

APLICAÇÃO DE PROCESSOS HÍBRIDOS: MEMBRANAS/BIOLÓGICOS NA INDÚSTRIA DE POLPA E PAPEL

Liane E. C. Lage*, Andréa G. Araújo, Renata M. H. Borges
Geraldo L. Sant'Anna Jr. e Ronaldo Nobrega
PEQ/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro
*email: LIANE@PEQ.COPPE.UFRJ.BR

INTRODUÇÃO

A tecnologia de processos de separação por membranas se baseia no princípio de que os componentes de uma mistura líquida ou gasosa, de acordo com suas características moleculares, passam seletivamente através de uma membrana, orgânica ou inorgânica, sob determinadas condições operacionais. Um esquema geral destes processos é ilustrado na Figura 1.

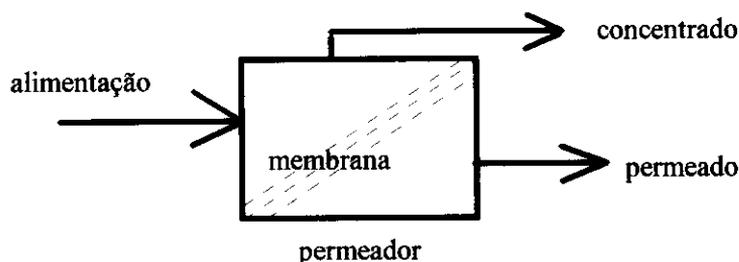


Figura 1- Representação esquemática de um processo de separação por membranas.

Diversos fatores contribuíram para o avanço científico e tecnológico dos processos com membranas, ocorrido nos últimos 30 anos. Dentre eles pode-se citar o menor consumo energético em comparação com os processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional devido ao fato dos sistemas com membranas serem mais compactos e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade. Estes processos também têm-se tornado atrativos para o tratamento de rejeitos. Em particular, para o tratamento das águas residuárias da indústria de polpa e papel, que apresentam um potencial poluidor bastante elevado. A presença de compostos de alta toxicidade, nesses efluentes, principalmente organoclorados, tem sido motivo de preocupação e estudo, não só em países desenvolvidos como também no Brasil (1,2).

A indústria tem realizado esforços para implantar sistemas de tratamento, bem como para reduzir o consumo de água, através da reutilização de correntes e mudanças importantes no próprio processo de fabricação. Entretanto, os tratamentos convencionais nem sempre são capazes de produzir um efluente que atenda as exigências ambientais de lançamento. Efluentes com altos teores de compostos recalcitrantes, como é o caso daqueles gerados pelas indústrias de polpa e papel, demandam tratamentos específicos, que combinam diversas técnicas, de modo a minimizar o impacto ambiental do seu lançamento nos cursos receptores.

Recentemente, o desenvolvimento de processos híbridos, combinando processos com membranas e processos biológicos, tem se mostrado promissor no tratamento de efluentes. Os compostos clorados derivados da lignina, de alto peso molecular e de difícil degradação, que estão presentes nos efluentes das indústrias de papel e celulose, poderiam ter sua remoção assegurada num sistema de tratamento híbrido biológico/membranas.

Neste trabalho é discutida a viabilidade de separar e incrementar a degradação de compostos recalcitrantes, de alto peso molecular, presentes em efluentes da indústria de polpa e papel, via ultrafiltração ou nanofiltração, acopladas com processos biológicos aeróbios ou anaeróbios. São também apresentados alguns resultados preliminares de um estudo em andamento, no Programa de

Engenharia Química da COPPE/UFRJ, sobre a aplicação de processos híbridos para o tratamento do efluente de branqueamento de polpa e papel, proveniente do estágio de extração alcalina.

2 -MEMBRANAS NA INDÚSTRIA DE POLPA E PAPEL: ASPECTOS GERAIS

O efluente proveniente do branqueamento de polpa é o principal responsável pelos efeitos ambientais deletérios causados pela indústria de polpa e papel, principalmente, devido à presença de compostos organoclorados de alta toxicidade. O branqueamento convencional de uma polpa química envolve o uso de cloro e/ou dióxido de cloro no primeiro estágio (Estágio de cloração ou Estágio C) e extração com soda cáustica, com ou sem oxigênio no segundo estágio (Extração alcalina ou estágio E). A oxidação por cloro e dióxido de cloro e a incorporação do cloro na estrutura molecular da lignina residual da polpa gera uma série de compostos orgânicos clorados, de diferentes pesos moleculares. A distribuição dos compostos formados nos licores de cloração e extração alcalina, obtida via separação por ultrafiltração, pode ser observada na Figura 2.

