveniente do beneficiamento, com principal constituinte a caulinita, com granulometria fina e argilosa, baixa condutividade térmica e elétrica e de fácil dispersão. A caulinita compõe-se como um silicato de alumínio hidratado, com altos teores de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ . Tem ampla aplicação como matéria prima nas indústrias de cerâmica e refratários, devido as propriedades de resistência à intempérie e abrasão quando calcinado. As informações disponibilizadas pela empresa constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização química em fluorescência de Raios X do Caulim.

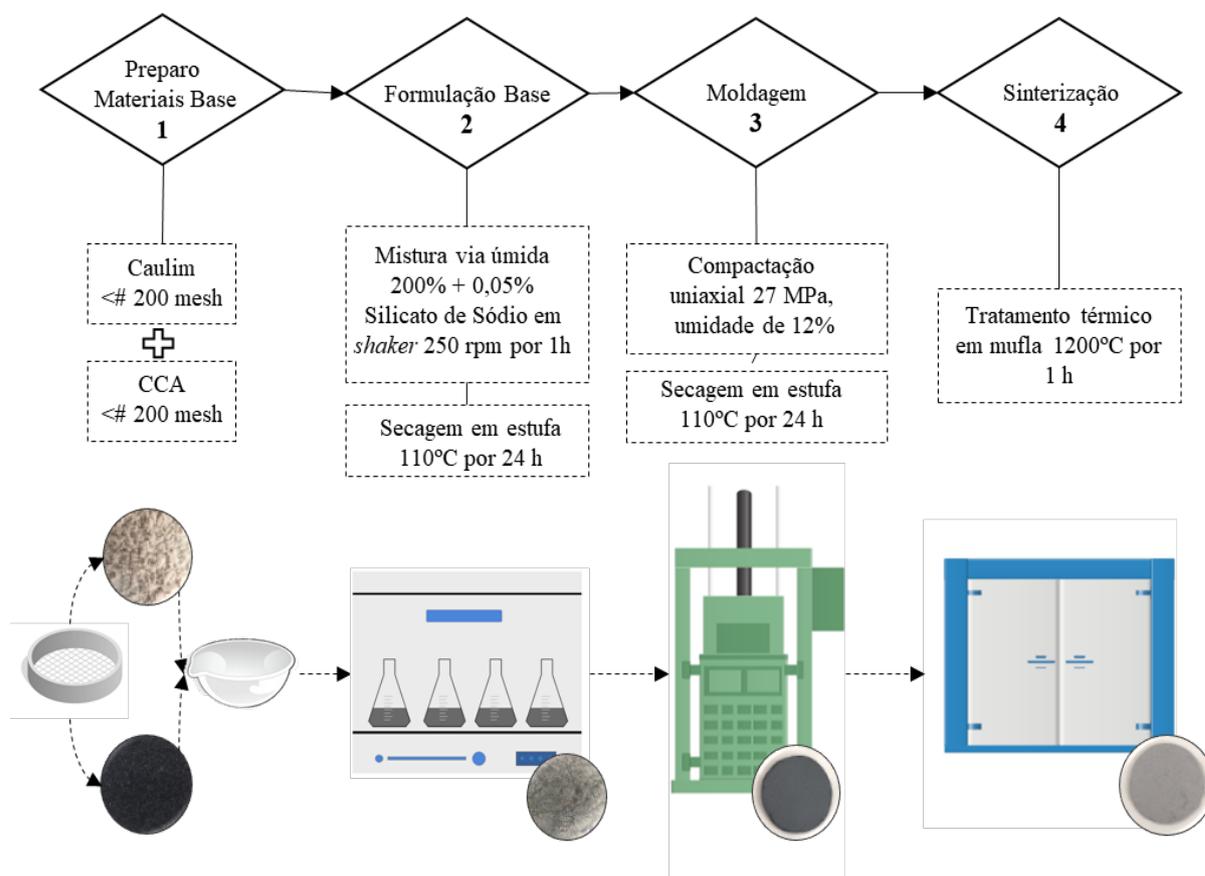
Teores (%)		Teores (%)		Teores (%)	
TiO <sub>2</sub>	0,05	Na <sub>2</sub> O	0,10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,00
CaO	0,05	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	SiO <sub>2</sub>	46,50
MgO	0,08	K <sub>2</sub> O	1,3	<b>Perda ao Fogo</b>	13,00

Fonte: Autores, adaptado de Empresa de Mineração Horri Ltda (2021)

### 2.1.2 Desenvolvimento da membrana cerâmica

A preparação da membrana cerâmica porosa ocorreu em quatro etapas: manipulação dos materiais base, preparação da pasta, moldagem e sinterização (Figura 1). Todas os procedimentos descritos a seguir foram realizados nos Laboratório de Solos, sala 3/101, e Laboratório de Efluentes, sala 3/111, no Prédio 3 dos laboratórios da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, campus Erechim.

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



Fonte: Autores (2021)

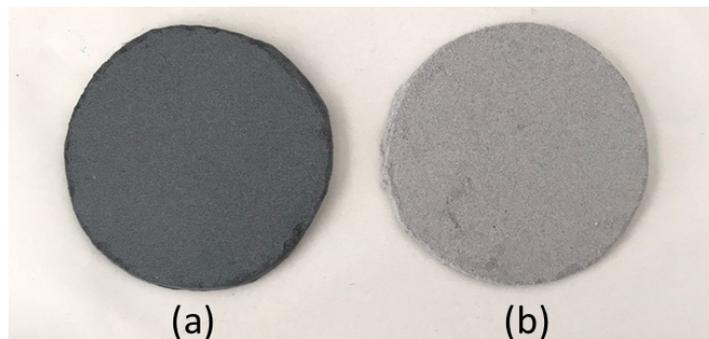
A primeira etapa do desenvolvimento da membrana cerâmica de microfiltração (Preparo Materiais Base) consistiu no peneiramento para separação de partículas de dimensões indesejadas. A CCA bruta foi submetida ao moinho de facas tipo Wiley e posteriormente peneirada manualmente em 200 *mesh*. O caulim foi peneirado a 200 *mesh* para uniformização granulométrica.

Na etapa 2 (Formulação Base), para obtenção da massa líquida, realizou-se testes preliminares da mistura em via úmida em duas velocidades de agitação, 180 e 250 rpm, por 60 minutos. Esta etapa objetivou a determinação da melhor condição para obtenção de uma pasta suscetível a passagem em 200 *mesh*, conforme estabelecido por Souza et al. (2014). O teor de umidade aplicado foi de 200% do total de massa seca, adicionado 0,05% de silicado de sódio como defloculante, para reduzir forças de atração entre partículas. A massa líquida obtida a 180 rpm apresentou aglomerados, enquanto a 250 rpm demonstrou consistência homogênea de forma a cumprir o critério estabelecido e sendo a escolhida para aplicação neste trabalho. A massa líquida peneirada foi seca em estufa a 110°C por 24 horas.

Na terceira etapa, foi adicionado 31,416 g da formulação base, seca e homogeneizada, em 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 em pressão de 27 MPa realizado em equipamento da marca ENGETOTUS. Após compactação, as membranas foram obtidas manualmente no formato circular de 5 cm<sup>2</sup> de área, Figura 2 (a). Após a etapa de molde, os corpos de prova foram secos em estufa à 110°C por 24 horas.

Posteriormente, a sinterização das amostras ocorreu a 1200°C por 1 hora em mufla, Figura 2 (b). Após resfriamento, foram destinados aos ensaios de caracterização e filtração.

Figura 2 – Membrana cerâmica (a) após moldagem e (b) após sinterização.



