



Controle setorial dos efluentes hídricos de uma fábrica de papel e celulose sulfato branqueada

Umberto Caldeira Cinque*

Cláudio Mudado Silva*

Luiz Juvêncio Cardoso Quaglia*

Tradicionalmente, os programas de controle dos efluentes hídricos enfocam apenas as estações de tratamento. No entanto, as concepções mais modernas vêm adotando o controle na própria fonte de geração. Seguindo essa tendência, o programa ambiental da Bahia Sul Celulose S.A. (BSC), empresa dedicada à produção de 500.000 tsa de celulose sulfato branqueada e de 250.000 t de papel para imprimir e escrever, previu o monitoramento setorial de seus efluentes como instrumento de gerenciamento.

No projeto, foram adotados circuitos fechados para as áreas de depuração e lavagem, tratamento e reutilização de condensados contaminados, pré-branqueamento com oxigênio, elevado nível de substituição de cloro por dióxido de cloro, produção de celulose ECF, além do sistema de coleta e recuperação de derrames setoriais.

Neste trabalho, são apresentadas as contribuições de carga de efluentes setoriais, bem como os valores encontrados na entrada e saída do sistema de tratamento ao longo de dois anos de operação da BSC. Os resultados reportam valores do período de produção somente de celulose (primeiro ano de operação) e do período de produção de celulose e papel (a partir do segundo ano).

Também são abordados os ganhos obtidos quanto ao aumento da eficiência

do Sistema de Tratamento Externo e conseqüente redução das cargas lançadas no corpo receptor, quando do monitoramento setorial.

Materiais e métodos

Neste item, são apresentadas as descrições suscintas do processo industrial, sistema de coleta e recuperação de derrames setoriais, estação de tratamento de efluentes, programa de coleta, métodos analíticos empregados e tratamento dos dados.

Processo industrial

Na obtenção de celulose sulfato branqueada a partir de eucalipto, a BSC adota o processo de cozimento contínuo modificado (MCC), que difere do convencional por permitir melhor distribuição da carga alcalina em diferentes pontos nos estágios de impregnação e cozimento dos cavacos. Por este processo, produz-se polpa marrom com menor teor de lignina residual (número $kappa$ 16 a 18) significando um menor consumo de reagentes químicos nas etapas seguintes de pré-branqueamento com oxigênio e branqueamento.

A separação dos rejeitos (nós e palitos) é realizada por meio de uma bateria de depuradores pressurizados. A massa já depurada e engrossada (consistência de 10%) passa na etapa seguinte para o pré-branqueamento com oxigênio e lavagem em conjuntos difusores de simples e duplo estágio.

No branqueamento, são adotadas as seqüências (C+D)(E+O+P)DD para celulose convencional e D(E+O+P)DD para celulose ECF. No caso da celulose convencional, tem-se adotado níveis de

substituição de cloro por dióxido de cloro superiores a 50%.

No cozimento, o circuito de resfriamento do licor de extração e do sistema de gases utilizam água morna da evaporação gerando água quente para outros pontos do processo.

A celulose é lavada, após o pré-branqueamento, utilizando-se o condensado tratado da evaporação. Na etapa de branqueamento, os filtrados ácidos, além das recirculações internas, são utilizados para a transferência da celulose branqueada para o sistema de depuração.

A água branca, proveniente da extração na mesa plana da máquina de secagem, é utilizada na lavagem da celulose no último estágio do branqueamento e na diluição para bombeamento da celulose para as máquinas de secagem e de papel.

O reaproveitamento dos condensados da evaporação, juntamente com a fração tratada em coluna de destilação, constitui-se numa das principais fontes de recuperação do circuito de águas da BSC.

Aproximadamente 60% da celulose já branqueada segue para a operação de formação de folhas na máquina de secagem (velocidade máxima de 200 m/min) passando pelo desaguamento sobre tela, prensagem e secagem por evaporação antes de ser encaminhada à expedição de produto acabado.

Os outros 40% do fluxo de celulose são bombeados diretamente para a máquina de papel. Após ajuste de consistência, mistura de aditivos e refinação, a celulose é distribuída sobre a tela da mesa plana seguindo-se uma pré-prensagem, colagem e secagem. Após seco, o papel

* Umberto Caldeira Cinque, Cláudio Mudado Silva, Luiz Juvêncio Cardoso Quaglia, Bahia Sul Celulose S.A. - Mucuri - Brasil. Trabalho apresentado no 27º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo-SP - Brasil, de 7 a 11 de novembro de 1994.