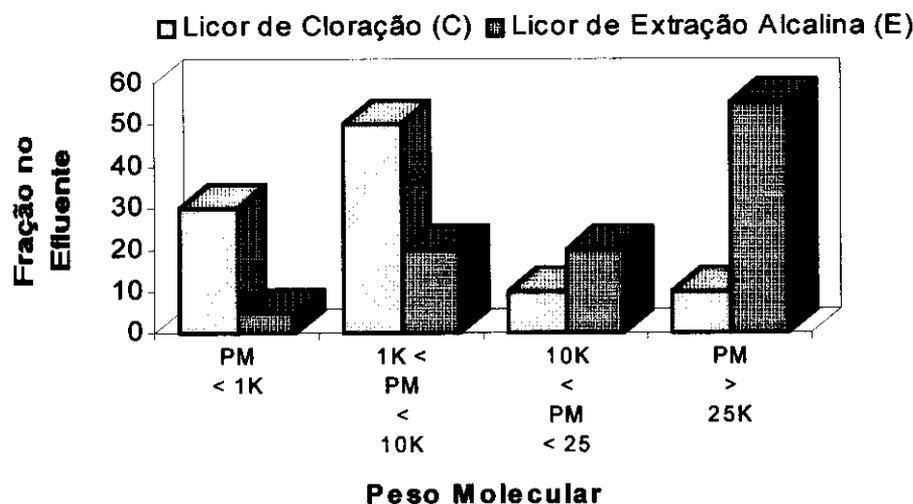


Figura 2 - Distribuição de peso molecular nos efluentes de cloração - C e extração alcalina - E (adaptado da referência 3)

Além da elevada carga orgânica um dos principais problemas do lançamento dos efluentes das indústrias de celulose branqueada é a sua coloração, a qual está normalmente na faixa de 150 a 200 Kg Pt/ton. de polpa. Conforme ilustrado na Figura 2 o efluente do estágio de extração alcalina (E) concentra as frações de maior massa molecular, sendo responsável por 60 a 90% da cor. Os componentes cromóforos são principalmente fragmentos poliméricos de lignina oxidados contendo cloro.

Entre os diversos tipos de processos de separação por membranas (4) os de maior potencial para aplicação na indústria de polpa e papel são os de ultrafiltração e nanofiltração, que utilizam a diferença de pressão como força motriz e separam compostos de alto e médio peso molecular, respectivamente, normalmente presentes nas correntes de processo ou efluentes dessas indústrias. A recuperação de sub-produtos (lignina), a concentração dos licores gerados e o tratamento de efluentes finais do processo, se constituem em aplicações importantes dos processos com membranas na indústria de polpa e papel.

Apesar do potencial de aplicação dos processos com membranas, anteriormente comentado, alguns problemas técnicos ainda devem ser superados. A membrana propriamente dita deve ser resistente à deposição e adsorção de compostos na sua superfície, fenômeno denominado "fouling",

à temperatura, ao pH e à ação de solventes. A presença de compostos, tais como sulfatos e cloro pode ser prejudicial ao processo devido a incrustações ou reações específicas com a membrana. Zadorecki (5) investigou diferentes tipos de membranas de ultrafiltração e osmose inversa (polissulfona, fluoreto de polivinila, poliácridonitrila, etc) para o tratamento de efluente de branqueamento obtendo os melhores resultados de redução simultânea de DQO, cor e aromáticos com membranas de ultrafiltração de polissulfona. Ainda estudando o tratamento de efluentes do branqueamento, Bindoff e colaboradores (6) investigaram o uso de membranas de nanofiltração carregadas negativamente visando a redução da adsorção (fouling). Obtiveram rejeições de compostos de alto peso molecular na faixa de 86 a 94% e redução de 95% da cor. Para aumentar a eficiência do processo foi feito um pré-tratamento do efluente com microfiltração.

Nystrom e Lindstrom (7) verificaram que o pH é um parâmetro de importância na ultrafiltração de cloroligninas, sendo o pH ≈ 10 o valor ótimo para a sua remoção, também utilizando membranas de polissulfona.

Além da especificidade da membrana, a geometria do módulo é um fator limitante para a ultrafiltração, devido ao fenômeno da polarização de concentração. A polarização é um fenômeno que ocorre devido ao aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, em função da passagem seletiva do soluto através da membrana, tendo como consequência uma redução do fluxo de permeado e da seletividade da membrana. Para minimizar a sua influência as condições hidrodinâmicas devem ser otimizadas. Neste sentido, Afonso e Pinho (8) investigaram a influência do número de Reynolds, utilizando membranas de polissulfona sulfonada com diferentes cortes (PM de 10.000, 20.000 e 40.000).

Apesar dos problemas operacionais mencionados o potencial de utilização da tecnologia de membranas na indústria de polpa e papel é extremamente alto, podendo ser usada não só para a recuperação de alguns produtos utilizados no processo de polpamento bem como para o tratamento do efluente gerado, minimizando o seu impacto ambiental.

Algumas aplicações comerciais dos processos de separação por membrana na indústria de polpa e papel

Pode-se destacar cinco grandes setores da indústria de polpa e papel onde o tratamento via processos com membranas já é viável:

- recuperação de lignina sulfonada do processo sulfito,
- recuperação de lignina alcalina no processo sulfato,
- concentração de licor sulfito esgotado,
- tratamento de efluentes do estágio de branqueamento,
- tratamento da água branca gerada na fabricação de papel.