Fonte: Autores (2021)

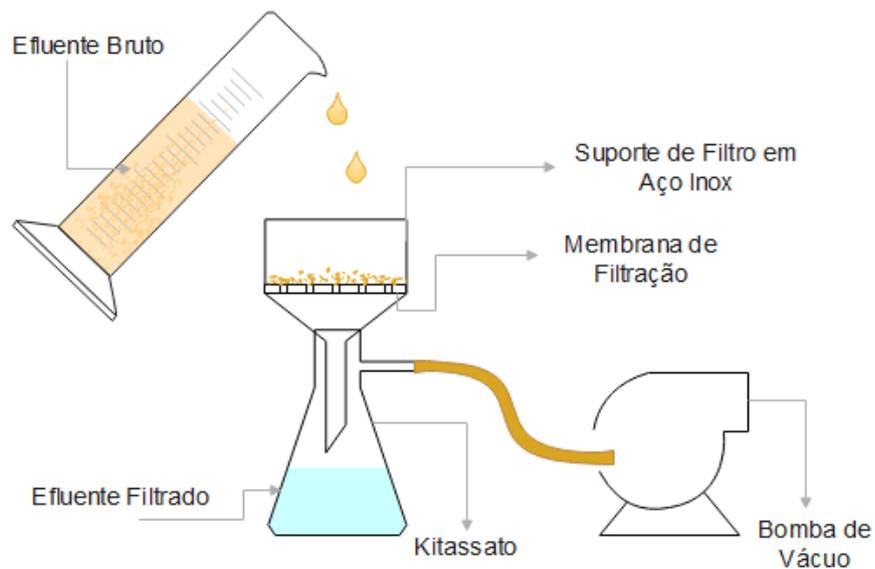
### 2.1.3 Caracterização da membrana cerâmica

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, massa específica aparente pela NBR 12766 (ABNT, 1992). Em relação as dimensões e a alteração de massa após sinterização, verifica-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,  $\text{pH} \cong 1,5$ ) e alcalinas (NaOH 0,1 M,  $\text{pH} \cong 13$ ) em temperatura ambiente, durante 7 dias (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2007).

## 2.2 SISTEMA DE FILTRAÇÃO

O experimento foi conduzido em fluxo descendente gravitacional com filtração perpendicular propulsada por bomba à vácuo acoplado ao Kitassato com Funil em Aço Inox contendo uma membrana cerâmica de aproximadamente 50 mm de diâmetro, Figura 3. As condições operacionais dos experimentos foram 20°C e 0,66 bar, definidas pela temperatura de coleta do efluente e pressão de operação da bomba a vácuo.

Figura 3 – Sistema de filtração aplicado no estudo.



Fonte: Autores (2021).

A fim de evitar contaminações de materiais indesejados ou alterações dos parâmetros estabelecidos, todos os equipamentos e reservatório foram previamente limpos com água destilada.

### 2.2.1 Análises físico-químicas

O efluente investigado neste estudo foi a água residuária bruta oriunda do processamento real de papel, cedido pela Claramax Indústria e Comércio de Papéis Ltda, localizado na cidade de Paulo Bento, região do Alto Uruguai, interior do Rio Grande do Sul. O efluente foi coletado na Calha Parshall, durante cinco dias, no período da manhã (07 a 11 de junho de 2021), com objetivo de se obter uma amostragem composta. A temperatura ambiente ficou em torno de  $12,6\text{ °C} \pm 0,8$  e sem precipitações significativas. A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros realizados junto da metodologia aplicada, realizados após coleta imediata do efluente.

Tabela 2 – Parâmetros analisados e metodologias aplicadas no estudo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Metodologia</b>
	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater *</i>
<b>Alcalinidade Total</b>	2320 B
<b>Compostos Fenólicos</b>	5530
<b>Condutividade Elétrica</b>	2510 B
<b>Cor</b>	2120
<b>Demanda Química de Oxigênio</b>	5520 B
<b>pH</b>	4500 - H <sup>+</sup> B
<b>Sólidos</b>	2540
<b>Turbidez</b>	2130

Fonte: Autores (2021). \* (APHA et al., 2005)

## 2.2.2 Modelagem matemática do sistema de filtração

### 2.2.2.1 Filtração com água destilada

A análise da eficiência do sistema de filtração é obtida através dos resultados dos parâmetros físico-químicos, analisados em dois pontos de amostragem: amostra do efluente bruto (EB) e amostra do efluente após filtração (EF), conforme apresentado na Equação (1). Os ensaios experimentais foram realizados em duplicata, utilizando-se de um limite de confiança de 95%.

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

Na operação unitária de separação por membranas filtrantes, é considerado 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 associado à permeação líquida, obtém-se o fluxo, Equação (2) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A determinação da permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ) da membrana foi determinada conforme a Lei de Darcy, Equação (3) (GUIZARD; RIOS, 1996), através de testes experimentais utilizando água destilada.

$$J = L_p \times \Delta P \quad \text{Equação (2)}$$

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

em que: ( $J$ ) é o fluxo volumétrico [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]; ( $L_p$ ) é a permeabilidade hidráulica da membrana [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ ]; e ( $\Delta P$ ) é a pressão [MPa].

O fluxo volumétrico também pode ser descrito, conforme Persson et al. (1995), em função da resistência da membrana porosa a um determinado fluido, Equação (4). A resistência total ( $R_T$ ), em  $\text{m}^{-1}$ , de acordo com Henriques (2017), consiste na somatória da resistência intrínseca da membrana, a resistência pela colmatação de caráter irreversível, e a resistência pelo fenômeno de polarização de concentração, e pode ser definida pelo Equação (5).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad \text{Equação (4)}$$

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J} \quad \text{Equação (5)}$$

em que: (J) é o fluxo volumétrico [ $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]; ( $\Delta P$ ) é a pressão [MPa]; ( $\mu$ ) é a viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s]; ( $R_T$ ) é a resistência total [ $\text{m}^{-1}$ ].

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, Equação (6) e Equação (7). Conforme Julbe e Ramsay (1996), o diâmetro hidráulico dos poros descreve-se como um método dinâmico para obtenção da caracterização estrutural dos poros ativos.

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2}{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$D_p = 2 \cdot \left( \frac{8 \cdot \mu \cdot \tau \cdot \Delta x \cdot L_p}{\varepsilon} \right)^{0,5} \quad \text{(Equação 7)}$$

em que: (J) é o fluxo volumétrico [ $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]; ( $\Delta P$ ) é a pressão [MPa]; ( $\varepsilon$ ) é a porosidade da membrana; ( $r_p$ ) é o raio hidráulico dos poros [m]; ( $\mu$ ) é a viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s]; ( $\tau$ ) é o fator de tortuosidade dos poros, sendo considerado a hipótese de poros cilíndricos, com tortuosidade igual a 1; ( $\Delta x$ ) é a espessura da membrana em metros. A viscosidade dinâmica da água a 20 °C pode ser aproximada por  $1,01 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}^{-1}$  (BAPTISTA; COELHO, 2010).

#### 2.2.2.2 Filtração com efluente bruto

Nas características da membrana está o decréscimo do fluxo ao longo do tempo, denominada colmatação ou *fouling* (KUMAR; SRIVASTAVA; GERA, 2021). Este fenômeno é oriundo da incrustação, ou seja, deposição de material sobre a superfície da membrana, e polarização de concentração devido a hidrodinâmica da composição do fluido (GUIZARD;

RIOS, 1996), dependente também de características da superfície, como diâmetro dos poros, porosidade e espessura da membrana (TSUTYIA, 2001).

Além da constituição química do efluente, a temperatura no momento de filtração também influencia diretamente no fluxo, devido alterações na viscosidade dinâmica do fluido de alimentação (WANG, LI, 2008; DIEL, 2010). De igual modo, o pH e a força iônica também afetam as interações entre solução e membrana.

Assim, o estudo do fluxo permeado, de acordo com a Lei de Darcy, foi obtido pela análise da influência da filtração com efluente bruto na colmatação da membrana ao longo do tempo, sendo avaliados três ciclos, a cada 25 mL (25, 50 e 75 mL) em operação de pressão constante à 0,66 bar e 20°C, sendo aplicada nos experimentos a mesma temperatura de coleta do efluente na Calha Parshall.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MEMBRANA CERÂMICA

##### 3.1.1 Caracterização dos materiais da formulação base

A CCA apresenta classificação de resíduo Classe II-A, resíduo não perigoso e não inerte, conforme NBR 10004 (ABNT, 2004). Na Tabela 3 é apresentado sua caracterização química realizada em espectrômetro de fluorescência de Raios X para amostra prensada, com calibração SDT-1 (*Standardless*) da marca Malvern Panalvtical, modelo Zatiun, com valores normalizados a 100%. A Perda ao Fogo foi realizada a 1020°C por 2 horas.

Tabela 3 – Caracterização química da Cinza de Casca de Arroz.