é calandrado, enrolado em bobinas e embalado para expedição.

Sistemas de coleta e recuperação de derrames setoriais

A BSC adotou no seu projeto medidas internas de controle de processo e recuperação de perdas temporárias e acidentais como forma de minimização de cargas poluidoras.

As áreas de cozimento, depuração e lavagem, pré-branqueamento, branqueamento, evaporação, caldeira de recuperação, pátio de madeira e estocagem de produtos químicos, por apresentarem risco de arraste de poluentes pela incidência de águas pluviais, são circundadas por canaletas interligadas à galeria geral de efluentes.

O sistema de controle de derrames acidentais ou temporários consiste, fisicamente, de muretas de contenção ao redor das áreas do digestor, lavagem e depuração, pré-branqueamento, branqueamento, evaporação, recuperação e caustificação. Os efluentes são coletados por canaletas interligadas a poços dotados de bombas e sensores de condutividade e de nível. Em caso de derrames, essas comportas são fechadas automaticamente em função do aumento da condutividade do efluente. Com a elevação do nível do poço, as bombas são acionadas para transferência do efluente aos tanques de armazenamento sendo, posteriormente, recirculado para o processo. A experiência da BSC tem mostrado que os níveis de condutividade variam de 500 uS/cm a 800 uS/cm para as áreas de produção de celulose e evaporação/recuperação, respectivamente.

Estação de tratamento de efluentes

A estação consiste de um sistema primário para remoção de sólidos suspensos e de um sistema secundário destinado à remoção de matéria orgânica coloidal e dissolvida.

O sistema primário é composto por três decantadores circulares, dois espessadores de lodo e três prensas desaguadoras tipo *belt press*.

O sistema secundário é formado por uma lagoa areada, tipo *plug-flow*, proporcionando um fluxo hidráulico de pistão com tempo de detenção médio de sete dias, seguida por uma lagoa de polimento com tempo de detenção de aproximadamente um dia. Para o suprimento

de oxigênio e manutenção da suspensão do lodo, são utilizados 80 aeradores superficiais de alta rotação.

O sistema possui ainda uma lagoa de emergência com o objetivo de armazenar e reprocessar gradativamente os efluentes com características prejudiciais ao tratamento biológico, ou seja, pH fora da faixa neutra (6 a 8) e altas temperaturas (> 44 °C).

Programa de coleta dos efluentes

Para a caracterização e avaliação dos efluentes, elaborou-se um programa de coletas abrangendo as contribuições de efluentes mais significativas.

A figura 1 apresenta o arranjo dos pontos de coleta setoriais. A tabela 1 apresenta os parâmetros analisados, frequência e tipo de amostragem adotadas.

Figura 1: Arranjo dos pontos de coleta setoriais

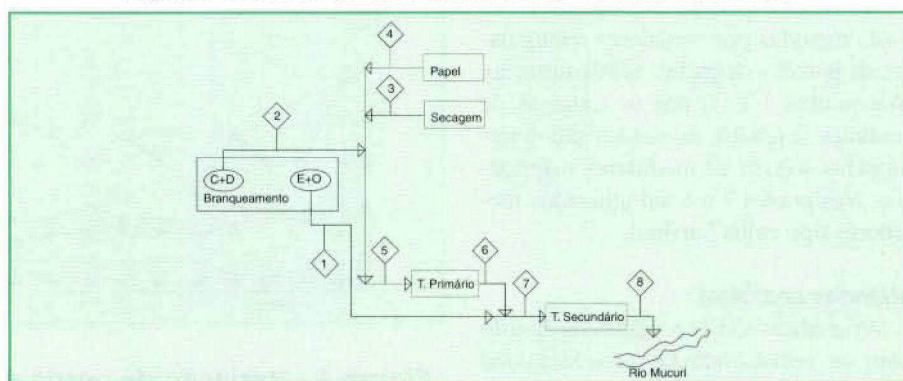
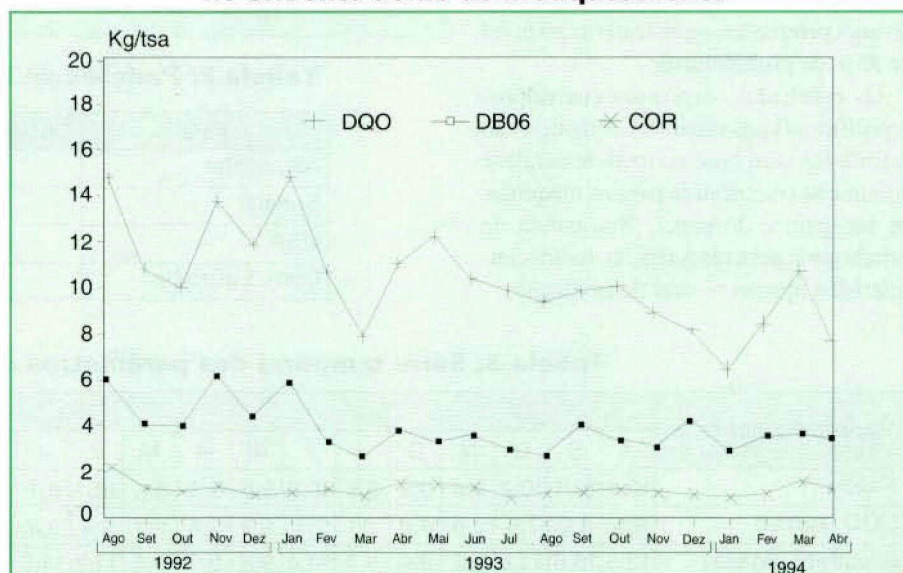