O emprego de processos de separação com membranas na indústria de polpa e papel teve início em 1971, quando a DDS (De Danske Sukkerfabikker - Dinamarca) desenvolveu o primeiro processo de recuperação de lignina do processo sulfito para a sua utilização como ligante, aditivos e vanilina (9). Em 1973, foi instalada a sua primeira planta de ultrafiltração, substituindo o processo convencional de precipitação com excesso de cal. Empregando apenas o processo de ultrafiltração é possível obter um produto (lignina sulfonada) com 80% de pureza. Em algumas plantas a ultrafiltração é combinada com a diafiltração (adição de água na alimentação) obtendo-se um concentrado com 25% de sólidos totais, com lignina sulfonada de 95% de pureza.

No processo de polpamento Kraft (sulfato) a composição típica do licor negro produzido contém aproximadamente 41% de lignina alcalina (10). O processo de ultrafiltração é utilizado não só para a concentração da lignina alcalina, como também para o seu fracionamento. O produto pode ser utilizado na fabricação de adesivos. A diafiltração também é usada para a obtenção de um produto mais puro.

O processo de osmose inversa ou hiperfiltração tem sido empregado, em fábricas antigas, na concentração de correntes diluídas, antes de sua concentração final em evaporadores, visando

principalmente a redução do consumo energético. A primeira planta de osmose inversa para este processo foi instalada pela DDS, em 1976, na Noruega (11).

Desde o início da década de 70, estudos têm sido realizados, utilizando processos com membranas para o tratamento da água branca, que é um efluente da fabricação de papel. Os sérios problemas operacionais, causados pela polarização de concentração têm dificultado a sua implantação em escalas superiores à de laboratório. Vários exemplos destes processos são fornecidos por Jonsson e colaboradores (10,11) utilizando membranas de polissulfona e membranas compostas. Com o desenvolvimento de novas membranas e módulos abrem-se novas perspectivas para a aplicação destes processos para o tratamento deste efluente.

Os principais estudos e plantas instaladas de ultrafiltração a nível de laboratório ou escala piloto estão centrados no tratamento de efluentes E para a remoção de cor (remoção de 85 a 95%), que conforme já comentado, está associada aos compostos de alto peso molecular provenientes da lignina. Zaidi e colaboradores (12) propõem a utilização de um processo integrado de ultrafiltração / nanofiltração, não só para a remoção dos compostos de alto peso molecular bem como dos compostos organoclorados de peso molecular mais baixo, presentes no efluente C. No trabalho, são apresentados os resultados de testes, em escala de laboratório, com onze diferentes tipos de membranas, aplicados ao efluente do branqueamento do estágio E. Duas plantas comerciais de ultrafiltração para o tratamento do efluente de branqueamento entraram em operação no Japão em 1981. O concentrado obtido é incinerado após evaporação. A osmose inversa tem sido menos utilizada no tratamento deste efluente e ainda não se tem verificado sucesso em sua aplicação (13).

3 - PROCESSOS HÍBRIDOS: Membranas / Biológicos

Muitos exemplos de combinação de dois ou mais diferentes processos (processos híbridos) podem ser encontrados na literatura, pois em geral, estes são mais vantajosos do que a utilização dos processos em separado. Os processos híbridos podem reduzir o custo total de produção, o consumo de energia e aumentar a eficiência de separação. A tecnologia de membranas é extremamente flexível quanto à sua utilização junto à outros processos, tornando-a bastante atrativa para aplicação em processos híbridos. Recentemente, a sua aplicação no tratamento de águas residuárias vem se destacando devido ao seu grande potencial para a produção de um efluente de alta qualidade.

A idéia de combinar processos com membranas e processos biológicos para o tratamento de efluentes da indústria de polpa e papel data da década de 80, quando as normas ambientais se tornaram mais rígidas. Entretanto, a grande maioria das patentes pertinentes foram registradas recentemente e têm uma aplicação geral para tratamento de águas residuárias. Loew (14) patenteou uma combinação de vários processos, adsorção, oxidação ou filtração por membranas, preferencialmente nanofiltração, antes ou após o tratamento biológico convencional, obtendo em geral, aumento da biodegradabilidade de 60% até 99% de águas residuárias. Behmann (15) patenteou um sistema composto de um bioreator aeróbio de lodo ativado combinado com um sistema de ultrafiltração, cuja corrente concentrada é parcialmente reciclada após a passagem em um difusor de linha de O₂, para o tratamento de águas residuárias em geral. Sistema semelhante foi proposto por Tonelli e Canning (16), em 1992, para o tratamento de fluidos contendo metais e/ou óleos, combinando reatores aeróbios com processos com membranas.

Uma patente específica (17) sobre o tratamento de efluentes da indústria de polpa e papel foi depositada em 1990, a qual utiliza um estágio de tratamento biológico, aeróbio ou anaeróbio seguido de filtração com membranas (NITTO TR- 7410 - P2), com reciclo do concentrado e descarte do permeado. O trabalho científico mais completo sobre o assunto é atribuído à este mesmo grupo (18) e aborda a influência das condições de branqueamento e filtração por membrana no tratamento

biológico do efluente de branqueamento Kraft. Outro trabalho científico nesta linha foi realizado no Canadá (19), acoplando processos com membranas ao tratamento anaeróbico do efluente de branqueamento Kraft.