	Teores (%)		Teores (%)		Teores (%)		Teores (%)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,01	<b>Br</b>	<0,01	<b>Cl</b>	0,09	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,61
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<0,01	<b>SrO</b>	<0,01	<b>SO<sub>3</sub></b>	0,22	<b>CaO</b>	0,88
<b>NiO</b>	<0,01	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,02	<b>MgO</b>	0,33	<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,87
<b>CuO</b>	<0,01	<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,02	<b>MnO</b>	0,36	<b>SiO<sub>2</sub></b>	87,6
<b>ZnO</b>	<0,01	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,09	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,48	<b>Perda ao Fogo</b>	6,41

Fonte: Autores (2021)

Os principais elementos presentes na CCA analisada foram dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O). Demais óxidos foram encontrados em quantidades menos significativas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

O Anexo 1 apresenta a análise de difração de Raios X, pelo método do pó, verificando-se maior atividade do pico cristalino a  $2\theta = 22^\circ$ . Através da interpretação do Anexo 2 identificou-se presença das fases cristalinas de SiO<sub>2</sub> em Cristobalita, na fase amorfa e Quartzo, obtidas pela comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - *International Centre for Diffraction Data* e ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*. A sílica caracteriza-se como um material polimorfo, usualmente encontrada nas formas cristalinas quartzo, tridmita e cristobalita (Gomes, Furtado, Souza, 2018). A Cristobalita apresenta como uma forma da sílica estável a altas temperaturas, com baixo coeficiente de expansão térmico,

baixa densidade, alto ponto de fusão e baixa condutividade térmica, apresentando diferenças no sistema estrutural cúbico comparado ao quartzo (HARIMA, 1997; GOMES, FURTADO, SOUZA, 2018). A presença de óxidos como CaO e Na<sub>2</sub>O colaboram com a estabilidade da fase da Critobalita (SOUZA, 2011).

O teor de sílica está de acordo com a faixa apresentada na literatura nas caracterizações da CCA, de 82 a 96 % (NAKANISHI et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2015; ADNAN et al., 2021; DELLA et al., 2001), sendo aproximado ao valor apresentado por Souza et al. (2014) de 89,22 %.

Em relação ao Caulim, a análise da composição química da amostra apresenta alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>) de 46,50%, além de óxidos, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com pH neutro (7). O teor de dióxido de sílica está próximo do encontrado na literatura, por Barros, Barbosa e Rodrigues (2015) de 50,25 % e Souza et al. (2014) de 53,41 %. Analisa-se também que comparativo a estes autores há um maior teor de óxidos presentes na amostra aplicada neste estudo, relativo a K<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.2 Caracterização da membrana cerâmica

Os resultados obtidos da caracterização física da membrana cerâmica encontram-se na Tabela 4. Em associação a caracterização química, pode-se perceber que a membrana apresentou estabilidade frente a meio ácido e básico, sem alterações de cor e envelhecimento.

Tabela 4 – Caracterização física da membrana cerâmica

Análise	Valor	Unidade
<b>Dimensão espessura</b>	2,71	mm
<b>Dimensão área superficial efetiva</b>	13,85	cm <sup>2</sup>
<b>Perda ao fogo</b>	9,28 ± 0,34	%
<b>Retração linear de diâmetro</b>	1,70 ± 0,78	%
<b>Retração linear de espessura</b>	2,50 ± 0,62	%
<b>Densidade</b>	1,30 ± 0,06	g cm <sup>-3</sup>
<b>Porosidade Aparente</b>	34,59 ± 1,54	%
<b>Absorção de Água</b>	31,50 ± 2,22	%
<b>Massa específica aparente</b>	1,10 ± 0,03	g cm <sup>-3</sup>

Fonte: Autores (2021)

Através da Tabela 4, pode-se observar que após sinterização as dimensões médias da membrana desenvolvida ficaram em 2,71 mm de espessura e 13,85 cm<sup>2</sup> de área superficial efetiva para filtração. As alterações nas características físicas, em relação à antes e depois da sinterização, indicaram a perda ao fogo de  $9,28 \pm 0,34$  %, com equivalência do percentual de perda de massa da fração orgânica residual na amostra após aquecimento (1200°C). As retrações das dimensões após queima foram baixas, indicando estabilidade dos materiais frente a altas temperaturas, com retração linear de diâmetro de  $1,70 \pm 0,78$  % e retração linear de espessura de  $2,50 \pm 0,62$  %.

Ainda de acordo com a Tabela 4, a densidade do corpo de prova foi de  $1,30 \pm 0,06$  g cm<sup>-3</sup>, estabelecida pela relação entre massa e volume, e varia em função da sinterização. Altas temperaturas reduzem as substâncias voláteis e a massa final, e conseqüentemente aumentando a porosidade interna do material e alterando o volume. O volume aparente de poros, expressa 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 sinterização, e ficou em  $31,50 \pm 2,22$  %. A relação entre a massa seca das substâncias que compõe a membrana e o respectivo volume relativo aos poros permeáveis expressa a massa específica aparente, que resultou em  $1,10 \pm 0,03$  g cm<sup>-3</sup>.

Souza (2011) obteve valores de absorção de água (para sinterização a 1200°C) na faixa de 35 a 67 % e porosidade aparente de 36 a 60 %, descrevendo que menores valores para estes parâmetros indicam maior resistência mecânica dos corpos de prova. Ferreira (2019) apresentou valores de densidade de 1,57 a 1,62 g cm<sup>-3</sup>, porosidade aparente de 28,83 a 29,81% e massa específica aparente de 1,65 a 1,70 g cm<sup>-3</sup> para membranas obtidas de serragem de madeira e caulim a 1200°C. As variações nos valores obtidos dependem dos materiais e suas propriedades porogênicas frente a compactação e a sinterização.

## 3.2 SISTEMA DE FILTRAÇÃO

### 3.2.1 Análise físico-químicas

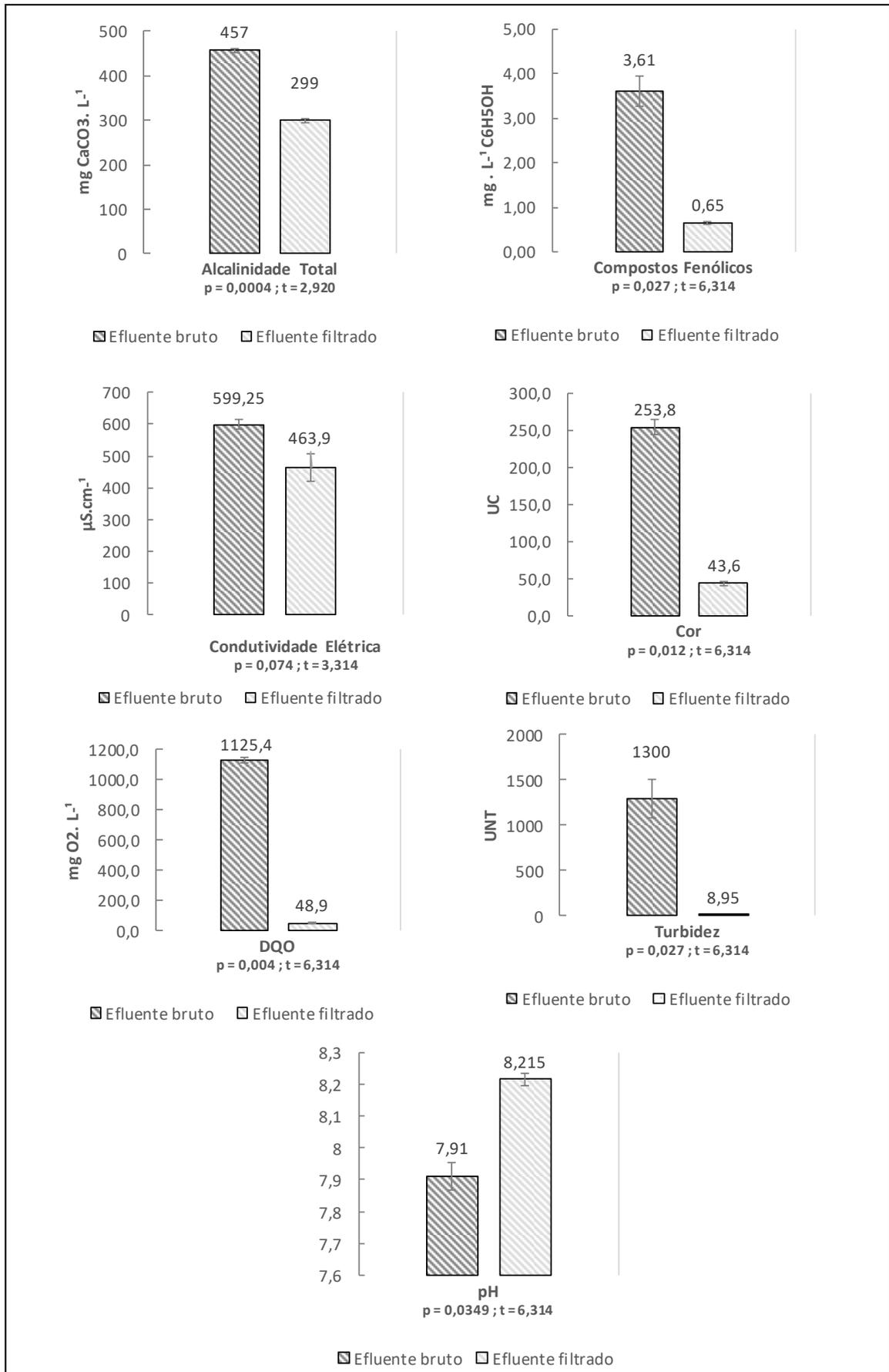
O desempenho da membrana cerâmica de microfiltração desenvolvida foi avaliado considerando a eficiência de remoção dos contaminantes presentes. Os resultados obtidos para caracterização do efluente bruto e pós-filtração encontram-se na Tabela 5 e Figura 4 e 5.