Tabela 1: Programa de amostragem

Parâmetro	Pontos de amostragem								Frequência	Tipo
	1	2	3	4	5	6	7	8		
DBO	X	X					X	X	5/semana	composta
DQO	X	X					X	X	5/semana	composta
Cor	X	X					X	X	5/semana	composta
SS	X	X	X	X	X	X	X	X	5/semana	comp. (1)
AOX	X	X					X		1/semana	composta
Toxicidade	X	X					X	X	1/semanal	composta
pH	X	X					X		contínua	—
Temperatura	X	X					X		contínua	—
Vazão	X	X	X	X	X		X	X	contínua	—

Nota: (1) amostra simples nos pontos 5 e 6

Figura 2: Variação de DQO, DBO5 e cor expressos em kg/tsa no efluente ácido do branqueamento



No monitoramento setorial, realizam-se *in loco* amostragens compostas de 24 horas com tomadas de alíquotas de 200 ml a cada 4 horas.

Na entrada e saída do tratamento secundário (pontos 7 e 8) são coletadas amostras compostas de 24 horas com tomadas de alíquotas de 50 ml a cada 20 minutos, por meio de amostradores seqüenciais contínuos.

As vazões setoriais dos pontos 2, 3 e 4 são medidas por vertedores retangulares de paredes delgadas, sem contração. Nos pontos 1 e 5, por se tratarem de condutos forçados, as vazões são determinadas através de medidores magnéticos. Nos pontos 7 e 8 são utilizados medidores tipo calha Parshall.

Métodos analíticos

As análises são executadas de acordo com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16^o th.* além das séries Scan, Tappi e ISO.

Os testes de toxicidade aguda foram baseados no sistema Microtox. Este método utiliza culturas padronizadas de bactérias marinhas luminescentes (*Photobacterium phosphoreum*). Os procedimentos foram baseados nos manuais que acompanham o equipamento específico e adaptados às condições dos efluentes da BSC.

Tratamento dos dados

As análises dos dados apresentados neste trabalho foram realizadas através da análise de regressão (linear e múltipla) entre as variáveis consideradas. Foram selecionadas apenas as que apresentavam correlações significativas ao nível de 95% de probabilidade.

Os resultados, expressos em valores específicos (kg/tsa) para os efluentes, são calculados com base no total de celulose branqueada distribuída para as máquinas de secagem e de papel. Nos meses de parada geral para manutenção, foram considerados apenas os dias de produção.