A busca pela minimização do impacto ambiental do efluente da indústria de polpa e papel está ocorrendo em diferentes linhas de pesquisa, não se restringindo ao tratamento do efluente (20). Atualmente, vários grupos científicos têm trabalhado no desenvolvimento de novas técnicas de branqueamento, bem como, estudos genéticos para a variação da biosíntese de lignina na madeira, produzindo árvores com menor teor de lignina modificadas. Dentre as novas técnicas de branqueamento destacam-se os processos enzimáticos, com ênfase na utilização de ligninases (21). Entretanto, estes estudos ainda estão muito incipientes e o estágio em que se encontra o desenvolvimento de processos híbridos membrana/biológicos torna-o mais promissor a curto prazo.

4 - PROCESSOS HÍBRIDOS APLICADOS AO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO DE EXTRAÇÃO ALCALINA

A revisão da literatura apresentada permitiu verificar que há um campo de interesse para o desenvolvimento de tecnologias de processos híbridos membranas/biológicos, visando a obtenção de efluentes com qualidades adequadas ao lançamento em cursos receptores. No caso do efluente da indústria de celulose e papel, proveniente do branqueamento no estágio de extração alcalina o fator limitante para os tratamentos biológicos convencionais tem sido o alto peso molecular atribuído às cloroligninas. Devido ao alto peso molecular destes compostos, estes não seriam biologicamente processados por impossibilidade de permear as membranas celulares dos organismos vivos. Baseando-se nestes argumentos foi elaborada uma proposta de tratamento deste efluente consistindo em: separação, via ultrafiltração, dos compostos de alto peso molecular; tratamento enzimático do efluente concentrado e tratamento biológico convencional, do efluente permeado na primeira etapa (contendo compostos de baixo peso molecular), em conjunto com o efluente produzido na segunda etapa (o qual após a degradação enzimática estaria apto à degradação microbiana). Para um melhor entendimento desta proposta, a figura 3 ilustra as etapas de tratamento e a sua integração.

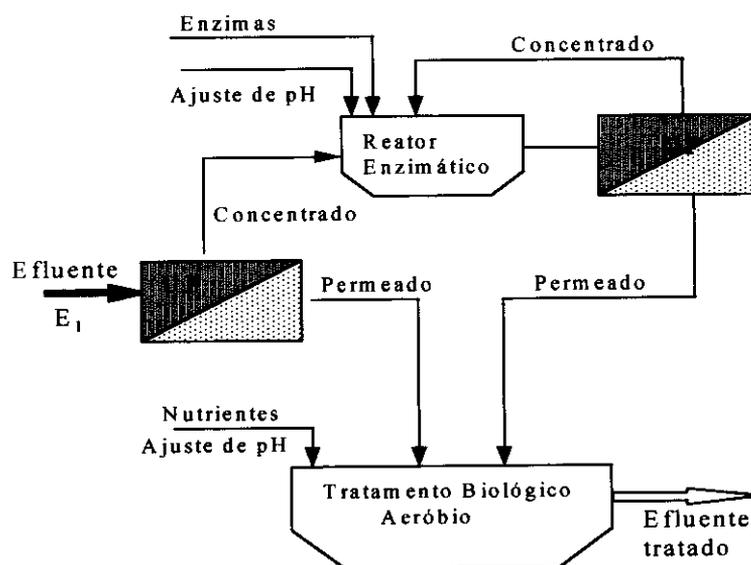


Figura 3 - Representação esquemática da integração dos processos membranas/enzimáticos/biológico para o tratamento do efluente E₁ da indústria de celulose e papel

Em geral os dados de pesos moleculares das cloroligninas encontrados na literatura são determinados através de processos de ultrafiltração, correlacionando o corte nominal da membrana com a fração separada (3). Em 1992, Jokela e Salkinoja-Salonen (22) estudaram a distribuição do peso molecular dos organoclorados presentes no efluente de branqueamento Kraft utilizando técnicas de cromatografia por exclusão de tamanho, em fases aquosas e orgânicas e concluíram que 85% dos compostos clorados eram de baixo peso molecular ($< 1.000\text{g/mol}$), contrariando o que até então era considerado. Os autores atribuíram estes resultados à formação de aglomerados das cloroligninas. Em vista destes dados contraditórios fez-se um estudo da distribuição do peso molecular dos compostos presentes no efluente em um sistema analítico de cromatografia de permeação em gel, utilizando fase aquosa e modificando a força iônica do meio através da adição de NaNO_3 .

Para este estudo foram preparadas diferentes amostras, obtidas por fracionamento em cascata com membranas de diferentes cortes, conforme o esquema apresentado na figura 4. As membranas de corte 50.000 e 20.000 eram de polissulfona e foram obtidas na DDS e as membranas de corte 10.000 e 8.000 foram obtidas na DESAL (material não foi especificado pelo fabricante). O efluente foi fornecido pela Indústria Klabin Fabricadora de Papel e Celulose, fábrica de Telêmaco Borba (PR).