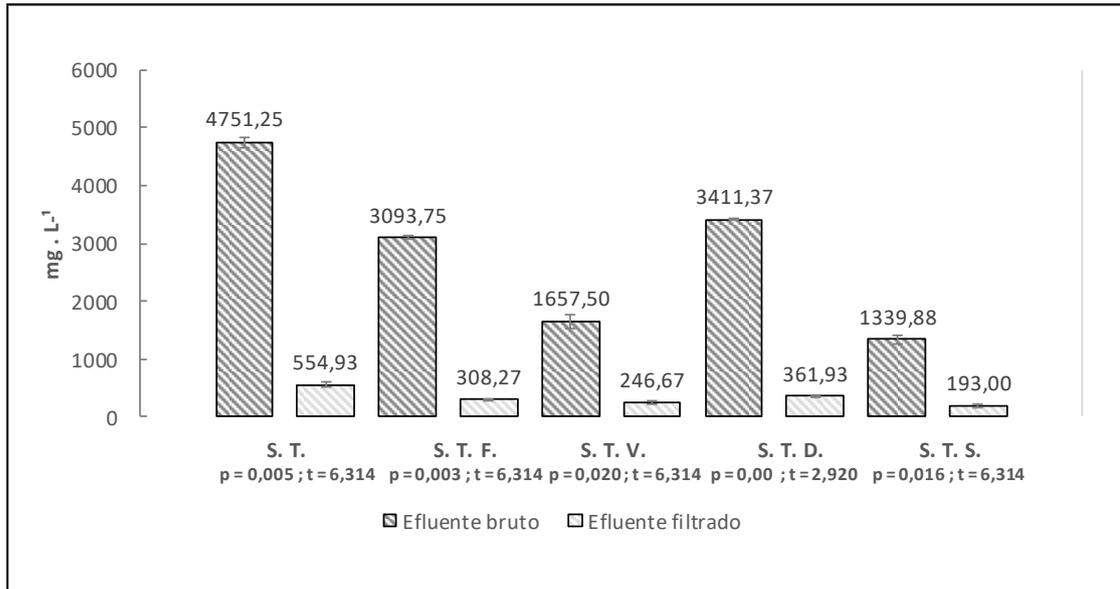
Tabela 5 – Caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente bruto e efluente filtrado na membrana de microfiltração.

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente Bruto</b>	<b>Efluente Filtrado</b>	<b>Unidade</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>Alcalinidade Total</b>	457 ± 0,2	299 ± 0,2	mg CaCO <sub>3</sub> . L <sup>-1</sup>	34,6
<b>Compostos Fenólicos</b>	3,61 ± 0,35	0,65 ± 0,03	mg.L <sup>-1</sup>	82,1
<b>Condutividade elétrica</b>	599,3 ± 16,5	463,9 ± 42,0	µS.cm <sup>-1</sup>	22,6
<b>Cor</b>	253,8 ± 10,7	43,6 ± 2,7	UC	83,0
<b>DQO</b>	1125,4 ± 17,19	48,9 ± 2,46	mg O <sub>2</sub> . L <sup>-1</sup>	95,7
<b>pH</b>	7,91 ± 0,04	8,22 ± 0,02	-	-
<b>Sólidos Totais Dissolvidos (S.T.D.)</b>	3411,4 ± 10,8	361,9 ± 6,5	mg.L <sup>-1</sup>	89,4
<b>Sólidos Totais Suspensos (S.T.S.)</b>	1393,5 ± 75,8	193,0 ± 29,7	mg.L <sup>-1</sup>	85,6
<b>Sólidos Totais (S.T.)</b>	4751,3 ± 86,6	554,9 ± 36,2	mg.L <sup>-1</sup>	88,3
<b>Sólidos Totais Fixos (S.T.F.)</b>	3093,8 ± 30,1	308,3 ± 7,2	mg.L <sup>-1</sup>	90,0
<b>Sólidos Sedimentáveis</b>	180	-	mL.L <sup>-1</sup>	100
<b>Sólidos Totais Voláteis (S.T.V.)</b>	1657,5 ± 116,7	246,7 ± 43,4	mg.L <sup>-1</sup>	85,1
<b>Turbidez</b>	1300 ± 212	8,95 ± 0,91	UNT	99,3

Fonte: Autores (2021)

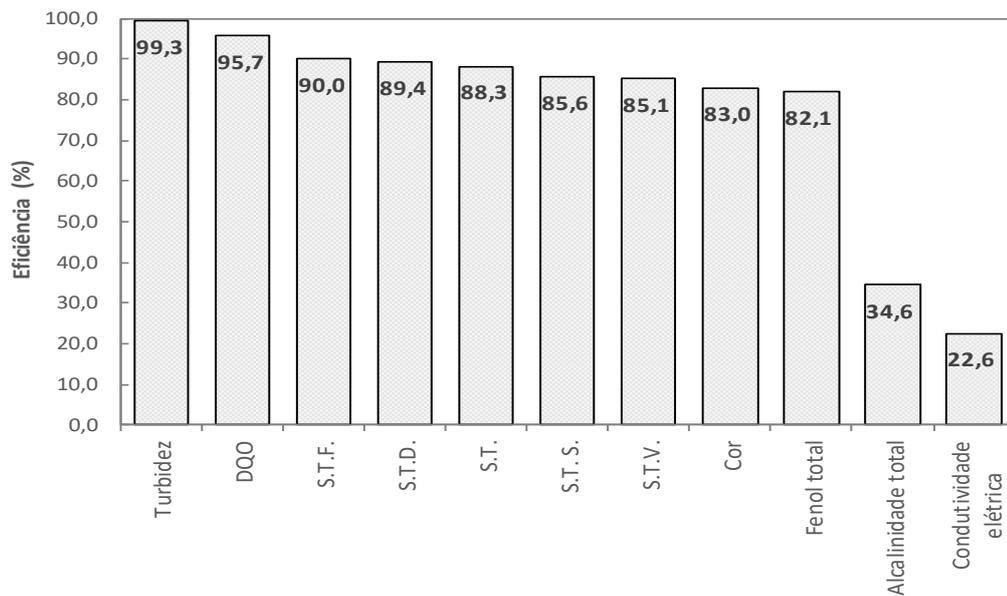
Figura 4 – Resultados das caracterizações do efluente bruto e efluente filtrado.





Fonte: Autores (2021)

Figura 5 – Resumo das porcentagens da eficiência de remoção dos parâmetros avaliados.



Fonte: Autores (2021)

Dentre os contaminantes que atribuem coloração, os compostos fenólicos apresentam intensidade amarelada (AL-ASHEH; BANAT; MASAD, 2003). Os clorofenóis, estão presentes no efluente bruto provenientes do processo de branqueamento (ALMEIDA, 2002) e são descritos como substâncias químicas orgânicas oriundas de uma molécula de fenol com substituição de um ou mais átomos de hidrogênio por cloro (CARMO, 2000).