Figura 3: Variação de DQO, DBO5 e cor expressos em kg/tsa no efluente alcalino do branqueamento

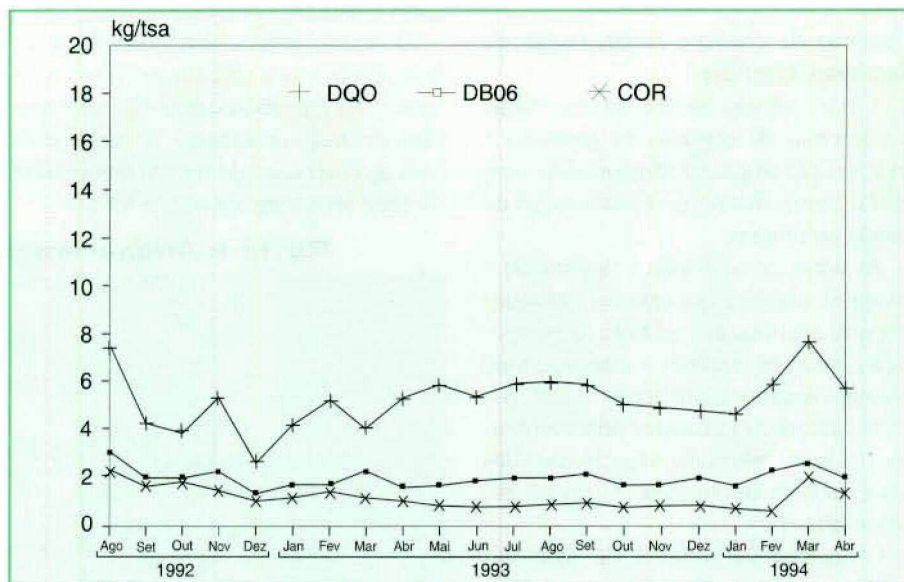


Figura 4 - Variação de perda de fibras em kg/tsa nos efluentes das máquinas de papel e secagem

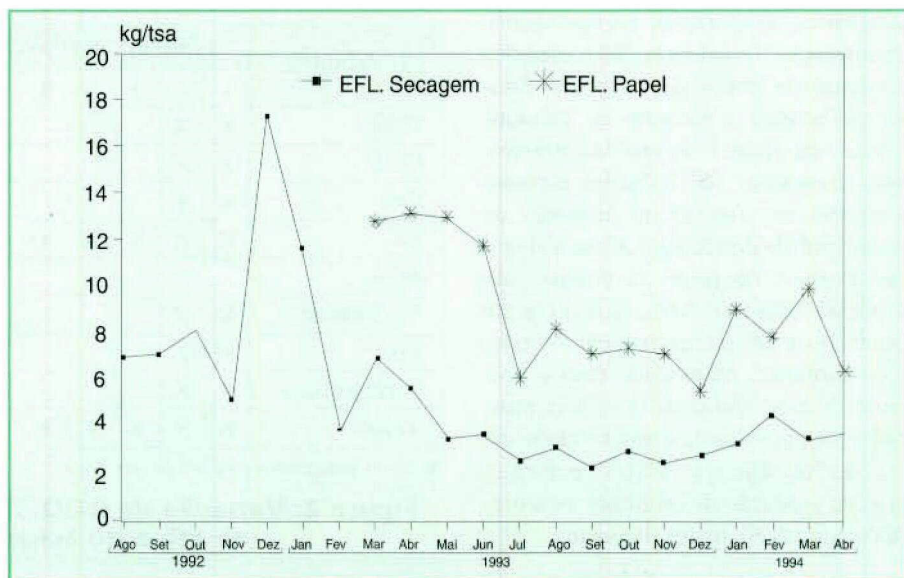


Tabela 2: Padrões de lançamento de efluentes

País	DBO5 (kg/ADMT)	DQO (kg/ADMT)
Alemanha	5 - 10	40 - 70
Suécia	8 - 17	40 - 75
USA	5 - 7	-
Com. Européia	-	35 - 70

Tabela 3: Série temporal dos parâmetros de processo

Parâmetro/período	92					93										94					
	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A
Kappa	10,4	10,1	10,2	9,6	9,9	9,8	10,0	9,9	9,2	9,8	10,1	9,7	9,5	9,2	9,8	9,7	9,8	9,7	9,6	8,2	9,8
DQO (kg/tsa)	9,6	8,5	7,5	6,9	6,4	7,1	7,1	8,3	8,6	8,2	9,4	9,8	8,3	8,5	8,1	7,4	7,2	6,8	7,4	6,4	8,0
P. sulfato (kg/tsa)	12,6	10,6	11,8	9,3	9,6	9,4	10,4	9,8	9,2	9,4	11,2	11,0	10,2	10,8	12,0	11,5	10,8	10,5	10,2	8,7	10,8

Resultados e discussões

Para facilitar a compreensão e análise dos dados, dividiu-se a apresentação dos resultados em dois tópicos. O primeiro deles mostra as características dos efluentes nos setores do branqueamento, máquinas de secagem e de papel. Em seguida, são apresentados os valores encontrados na estação de tratamento de efluentes e sua relação com as contribuições dos setores de produção.