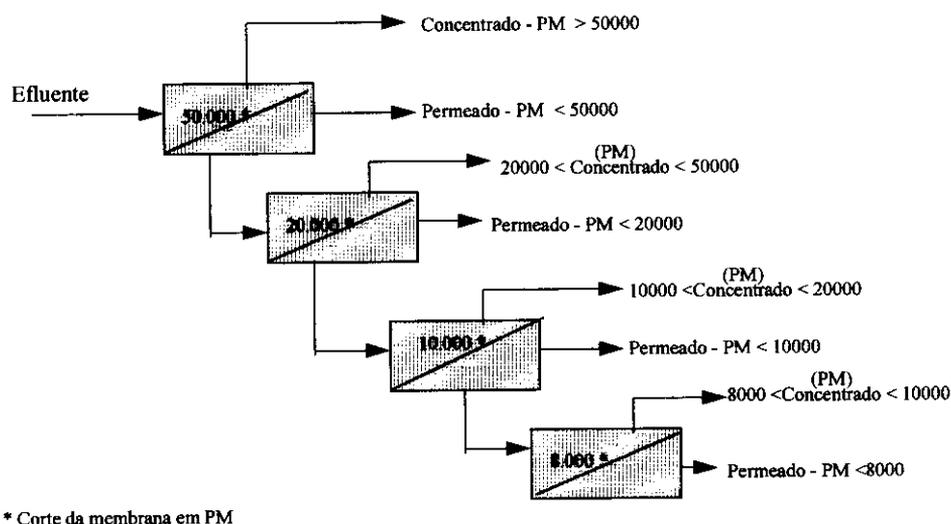


Figura 4 - Esquema do fracionamento do efluente em diferentes pesos moleculares, utilizando processos com membranas.

Todas as frações, permeados e concentrados, foram analisadas por cromatografia de permeação em gel utilizando como fase móvel uma solução 0,1 M NaNO_3 . Os pesos moleculares médio em peso foram equivalentes, na faixa de 400 a 500 g/mol, independente da fração analisada. Neste estudo (23) foi verificado que as cloroligninas em meio aquoso formam aglomerados, os quais se dissociam com o aumento da força iônica do meio, confirmando os resultados obtidos por Jokela e Salkinoja-Salonen. Para exemplificar, na figura 5, estão apresentados os cromatogramas obtidos para as amostras do efluente original, da fração concentrada com a membrana de corte 10.000 e da fração permeada em duas condições de análise, eluente com e sem sal. Observa-se que, na análise efetuada, utilizando como fase móvel água pura, o cromatograma obtido é multimodal e os picos apresentam em alto peso molecular (figura 5 a). Entretanto, quando a força iônica do eluente é aumentada, através da adição de sal, obtém-se um único pico, para as três amostras analisadas (figura 5 b).

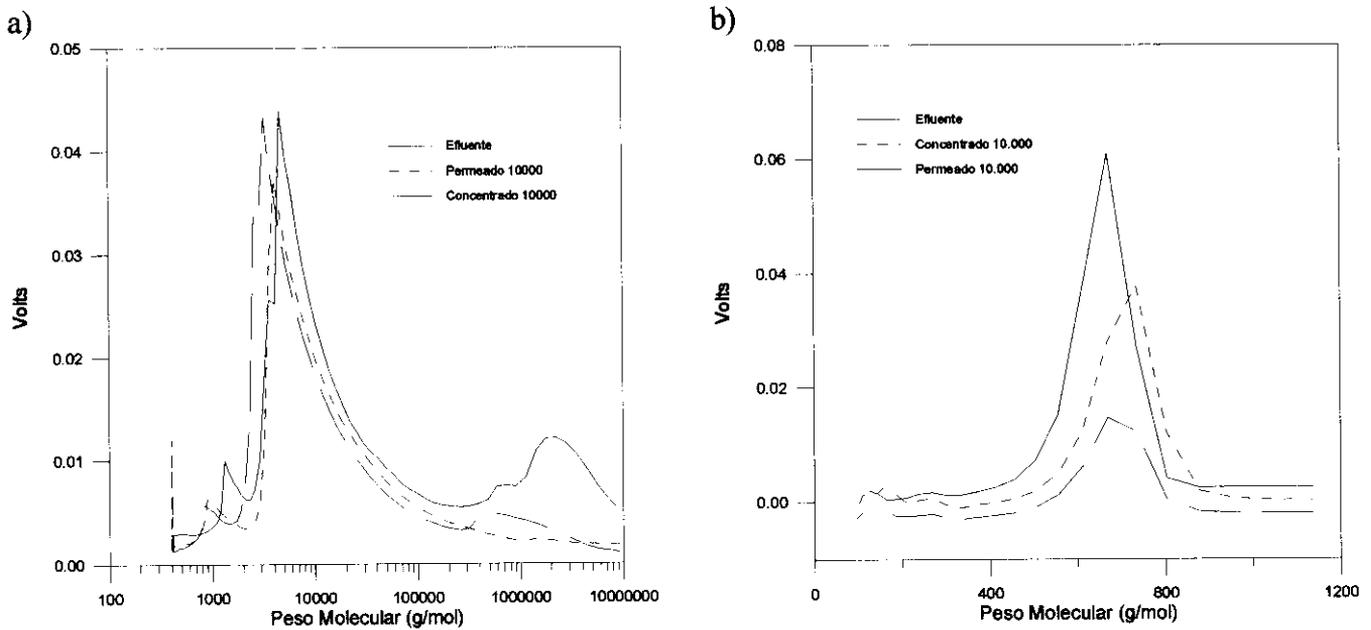


Figura 5 - Comparação entre os cromatogramas obtidos por GPC das amostras do efluente original, do concentrado 10.000 e do permeado 10.000. Colunas Ultrahydrogel 500-250-120 (Water). Detetor: índice de refração (CG-400). Padrão: polietileno glicol. a) efluente sem sal b) efluente com sal