De acordo com a Figura 5, o resultado de remoção de 82,1% do fenol total indica a ocorrência de dois processos: a retenção pela forte ligação de alguns compostos fenólicos com a matéria orgânica (ALONSO et al., 1998) e a adsorção pelos matriz da CCA. A adsorção destes componentes ocorre pela energia de ligação química (ligações covalentes) entre moléculas, átomos ou íons e ocorre em locais específicos da superfície de um material adsorvente (FRAGA, 1996). Estes compostos caracterizam-se por baixa massa molar, não removidos individualmente pelo processo físico de separação de membranas de microfiltração, que retem partículas maiores que 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , como partículas coloidais, como orgânicos e microrganismos (RÄDER, 2003; KANG; KIM; LEE, 2003). Este resultado encontrado para remoção de fenol pelos processos de retenção associada e de adsorção foi satisfatório.

Entretanto, mesmo com a considerável retenção deste composto do efluente, os valores obtidos no permeado encontram-se acima do permitido, de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011 sobre condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011), em que o valor máximo permitido de lançamento para fenóis totais é de 0,5  $\text{mg L}^{-1}$ . Caso o interesse for remover significativamente compostos fenólicos, deve-se aplicar na sequência do processo uma membrana de NF, descrita pela capacidade de retenção de compostos orgânicos solúveis, com eficiência acima de 90% (MELLO; PETRUS; HUBINGER, 2010). A CCA também apresenta potencial de adsorção de outros tóxicos, usualmente presentes em águas residuárias, como íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  de efluentes (FOLETTO ET AL., 2005; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA; 2006; PRIYA et al., 2022). Este fator amplia a aplicação do uso desta membrana cerâmica em diferentes efluentes.

Outro indicativo de toxicidade em efluentes que é muito considerado é a DQO. Níveis elevados de DQO indicam toxicidade da água residuária e a presença de substâncias orgânicas biologicamente resistentes (SUGASINI; RAJAGOPAL, 2015). Conforme a Tabela 5, o valor de DQO obtido na caracterização do efluente bruto de  $1125,4 \pm 17,19 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , encontra-se dentro da faixa encontrada na literatura, de aproximadamente 320 a 4080  $\text{mg L}^{-1}$  (AMARAL, 2008; KESALKAR; KHEDIKAR; SUDAME, 2012; BHATNAGAR, 2015; CABRAL, 2016; TRIPATHY et al., 2022).

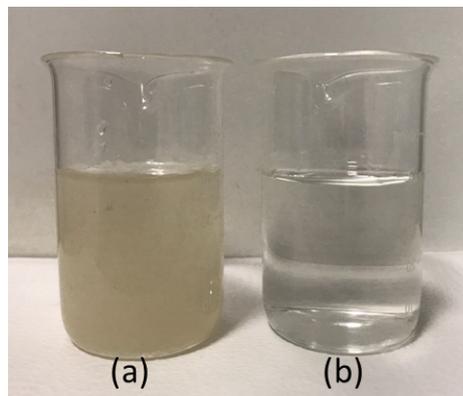
Na indústria de papel, os teores de matéria orgânica são predominantemente descritos pelos materiais correlatos a sua composição química, como polissacarídeos e ligninas, principais contaminantes e transmissores de cor deste efluente (KUMAR; SRIVASTAVA; GERA, 2021). Descrita como um dos principais componentes da parede celular de lenhosas, a lignina é um polifenol constituído de fenil-propanas, com estrutura de um polímero amorfo que confere rigidez ao conjunto de fibras da celulose, e por consequência, apresenta alta resistência

no meio biótico a degradação (CORREIA, 2013). A celulose, também constituinte do tecido vegetal, é um composto macromolecular orgânico de cadeia longa (MARTINEZ, 1996). Através da Figura 4 observa-se uma remoção de 95,7% nos valores da DQO, um valor significativo de retenção destas partículas. Amaral et al. (2013) estudou a remoção de fibras do efluente de branqueamento de polpa celulósica, apresentando resultado de 99% de retenção, com melhores condições em pH neutro.

Com relação a turbidez, a membrana de microfiltração apresenta-se como uma tecnologia muito efetiva, com valores de remoção usualmente acima de 90 % (DACANAL; BEAL, 2010; SAKURAI et al., 2016). A turbidez é baseada na intensidade de luz através da amostra comparadas a uma referência padrão nas mesmas condições, que varia de acordo com a presença de sólidos em suspensão. A interferência da passagem de luz no fluido é devido a presença de partículas inorgânicas, como areia, argila, e partículas orgânicas e bactérias. Conforme a Tabela 5, o efluente bruto apresentou turbidez de 1300 UNT, valor elevado comparado a literatura, que apresenta valores de 7 a 300 UNT (BENDER; SOUZA. VIDAL, 2019; SHARMA; ROMORA, 2014; SAKURAI et al., 2016). Ainda através da Tabela 5, verifica-se uma eficiência de remoção na turbidez de 99,3% obtida após o ensaio de microfiltração do efluente real. Esse resultado também pode ser visualizado na Figura 4 que apresenta a turbidez inicial e final após o ensaio de microfiltração.

De acordo Tabela 5, observa-se que a caracterização do efluente bruto apresentou média de teor de cor de 253,8 UC, considerado baixo quando comparado com o teor de cor apresentado na literatura que apresenta uma faixa de 228 a 948 UC (BHATNAGAR, 2015; CABRAL, 2016; BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019). A Figura 6 demonstra a intensidade da cor presente na amostra bruta e a alteração após filtração.

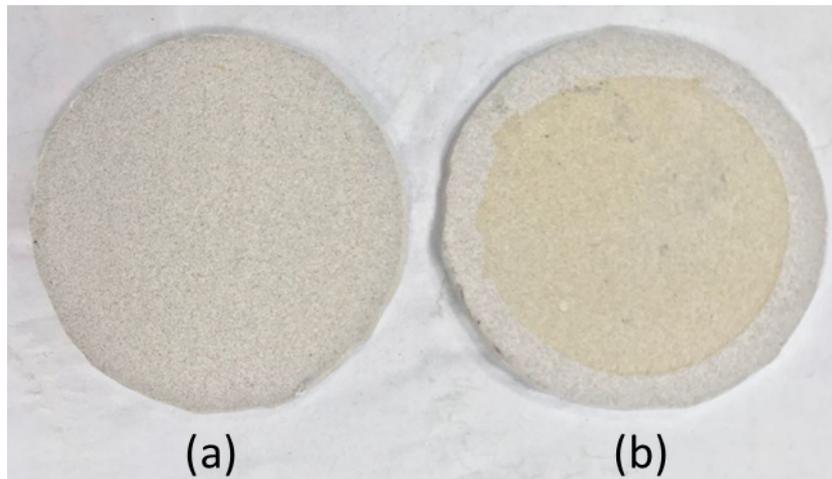
Figura 6 – Efluente bruto (a) e filtrado em membrana de microfiltração (b).



Fonte: Autores (2021)

Este parâmetro relaciona-se a presença de materiais em suspensão e compostos orgânicos solúveis coloidais, como substâncias que atribuem cor. Está dentre as características com maior notoriedade nas águas residuárias, devido à influência no processo fotossintético, e por conseguinte na capacidade de autopurificação do corpo hídrico. A Figura 7 apresenta a membrana cerâmica antes da filtração (a) e seca após a filtração (b), evidenciando a retenção de partículas de cor no sistema.

Figura 7 – Membrana cerâmica antes da filtração (a) e após filtração (b)



Fonte: Autores (2021)

Quanto aos resultados da presença de sólidos, a concentração encontrada para os sólidos totais (S.T.) foi de  $4751,25 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo atribuída pela somatória de sólidos suspensos e dissolvidos. Este valor está acima do encontrado em literatura, de  $2382$  a  $3500 \text{ mg.L}^{-1}$  (VIDAL et al., 2018; TILHA et al., 2019). Os materiais em suspensão são a menor fração presente no efluente deste estudo, correspondendo a  $1393,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (28,20% dos S.T.) e constituem-se de partículas, pigmentos e fibras. A maior representatividade equivale aos sólidos dissolvidos de  $3411,4 \text{ mg.L}^{-1}$  (71,80% dos S.T.), composto por sais, minerais e outros elementos provenientes do processo de branqueamento do papel (MANDEEP; LOU; SHUKLA, 2019). Devido ao tamanho representativo das partículas, o índice de remoção apresenta-se alto de 88,3%, conforme Tabela 5. Entretanto, os sólidos caracterizam-se como um dos fatores que mais influenciam no processo de *fouling*, em que altos teores propiciam a saturação dos poros e incrustação da membrana.