Efluentes setoriais

A figura 2 apresenta os valores médios de DBO5, DQO e cor para o efluente ácido do branqueamento proveniente dos estágios de cloração (50% ou 100% de substituição) e extração alcalina entre o período de agosto de 1992 a abril de 1994. No período, observou-se que os valores de DBO5 estão compreendidos entre 2,8 e 6,2 kg/tsa. Para DQO, verificou-se uma variação entre 6,5 a 14,8 kg/tsa.

A figura 3 apresenta os resultados médios de DBO5, DQO e cor para o efluente alcalino do branqueamento, compreendendo o período de agosto de 1992 a abril de 1994. Pode-se observar que as contribuições da carga orgânica deste efluente são inferiores às do efluente ácido com valores de DQO compreendidos entre 2,8 e 7,8 kg/tsa, DBO5 entre 1,2 e 3,2 kg/tsa. Consideradas como cargas setoriais, estes valores situam-se abaixo dos padrões após tratamento no corpo receptor, tendo como referência os valores reportados na tabela 2.

A contribuição de cor para o efluente ácido e alcalino situaram-se entre 1 a 2 kg/tsa (que no caso BSC corresponde de 115 mg/l a 168 mg/l) e 0,8 a 2,3 kg/tsa (114 mg/l a 192 mg/l), respectivamente. Com o conceito adotado pela BSC de controle interno no processo para a remoção de cor, estes valores são reduzidos quando comparados com outras referências do setor de celulose e papel (1).

No período de monitoramento, as principais características do processo na entrada do branqueamento são apresentadas na tabela 3.

Após tentativas de estabelecer correlações entre as características de processo na entrada do branqueamento e os parâmetros de qualidade do efluente do primeiro estágio do branqueamento (eac) e da extração (eal), puderam ser identificadas as seguintes equações, to-

Tabela 4: Comparação dos valores de AOX (mg/l) e o grau de substituição de cloro no branqueamento

Fonte do efluente	Nível de substituição	
	50%	100%
ácido (C+D)	72,3	36,6
alcalino (E+O)	14	5,6

Tabela 5: Relação entre as concentrações médias de AOX e toxicidade (sistema Microtox) nos efluentes do branqueamento

Efluente ácido (branqueamento)		Efluente alcalino (branqueamento)	
AOX mg/l	Toxicidade CL50	AOX mg/l	Toxicidade CL50
78,4	9,17%	15,9	40,30%

Figura 5: Variação do teor de sólidos em suspensão nos vários efluentes do sistema