Com relação à separação e concentração das cloroligninas via processos com membranas, a aglomeração é um fator que atua no sentido de aumentar a eficiência do processo. Na figura 6 pode-se observar que utilizando uma membrana de corte de 50.000 já se obtém um permeado com uma baixa demanda química de oxigênio - DQO, enquanto que a corrente concentrada contém uma alta DQO. Quando o permeado obtido neste primeiro fracionamento foi reconcentrado com uma membrana de corte 20.000 obteve-se resultados equivalentes. Os resultados se repetem com a membrana 10.000 e o permeado desta quando reconcentrado apresentou uma menor variação da DQO, indicando que neste estágio apenas compostos de baixo peso molecular, outros que não as cloroligninas aglomeradas, estariam atuando na demanda química de oxigênio.

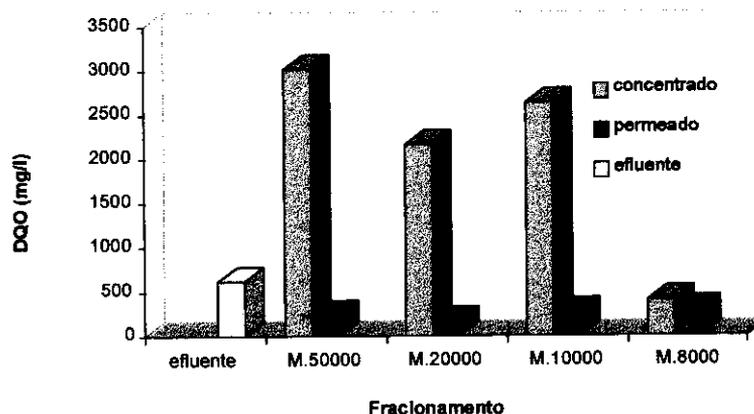


Figura 6 - Análise de DQO do efluente original e das frações obtidas no fracionamento em cascata com membranas de corte 50.000, 20.000, 10.000 e 8.000

Quanto à cor, pode-se observar na figura 7 que apenas os concentrados obtidos com as membranas de maior corte apresentaram um aumento de cor significativo, podendo ser um indicativo

de que os compostos que apresentam os grupos cromóforos, provavelmente têm maior tendência à aglomeração.

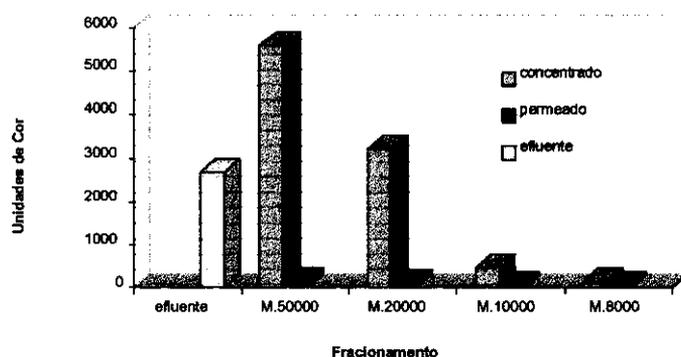


Figura 7 - Análise de cor do efluente original e das frações obtidas no fracionamento em cascata com membranas de corte 50.000, 20.000, 10.000 e 8.000

Os resultados obtidos com a análise de fenóis são apresentados na figura 8 e pode-se observar que apenas os concentrados obtidos com as membranas 50000 e 20000 foram significativamente sensíveis à análise.

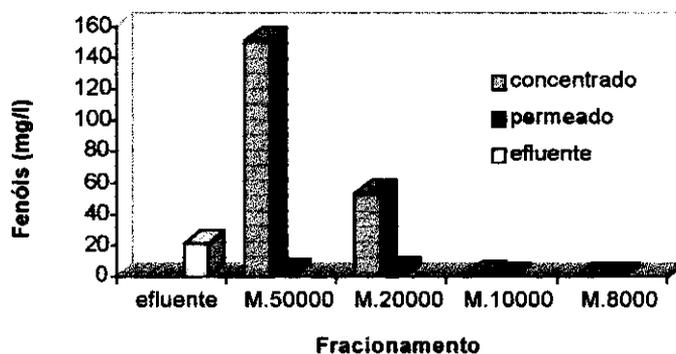


Figura 8 - Análise de fenóis do efluente original e das frações obtidas no fracionamento em cascata com membranas de corte 50.000, 20.000, 10.000 e 8.000

Em geral, o corte de membrana recomendado na literatura para o tratamento deste efluente é de 10.000. Entretanto, a análise destes resultados indicam que uma membrana de maior corte e portanto de maior fluxo poderia ser adequada. Cabe ressaltar que o fluxo de permeado é um fator limitante à utilização destes processos em alta escala.