A condutividade elétrica é um importante parâmetro a ser avaliado quando se deseja analisar as alterações na qualidade do efluente. A condutividade elétrica é gerada pelas partículas dissolvidas, em especial os íons metálicos com carga residual não nula e pelos elétrons livres, indicando presença de sais dissolvidos e materiais inorgânicos (RUFATO, 2018). Através da Figura 4, observa-se que não há redução significativa de condutividade elétrica no efluente microfiltrado, apresentando um percentual de remoção de apenas 22,6%. Este fator é atribuído a natureza dos cátions dissolvidos e ânions, os quais não são retidos pela membrana de microfiltração, sendo verificadas oscilações nas medidas, uma vez que há variação da mobilidade das espécies iônicas em associação com outros fatores interferentes, como temperatura (CHOO-IN, 2019).

O potencial hidrogeniônico (pH) indica a intensidade de acidez ( $\text{pH} < 7,0$ ), neutralidade ( $\text{pH} = 7,0$ ) ou alcalinidade ( $\text{pH} > 7,0$ ) de uma amostra líquida. Efluentes derivados desse setor industrial apresentam natureza alcalina em virtude da presença de químicos do processamento de polpação, como soda cáustica (SHARMA; RAMOTRA, 2014; PACHECO; SOARES, 2014). Na literatura os valores de pH usualmente encontrados para este tipo de efluente correspondem a faixa de 6,8 a 8,3, mantendo-se aproximado de 7,5 (KESALKAR, KHEDIKAR; SUDAME, 2012; SHARMA; ROMOTRA, 2014; BHATNAGAR, 2015; BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019; TRIPATHY et al., 2022). Neste caso, o pH inicial do efluente real era de  $7,91 \pm 0,04$  e após microfiltração aumentou para  $8,22 \pm 0,02$ . A cinza de casca de arroz usualmente é utilizada como corretivo de acidez do solo (ISLABÃO et al., 2014) devido à presença de teores de óxido alcalinos, como  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  (ISLABÃO, 2013; NAKANISHI et al., 2014), observados na caracterização química. Do mesmo modo, o caulim também apresenta altos teores de óxidos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (BARROS; BARBOSA; RODRIGUES, 2019). Apesar do leve aumento no pH do efluente tratado, o valor está dentro limite estabelecido (pH 5 a 9) pela Resolução CONAMA nº 430/2011.

A alcalinidade relativamente alta favorece o efeito tampão, evitando mudanças bruscas de pH. Os componentes da alcalinidade total em efluentes usualmente indicam a presença de silicatos e fosfatos. A caracterização do efluente bruto mostra-se dentro da faixa encontrada na literatura, 915 a 4831  $\text{mg L}^{-1}$  (AMARAL, 2008). A eficiência de remoção de 34,6 % indica que estes elementos e complexos não são retidos em ampla escala pela membrana de microfiltração, apenas quando associados a outras moléculas, como orgânicas e sólidos coloidais.

### 3.2.2 Modelagem matemática

#### 3.2.2.1 Filtração com água destilada

Conforme a Tabela 6, a permeabilidade hidráulica encontrada foi de  $11,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ , resultado relacionado as características da estrutura da membrana, como porosidade de 0,3459 e diâmetro hidráulico de 2,29  $\mu\text{m}$ . Agarwal et al. (2020) obteve aumento do fluxo com o aumento das temperaturas de sinterização, de  $14,7 \times 10^{-3}$  à  $16,72 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$  para sinterizações de 750°C a 900°C, com diâmetros de 2,26 a 2,82  $\mu\text{m}$  (AGARWAL et al., 2020). O resultado obtido neste estudo é baixo comparado ao da literatura pelo fator do diâmetro hidráulico ser menor, verificando que a presença de poros menores restringe a permeabilidade do soluto.

Tabela 6 – Caracterizações do sistema de filtração realizado a 20°C e 0,66 bar utilizando água destilada

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

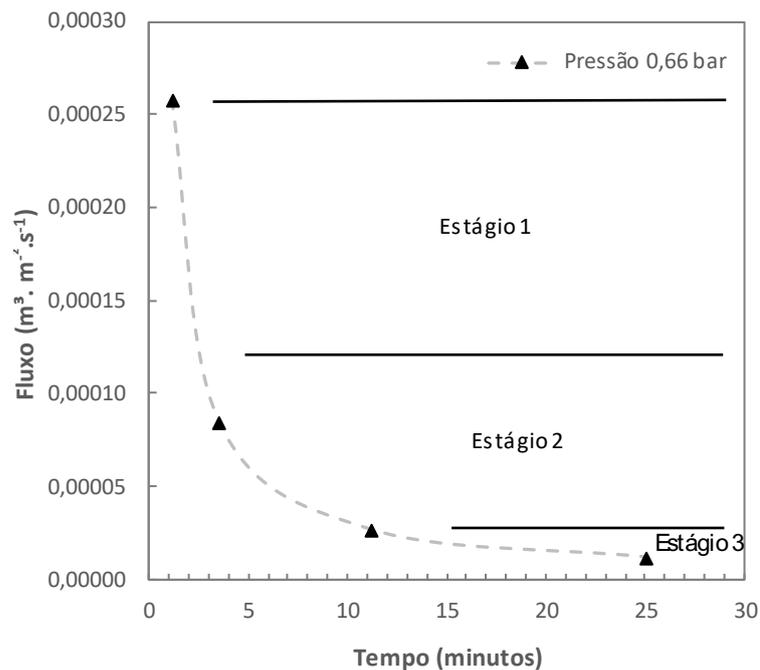
Fonte: Autores (2021)

Agarwal et al. (2020) estudou a variação da composição de uma membrana a base de caulim e cinza volante de carvão e as temperaturas de sinterização, obtendo a diminuição da porosidade com o aumento da proporção de cinzas, com porosidade de 30 a 41 %. O encolhimento da estrutura final da membrana ocorreu de 1,63 a 6,33 %, para temperaturas de 750 a 900°C, respectivamente. De acordo com Agarwal et al. (2020), este aumento relaciona-se com a formação de compostos e a ligação das partículas no interior da estrutura da membrana. Do mesmo modo, observou o aumento da permeabilidade hidráulica com aumento da temperatura de sinterização (900 °C e 0,63 bar).

### 3.2.2.2 Filtração utilizando efluente bruto

A Figura 8 apresenta o fluxo da membrana de 13,85 cm<sup>2</sup> de área filtrante quando submetido a filtração de efluente bruto, amostrado em 0 mL, 25 mL, 50 mL e 75 mL. Guizard e Rios (1996) consideram três estágios sucessivos no declínio do fluxo. No primeiro estágio há a redução acentuada de fluxo ocasionada pela polarização reversível da concentração. O segundo estágio se relaciona ao declínio pela disposição convectiva de espécies químicas. No terceiro estágio ocorre a consolidação da incrustação e deposição das partículas. Observa-se que o fluxo cai rapidamente nos primeiros três minutos de filtração, indicando o Estágio 1. Evidencia-se o Estágio 2 dos três aos onze minutos, com decréscimo do fluxo reduzido. O Estágio 3, a partir dos onze minutos, nota-se a diminuição lenta com indicação da saturação dos poros da membrana.

Figura 8 – Fluxo do efluente em função do tempo de filtração.



Fonte: Autores (2021)

O *fouling* implica na complexidade de operação, devido à necessidade de paradas nos procedimentos para retrolavagem. O conhecimento deste parâmetro evidencia-se com grande singularidade, de forma a ajustar os processos de limpeza das membranas e as condições de operação, minimizando os danos e custos no sistema. Analisando aos parâmetros físico-químicos da composição do efluente, a presença significativa de sólidos reflete na rápida

diminuição do fluxo da membrana. Sendo assim, a implementação de decantadores primários anteriores à membrana colabora a redução dos compostos de maior tamanho coloidal, e conseqüentemente, na quantidade de paradas de limpeza.

## 4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido uma membrana cerâmica de microfiltração à base do resíduo de Cinza de Casca de Arroz (CCA) e Caulim com objetivo de aplicá-la no tratamento de um efluente bruto da indústria de papel. A caracterização da membrana desenvolvida apresentou diâmetro hidráulico dos poros de 2,29  $\mu\text{m}$ , enquadrando-se na classificação de membrana de microfiltração (1 a 10  $\mu\text{m}$ ), com porosidade aparente de 34,59 %. As características após a sinterização a 1200°C ficaram dentro das apresentadas por outras literaturas, sendo a perda ao fogo de 9,3 %, densidade 1,30  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e retração linear de 1,7 a 2,5 %. A permeabilidade hidráulica do sistema equivaleu a  $11,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ .