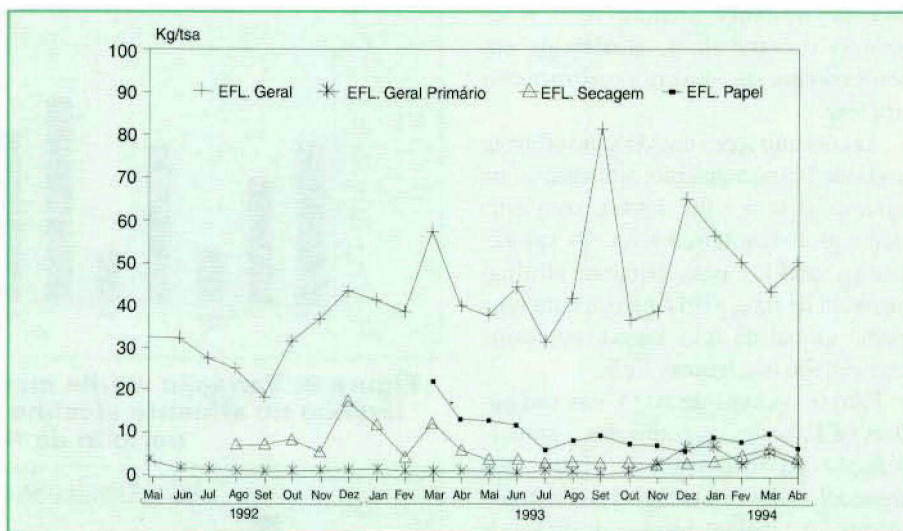
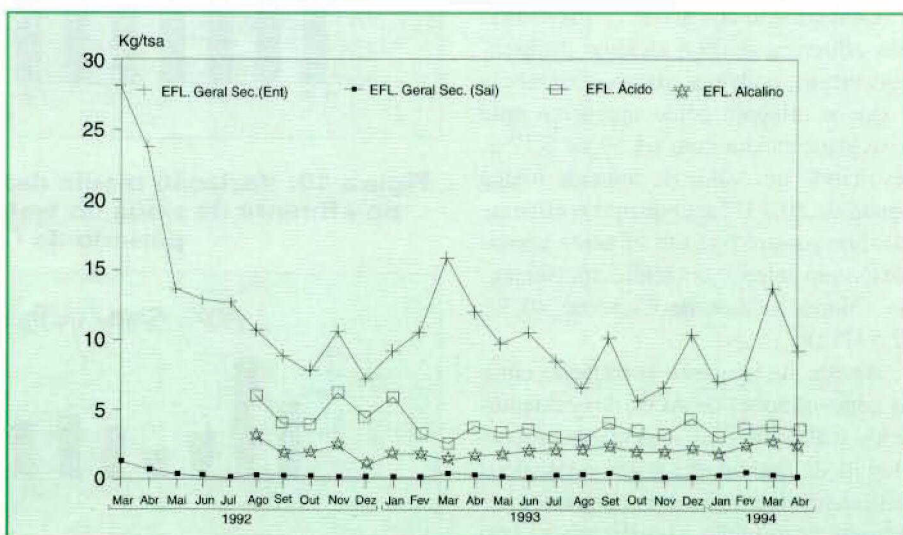


Figura 6: Variação da concentração de DBO5 em Kg/tsa para vários efluentes do sistema



das significativas ao nível mínimo de 95% de probabilidade:

$$\begin{aligned} \text{DQO}(\text{eal}) &= -40,80 + 93,99(\text{DQO}_m) & r_2 &= 0,302 \\ \text{DBO}_5(\text{eal}) &= -45,79 + 30,87(\text{PSULF}) & r_2 &= 0,207 \\ \text{Cor}(\text{eac}) &= 8,39 + 11,02(\text{PSULF}) & r_2 &= 0,154 \\ \text{DQO}(\text{eal}) &= 642,06 + 2,25(\text{DBO}_5 \text{ eal}) & r_2 &= 0,799 \end{aligned}$$

Relações teoricamente esperadas apresentaram regressões significativas, porém com baixo índice de determinação. Os baixos índices determinados, considerando os parâmetros tradicionalmente utilizados em análises relacionadas ao controle ambiental em indústrias de celulose e papel, indicam a necessidade da inclusão das outras variáveis operacionais no delineamento estatístico. Provavelmente, a inclusão dessas variáveis (relação sólidos/celulose, consistências, tempos de detenção, cargas específicas de dosagem de agentes químicos, por exemplo) possibilitariam a obtenção de maiores valores de r^2 . A seqüência dos trabalhos, atualmente em desenvolvimento, deverá confirmar esta hipótese.

As concentrações de AOX, no efluente ácido do branqueamento, situaram-se na faixa de 0,38 a 1,06 kg/tsa, com uma média global de 0,62 kg/tsa. Os valores médios obtidos para efluente alcalino variaram de 0,03 a 0,17 kg/tsa, com uma média global de 0,11 kg/tsa, conforme apresentado nas figuras 7 e 8.

Para os valores de AOX nas campanhas ECF, podemos confirmar o grau de redução da formação de compostos organoclorados nos estágios do branqueamento. A tabela 4 resume os dados de AOX obtidos nos níveis de substituição de Cl por ClO₂ no 1º estágio (C+D) do branqueamento.

Com relação aos níveis de toxicidade dos efluentes ácido e alcalino do branqueamento, podemos observar na tabela 5 que o efluente ácido apresenta uma toxicidade média com CL50 de 9,17%, resultando um valor de unidade tóxica aguda de 10,9 UTa, enquanto o efluente alcalino mostrou-se um efluente menos tóxico em relação ao ácido, apresentando valores médios de CL50 de 40,3% (2,5 UTa).