Embora os resultados de separação por membranas sejam bastante promissores, a disposição do concentrado obtido continua a ser um problema, uma vez que o processo de incineração vem sendo cada vez mais restrito pelas normas ambientais. Como as análises de distribuição de peso molecular indicaram que o peso molecular dos compostos presentes é menor do que se acreditava e como a recalcitrância destes compostos tem sido atribuída ao alto peso molecular, encontrar condições apropriadas ao rompimento destas aglomerações poderia ser uma alternativa para o aumento da biodegradabilidade.

Tendo em mente a interpretação acima, alguns testes de degradação enzimática foram realizados em meios onde, teoricamente, as associações intermoleculares seriam quebradas, isto é, adicionando NaNO_3 ao meio enzimático. As reações enzimáticas foram realizadas com um caldo de ligninase, fornecido pela FAENQUIL de Lorena, em pH 3 e na presença de peróxido de hidrogênio. As reações realizadas nestas condições sem adição de sal ao meio não apresentaram reduções significativas de cor e fenol. Nas figuras 9 e 10 estão apresentados os resultados obtidos nas reações

com três diferentes concentrações de NaNO_3 (0,01, 0,05 e 0,1M) e três tempos de reação (1, 3 e 5 horas).

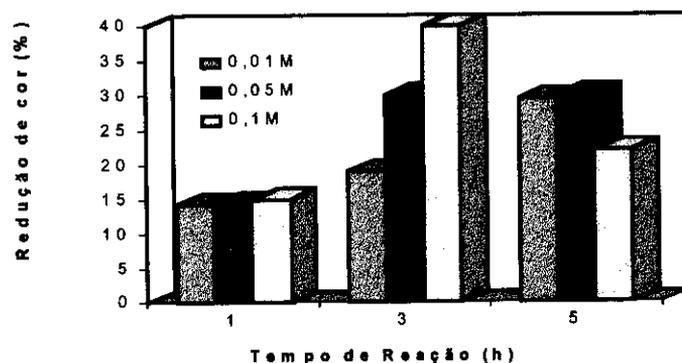


Figura 9 - Redução de cor do efluente original como função do tempo de reação e da concentração de NaNO_3 no meio reacional. Ligninase (0,12 U/ml), H_2O_2 (0,1 mM).

Observa-se na figura 9 uma redução de cor de 40%, no meio reacional contendo 0,1M NaNO_3 , com 3 horas de reação. Quanto à redução de fenóis, figura 10, os melhores resultados foram obtidos com um maior tempo de reação, sendo praticamente iguais nas diferentes concentrações de sal. Estes resultados, apesar de preliminares, sugerem que a presença de sal interfere de modo significativo na reação enzimática. Entretanto, ainda não é possível concluir se a presença do sal está atuando diretamente na dissociação intermolecular das cloroligninas ou na atividade enzimática.

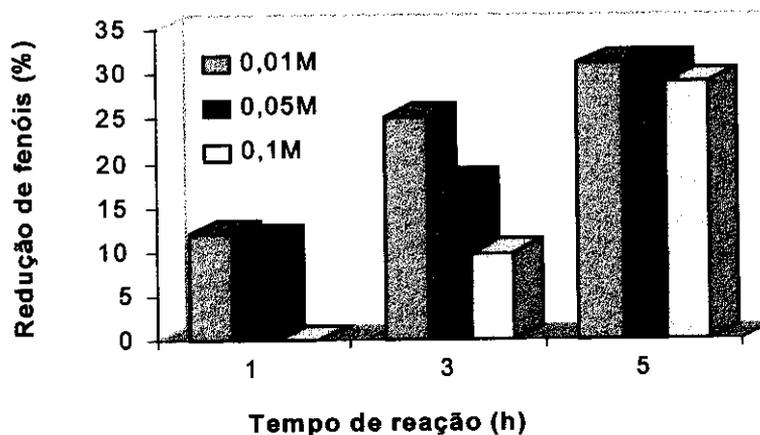


Figura 10 - Redução de fenóis do efluente original como função do tempo de reação e da concentração de NaNO_3 no meio reacional. Ligninase (0,12 U/ml), H_2O_2 (0,1 mM).

É importante ressaltar que este estudo está em andamento e os resultados apresentados ainda serão confirmados.

4 - CONCLUSÕES

Os processos de separação por membranas têm se tornado atrativos para o tratamento de águas residuárias, em particular, para o tratamento dos efluentes da indústria de polpa e papel que apresentam compostos de alta toxicidade, principalmente organoclorados. Estes processos já são comercialmente utilizados na recuperação e fracionamento de sub-produtos tais como: lignina sulfonada no processo sulfito, lignina alcalina no processo sulfato e concentração do licor sulfito

esgotado mas, para o tratamento de efluente ainda existem poucas referências de plantas comerciais instaladas. Trabalhos recentes têm demonstrado que a combinação destes processos com os processos de tratamento biológico, aeróbio ou anaeróbio, em diferentes concepções são altamente eficientes para a produção de um efluente de alta qualidade.