A caracterização do efluente bruto apresentou altos teores de sólidos, turbidez, cor e compostos fenólicos. As porcentagens de remoção se mantiveram acima de 80%, com exceção para os parâmetros alcalinidade total e condutividade elétrica. Este desvio se deve a capacidade limitada de retenção de íons específicos pelo tamanho coloidal e molecular, como cátions dissolvidos e ânions, e alguns compostos, como silicatos e fosfatos. O aumento do pH relacionou-se a presença de óxidos alcalinos na composição da formulação base da membrana, tanto na CCA como no Caulim, dentro dos critérios de despejo de efluente conforme CONAMA nº 430/2011.

Destaca-se neste estudo a retenção significativa de compostos fenólicos, associados principalmente pelo processo de adsorção. A CCA possui potencial válido cientificamente como adsorvente, também cumprindo esta função quando aplicado na formulação base da membrana cerâmica de filtração. Destaca-se que o CCA também pode reter outros elementos, como íons metálicos.

Baseado nestes resultados, verifica-se a aplicação satisfatória e eficiente desta membrana de filtração para o efluente do processamento de papel, dentro das condições de filtração estabelecidas. Além disto, os resultados do desempenho da CCA indicam a aplicação para outros efluentes industriais, ampliando a escala de funcionalidade.

Sugere-se para estudos posteriores a análise de retenção microbiológica, no qual a membrana de microfiltração também é seletiva. Do mesmo modo, ensaios de limpeza química e física devem ser realizados, pois caracterizam-se como parte elementar do funcionamento e aplicação real das membranas na indústria, validando a permeabilidade hidráulica e o fluxo transmembrana.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- \_\_\_\_\_. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12766**: Rochas para revestimento - Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- ADNAN, Z. S. et al. Review paper: performance of rice husk ash as a material for partial cement replacement in concrete. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], p. 1-7, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.400>.
- AGARWAL, A. et al. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.L.], v. 194, p. 107475, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.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**, [s.l.], v. 45, n. 8, p. 1109-1117, 1 jun. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-004-0969-4>.
- ALMEIDA, K. M. de. **Tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002
- ALONSO, M. C. et al. Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure Chemical ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 823, n. 1-2, p. 231-239, 1998.
- 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.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, Dc: Amer Public Health Assn, 2005. ISBN: 9780875532875.
- BAPTISTA, M. B.; COELHO, M. L. P. **Fundamentos de Engenharia Hidráulica**. 3 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.
- BARROS, T. R. B.; BARBOSA, T. S. B.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento térmico e ácido do caulim visando o aumento do teor de sílica. **In: IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências - CONAPESC**, Campina Grande, 2019.

- BENDER, A. F.; SOUZA, J. B. de; VIDAL, C. M. de 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>
- BHATNAGAR, A. Assessment of physico-chemical characteristics of paper industry effluents. **Rasayan Journal**, v. 8, n.1, p. 113-145, 2015.
- BOSE, S.; DAS, C.. **Advanced Ceramic Membranes and Applications**. [s.i]: Crc Press, 2017. 269 p. ASIN B074JCN7QR.
- 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.
- CARMO, D. de F. **Avaliação da presença de clorofenóis no reservatório de Salto Grande, situado na região de Americana, Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado) – Ciências da Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- CHOO-IN, S. The relationship between the total dissolved solids and the conductivity value of drinking water, surface water and wastewater. **International Academic Research Conference in Amsterdam**. Amsterdam, 2019.
- CONAMA, **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 - CONAMA.”; publicada no Diário Oficial da União nº 92 em 16/05/2011; Brasília,DF.
- CORREIA, J. A. da 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.
- DACANAL, M.; BEAL, L. L., Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 11-18, mar. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522010000100002>.
- DELLA, V. P. et al. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 788-792, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600013>.
- DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**. 131 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduaçã em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- FANG, J.; QIN, G.; WEI, W.; ZHAO, X.. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 80, n. 3, p. 585-591, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.014>.

- FERREIRA, M. V. da S. **Análise das propriedades físicas de corpos cerâmicos incorporados em resíduos siderúrgico**. Monografia (TCC) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 6, p. 1055-1060, dez. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000600021>.
- 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**, [s.l.], v. 444, p. 252-258, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.025>.
- GIROLETTI, C. L. **Processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- GOMES, L.S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas particularidades. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 10, n. 4, p. 1-22, 2018.
- GUIZARD, C.; RIOS, G. Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes. In: **FUNDAMENTALS of Inorganic Membrane Science and Technology**. [S.I.]: Elsevier Science B.V., 1996. Cap. 12. p. 569-618.
- HABERT, A. C.; BORGES, C, P.; NOBREGA, R.. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p. (ISBN 85-7650-085-X).
- HARIMA, E. **Estabilização da fase  $\beta$  e obtenção da fase  $\alpha$  da Cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada**. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- HENRIQUES, J. D. de O. Avaliação da separação de microalgas *Acutodesmus obliquus* a partir de membranas cerâmicas incorporadas com agentes porogênicos. Dissertação de mestrado: Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017
- HEYDARIPOUR, J. et al. Porous magnetic resin-g-chitosan beads for adsorptive removal of phenolic compounds. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 123, p. 1125-1131, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.168>
- HOSTON, D. F. **Rice Hulls**. Rice Chemistry and technology, American Association of Cereal Chemists, p. 301-340, MN, 1972.