Apesar da aparente correlação entre as concentrações de AOX dos efluentes ácido e alcalino e os seus níveis proporcionais de toxicidade, testes estatísticos realizados demonstraram não haver nenhuma correlação significativa. Isto

Figura 7: Variação média mensal das concentrações de AOX (Kg/tsa) no efluente ácido do branqueamento da BSC no período de fev/93 a abril/94

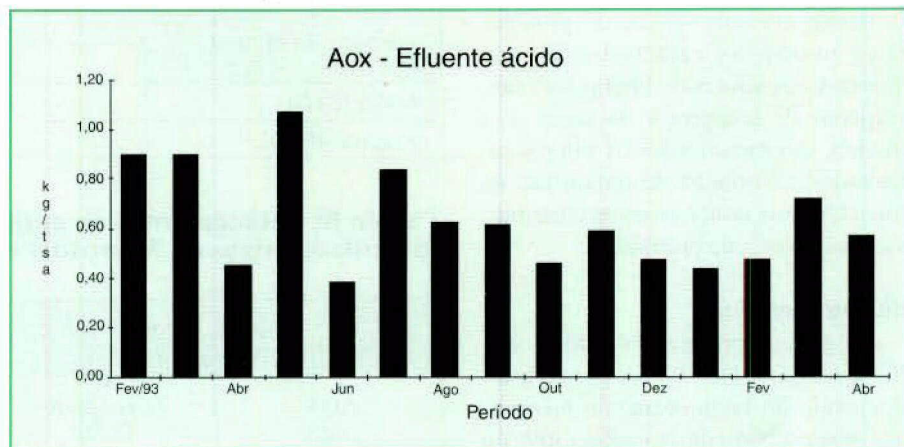


Figura 8: Variação média mensal das concentrações de AOX (Kg/tsa) no efluente alcalino do branqueamento da BSC no período de fev/93 a abril/94

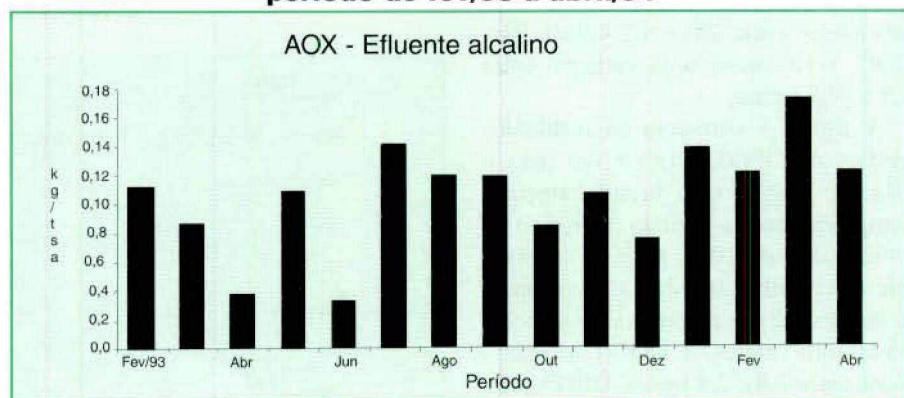


Figura 9: Variação média mensal das concentrações de AOX (kg/tsa) no efluente alcalino do branqueamento da BSC no período de fev/93 a abril/94



Figura 10: Variação média das concentrações de AOX (Kg/tsa) no efluente de saída do tratamento secundário da BSC no período de fev/93 a abril/94



Tabela 6: Relação entre as concentrações média de AOX e toxicidade (sistema Microtox) nos efluentes do tratamento secundário

Entrada lagoa		Saída lagoa	
AOX mg/l	Toxicidade CL50	AOX mg/l	Toxicidade CL50
10,4	88,60%	2,4	NT

NT - não tóxico

conforma os dados reportados por (2), (3) e (4), quando relatam que alguns com-postos químicos, ou grupo de compostos químicos, são responsáveis por provocar efeitos fisiológicos negativos em alguns organismos mesmo em efluentes de fábricas sem qualquer forma de bran-queamento.

A figura 4 apresenta os resultados médios de perdas de fibras para os efluentes das máquinas de secagem e papel.

Com o monitoramento dos efluentes da máquina de secagem e pela adoção de ações corretivas pela operação da área, constatou-se uma redução significativa das perdas, que a partir de março/94 vem mantendo valores inferiores a 1,5% em relação à produção total de celulose distribuída para as máquinas.