A introdução do conceito de formação de aglomerados das cloroligninas presentes no efluente de branqueamento no estudo da biodegradabilidade destes compostos é inovadora e requer ainda muita investigação. Entretanto os resultados preliminares demonstraram que um enfoque diferente pode ser dado para o desenvolvimento de um processo mais adequado para o tratamento deste efluente.

REFERÊNCIAS

1. Wackslavowski, A., Peixoto, M. A., Oliveira F., A.C. & Lima, M.M., "Evolução da Qualidade do Efluente em função das Modificações no Processo da Aracruz Celulose, *O Papel*, jun. , 31-34, (1994).
2. Borges, A.M., Couto, C. e Fabres, A.S., "Evolução do efluente, produção e utilização do lodo biológico na Cenibra", *O Papel*, jul., 36-41, (1994).
3. Kringstad, K.P. & Lindstrom, "Spent Liquors from Pulp Bleaching" *Environmental Science Technology*, 18, No 8, 236 A-248A, (1984).
4. Lage, L.E.C., Sant'Anna Jr., G.L. & Nobrega, R., "Aplicação de Processos com Membranas na Indústria de Polpa e Papel, *O Papel*, março, 25-29, (1996).
5. Zadorecki, P., "Selection of Membranes for Treatment of Bleaching Effluents", *Desalination*, 62, 137-147, (1987).
6. Bindoff, A. et al., "The Nanofiltration and Reuse of Effluent from the Caustic Extraction Stage of Wood Pulping", *Desalination*, 67, 455-465, (1987).
7. Nyström, M. & Lindstrom, M., "Optimal Removal of Chlorolignin by Ultrafiltration Achieved by pH Control", *Desalination*, 70, 145-156, (1988).
8. Afonso, M.D. & Pinho, M.N., "Ultrafiltration of Bleach Effluents in Cellulose Production", *Desalination*, 79, 115-124, (1990).
9. Olsen, O., "Membrane Technology in the pulp and paper industry", *Desalination*, No 35, 291-302, (1980).
10. Jonsson, A-S & Tragardh, G., "Ultrafiltration Applications", *Desalination*, 77, 135-179, (1990).
11. Jonsson, A.-S & Wimmerstedt, R., "The application of membrane technology in the pulp and paper industry", *Desalination*, No 53, 181-196, (1985).
12. Zaidi, A. et al., "Ultra and Nanofiltration in Advanced Effluent Treatment Schemes for Pollution Control in the Pulp and Paper Industry", *Wat. Sci. Tech*, 25, No 10, 263-276, (1992).
13. Groves, G.R. & Simpson, M.J., "Treatment of Pulp/Paper Bleach Effluents by Reverse Osmosis", *Desalination*, 47, 327-33, (1988).
14. Loew, R., Wolfgang, S. & Anton, W., "Pretreatment of Industrial Wastewater in a Biological Purification Process", Pat. 035219 A2, Sandoz AG, (1988).
15. Behmann, H., "Modular Shipboard Membrane Bioreactor System for Combined Wastewater Streams", Pat. 5,254,253, USA, Zenon Environmental Inc., (1993).
16. Tonelli, F., Canning, P., "Membrane Bioreactor System for Treating Synthetic Metal-Working Fluids and Oil-based Products, (1991).
17. Almemark, M., Boman, B. & Frostell, B., "A Method for Biological Treatment of Wastewater", Pat. WO 90/15028, PCT, AB Institutet for Vatten-och Luftvardsforskning, (1990).
18. Frostell, B., Boman, B., EK, M., Palvall, B., Berglund, M. & Lindstrom, A., "Influence of Bleaching Conditions and Membrane Filtration on Pilot Scale Biological Treatment of Kraft Mill Bleach Effluent", *Wat. Sci. Tech.*, 29, No. 5-6, 163-176, (1994).

19. Hall, E.R., Onysko, K.A. & Parker, W.J., "Enhancement of bleached kraft organochlorine removal by coupling membrane filtration and anaerobic treatment", *Environmental Technology*, 16, No 2, 115-126, (1995).
20. Eriksson, K.-E., "Development of new techniques to reduce environmental impact of pulp bleaching", In: *Proceedings of the Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and others Wood Components*", vol. 3, 274-296, (1992).
21. Ferrer, I., "Strategy for utilization of peroxidases on kraft effluent treatment", In: *Proceedings of the Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and others Wood Components*", vol. 3, 348-356, (1992).
22. Jokela, J.K. & Salkinoja-Salonen, M., "Molecular Weight Distributions of Organic Halogens in Bleached Kraft Pulp Mill Effluents", *Environ. Sci. Technol.*, 26, No 6, 1190-1197, (1992).
23. Lage, L. E. C.; Sant'Anna Jr., G. L. & Nobrega, R., "Molecular Weight Distribution of Chlorolignin in Bleached Kraft Pulp Mill Effluent by Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration", a ser publicado.