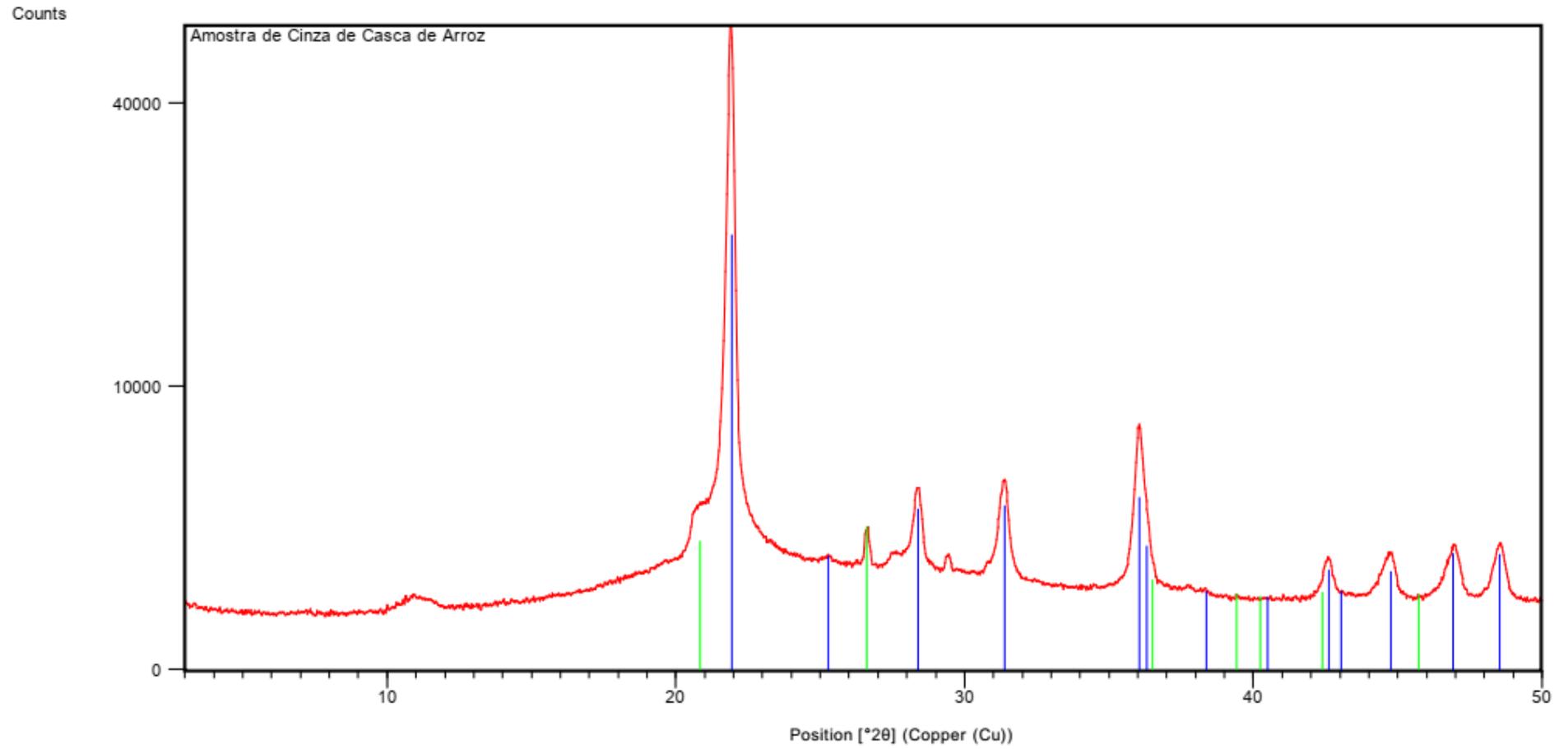
- ISLABÃO, G. O. **Uso da cinza de casca de arroz como corretivo e condicionador do solo.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.
- ISLABÃO, G. O. et al. Rice husk ash as corrective of soil acidity. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 38, n. 3, p. 934-941, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832014000300025>.
- JULBE, A.; RAMSAY, J. D. F.. Methods for the characterisation of porous structure in membrane materials. In: **FUNDAMENTALS of Inorganic Membrane Science and Technology**. [S.I.]: Elsevier Science B.V., 1996. Cap. 4. p. 67-118.
- KANG, J. S.; KIM, K. Y.; LEE, Y. M.. Preparation of PVP immobilized microporous chlorinated polyvinyl chloride membranes on fabric and their hydraulic permeation behavior. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 214, n. 2, p. 311-321, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(02\)00597-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00597-5).
- KESALKAR, V. P.; KHEDIKAR, I. P., SUDAME, A. M. Physico-chemical characteristics of wastewater from Paper Industry. **International Journal of Engineering Research and Applications**. [S.I.], v. 2, p 137 – 143, 2012.
- KOPINKE, F.; POERSCHMANN, J.; STOTTMEISTER, U. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 4, p. 941-950, 1995. <http://dx.doi.org/10.1021/es00004a014>
- KUMAR, A. et al. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 147, n. 1-2, p. 155-166, 17 ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.062>.
- 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**, [S.L.], v. 298, p. 113527, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113527>.
- LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. England: Wiley, 2007.
- LUZ, A.B. et al. Argila – Caulim. **In: Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: Luz, A.B.; Lins, F.A.F., 2008. Cap. 12, p. 255-294.
- MANDEEP; L. H.; LUO, J.; SHUKLA, P.. Effluents detoxification from pulp and paper industry using microbial engineering and advanced oxidation techniques. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 398, p. 122998, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122998>.
- MANIQUE, M. C. et al. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, [s.l.], v. 92, n. 1, p. 56-61, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.024>.

- MARTINEZ, C. M. F.. Obtenção e caracterização de materiais absorventes através da carboximetilação de polpa etanol/água de medulla de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlo, 1996.
- MELLO, B. C. B. de S.; PETRUS, J. C. C.; HUBINGER, M. D.. Desempenho do processo de concentração de extratos de própolis por nanofiltração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 166-172, mar. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0101-20612010000100025>.
- MURRAY, Haydn H.. Overview — clay mineral applications. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 5, n. 5-6, p. 379-395, mar. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90014-z](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(91)90014-z).
- NAKANISHI, E. Y. et al. Thermal and chemical treatments for removal of alkali oxides of elephant grass ashes. **Química Nova**, [S.L.], v. 37, n. 5, p. 766-769, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140123>.
- NANDI, B.K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M.K.. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 42, n. 1-2, p. 102-110, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2007.12.001>.
- NASCIMENTO, G. C. et al. Caracterização fisio-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina – Brasil. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**, Santa Maria, v. 37, n.4, p. 634-640, 2015. <http://dx.doi.org/10.5902/2179460X1526>
- NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola**. 2. ed., rev., atual. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 2011. 565 p.
- PACHECO, S. M. V.; SOARES, C. H. L.. Immobilization and characterization of laccase and its use in the biodegradation of paper mill effluent. **Química Nova**, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 209-214, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140036>.
- PERSSON, K. M.; GEKAS, V.; TRÄGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 155-162, 1995.
- PRIYA, A.K. et al. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup>& Zn<sup>2+</sup>) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: kinetic and thermodynamic approach. **Chemosphere**, [S.L.], v. 286, p. 131796, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131796>.
- RÄDER, A. S. **Estudo teórico-experimental do processo de micrificação de partículas de sílica em suspensão aquosa**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- RAZA, W. et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 71, p. 1-18, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>.

- ROA, O.; YEBER, M.; VENEGAS, W.. Genotoxicity and toxicity evaluations of ECF cellulose bleaching effluents using the *Allium cepa* L. Test. **Brazilian Journal Of Biology**, [S.L.], v. 72, n. 3, p. 471-477, ago. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1519-69842012000300009>.
- RUFATO, E. D. **Estudo do processo de eletrocoagulação para o tratamento de afluentes de abatedouros de aves**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Bioprodutos Agroindustriais, universidade Federal do Paraná, Pelotina, 2018.
- SAKURAI, K. S. I. *et al.* Pós-tratamento de efluente de indústria de papel e celulose empregando membranas de microfiltração e ultrafiltração combinadas com o processo foto-fenton. **Scientia Forestalis**, [S.L.], v. 44, n. 112, p. 937-945, 21 dez. 2016. Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF). <http://dx.doi.org/10.18671/scifor.v44n112.15>.
- SHARMA, A.; ROMOTRA, A. Physico-chemical analysis of Paper Industry effluents in Jammu city. **International Journal of Sciecntific and Research Publications**, v. 4, n. 10, 2014.
- SOUZA, R.P.A. et al. Obtaining Ceramic Filter from Rice Husk and Kaolinitic Clay. **Materials Science Forum**, [S.L.], v. 802, p. 232-238, dez. 2014. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.802.232>.
- SOUZA, R. P. de A.. **Obtenção de filtro cerâmico a partir da diatomita e casca de arroz carbonizada visando tratamento de efluente têxtil**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M.. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 134, n. 1-3, p. 257-267, 30 jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052>.
- SUGASINI, A.; RAJAGOPAL, K. Characterizatio of physicochemical parameter and heavy metal analysis of tannery efluente. **International jornal of Current Microbiology and Applied Sciences**, [S.I.], v. 4, n. 9, p. 349-359, 2015.
- SUN, X. et al. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. **Desalination**, [S.L.], v. 355, p. 68-74, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.018>.
- TALENS-ALESSON, F. I.; ANTHONY, S.; BRYCE, M.. Removal of phenol by adsorptive micellar flocculation: multi-stage separation and integration of wastes for pollution minimisation. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 276, n. 1-3, p. 8-14, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.003>.
- TILHA, K. K. et al. Análises de eficiência de uma estação de tratamento de efluentes de celulose de papel no município de Caçador SC. **Ignis**, v. 8, n.1, p. 2-12, 2019.

- TRIPATHY, A.P. et al. Impact of effluent of Pulp & Paper industry on the flora of river basin at Jaykaypur, Odisha, India and its ecological implications. **Environmental Research**, [S.L.], v. 204, p. 111769, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2021.111769>.
- TSUTIYA, M. T. **Redução do custo de energia elétrica em sistemas de abastecimento de água**. São Paulo: ABES, p. 185, 2001.
- TUHKANEN, T.; MERTA, E. The characterization of dissolved organic matter in Pulp and paper mill effluente streams and the effect of treatment on the quantity and quality of organic matter. **Celso Foelkel**, 2005.
- WANG, H.; LI, G. (ed.). Membrane Biophysics. **Springer Nature Singapore Pte Ltd.**, [S.L.], p. 1-145, 2018. Springer Singapore. <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-10-6823-2>.
- 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**, [s.l.], v. 44, n. 3, p. 1857-1866, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.166>.
- ZHANG, Yuzhong et al. The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process. **Desalination**, [S.L.], v. 236, n. 1-3, p. 349-356, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.086>.

ANEXO 1 - Análise de difração de Raios X (DRX) da cinza de casca de arroz.



## ANEXO 2 - Análise de difração de Raios X (DRX) da cinza de casca de arroz.