A máquina de papel iniciou sua operação em março de 1993, podendo-se observar uma queda significativa das perdas já a partir de junho de 1993. Na ocasião, criou-se um grupo de trabalho específico para tomar ações corretivas quanto à minimização das perdas. De um mapeamento de vários pontos potenciais de contribuição, o transbordo do tanque de água branca se mostrou como o mais significativo. Coube, como medida corretiva, o reaproveitamento destes fluxos no tanque de água turva e filtro grossador.

Estação de tratamento de efluentes

A figura 5 apresenta os valores de sólidos suspensos para entrada e saída do tratamento primário, incluindo as curvas setoriais para os efluentes da secagem e papel. A avaliação da série temporal para remoções de sólidos em suspensão mostra eficiências médias de 95% para o período de agosto de 1992 a abril de 1994.

Na figura 6, são apresentados os valores de DBO5 na entrada e saída do tra-

tamento secundário, incluindo as curvas setoriais para os efluentes do branqueamento. Podem ser observadas eficiências médias de remoção de matéria orgânica de 97% a partir de agosto de 1992. Estes resultados se devem à busca contínua para diminuição das maiores contribuições de cargas setoriais, permitindo operar o tratamento de efluentes com baixas cargas de entrada.

O nível de substituição de dióxido de cloro, no primeiro estágio de branqueamento, tem apresentado efeito na eficiência de redução dos níveis de AOX no sistema secundário. A remoção de AOX no sistema de tratamento biológico, em relação aos efluentes de entrada da lagoa, foi de 79,5% para 30% de substituição, 77,3% para 50% e 52% para campanhas ECF.

Os valores de AOX com relação à carga específica (kg/tsa) foram também reduzidos. Para o efluente geral, a remoção média de AOX foi de 78,5% em todos os níveis de substituição de cloro por dióxido de cloro no estágio C/D (figuras 9 e 10).

A tabela 6 resume os valores médios obtidos para os testes de toxicidades aguda e comparação com os de AOX para os efluentes de entrada e saída do tratamento secundário. Avaliações estatísticas indicaram não haver correlação significativa entre esses dois parâmetros. Os dados dos testes de toxicidade aguda são utilizados na avaliação da eficiência do sistema de tratamento de efluentes da BSC.

Com relação aos níveis de toxicidade dos efluentes de entrada e saída do tratamento secundário, observa-se na tabela 6 que o efluente de entrada apresentou uma toxicidade média CL50 de 88,6%, com unidade tóxica aguda de 1,1 UTa, enquanto o efluente de saída do sistema

mostrou-se um efluente sem nenhuma toxicidade aguda.

Conclusões

A caracterização e monitoramento dos efluentes setoriais apresenta-se como uma importante ferramenta de controle ambiental na indústria.

A disponibilidade de informações que permitam a pronta identificação de um eventual problema na fonte geradora possibilita atenuar rápida e racionalmente na sua solução, garantindo maior segurança ao sistema de tratamento externo contra cargas de choque e, conseqüentemente, à proteção ambiental.

Nos atuais processos de branqueamento da BSC (convencional e ECF), as emissões de compostos organoclorados (medidos como carga específica em kg/tsa de AOX) dos efluentes para o corpo receptor situam-se abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental de países com grande atividade industrial de celulose e papel (1).

Estas informações, associadas a um sistema de monitoramento setorial, permitem estabelecer metas internas de redução de cargas com base nos resultados obtidos após os tratamentos primário e secundário. A comparação entre as cargas setoriais e as cargas na entrada e saída do tratamento representa um meio adequado para o estabelecimento de metas mais restritivas no lançamento das cargas nos setores mais significativos.

Referências bibliográficas

1. SUZUKI, M. - *Waste Water Treatment in Japanes and Paper Industries Today*. In: 1994 TAPPI International Environmental Conference, Portland: 57-64.
2. COCKRAM, R. - *FCF: Is it Really as Solution?* In: *Pulp & Paper International - Viewpoint*. Vol. 35, Nº 3. (1993).
3. GRAVES, J. W., et al - *Effect of Chlorine Dioxide Substitution, Oxygen Delignification and Biological Treatment on Bleach-plant Effluent*. In.: *Tappi Journal*, Vol. 76, Nº 7. 153-158pp. (1993).
4. SOLOMON, K.; HAROLD, B.; HUGGET, R.; MACKAY, D.; MACKKAGUE, B. - *A Review and Assessment of the Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp*. *Alliance for Environmental Technology, Canada*. 75 p. (1993) ▲