

M-95:17



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL  
CEP: 04108-040 - Rua Ximbó, 165 - Fone: (011) 574-0166 - Fax: (011) 571-6485 - São Paulo - SP - Brasil

## **TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS**

**De 22 a 24.05.95**

**São Paulo**

**VITO MARCELLO GRIECO  
GRIECO ENGENHARIA**

Tecnologia de Controle de Poluição das Águas  
Tratamento de Efluentes Hídricos

PREFÁCIO

As exigências da legislação em vigor quanto ao Controle Ambiental, somadas à necessidade de implantação e adequação de tratamento de efluentes nas indústrias de Celulose e Papel, justificam muito bem este material didático, condensado exclusivamente para o Curso de Tratamento de Efluentes Hídricos.

Vito Marcello Grieco, o autor, Eng<sup>o</sup> Químico pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, atual proprietário da Grieco Engenharia, possui mais de 15 anos de experiência junto à área de tratamento de resíduos industriais, engenharia ambiental e aplicações na área de biotecnologia. Especificamente no setor de Celulose e Papel.

É um dedicado estudioso dos processos de obtenção de Celulose e Papel e sua influência no meio ambiente, prestando assessoria a categorizadas empresas.

O presente trabalho envolve desde o processo de obtenção da polpa, até o tratamento dos despejos líquidos das fábricas de Celulose e Papel. O apêndice anexo é composto de três trabalhos complementares.

Acreditamos na idoneidade do presente manual e desejamos que seja útil a todos os que dele fizer uso.

Coordenação de Eventos  
ABTCP - Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel.

## ÍNDICE

	Pág.
01. INTRODUÇÃO . . . . .	01
02. PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OBTENÇÃO DE POLPA . . . . .	02
2.1 Generalidades . . . . .	03
2.2 Preparação da Madeira . . . . .	05
2.3 Descrição do Processo . . . . .	07
2.4 Recuperação do Licor Negro. . . . .	11
2.5 Branqueamento . . . . .	22
2.6 Obtenção de Polpa Através de Outras Matérias Primas . . . . .	26
03. ORIGEM E NATUREZA DOS DESPEJOS LÍQUIDOS INDUSTRIAIS. . . . .	27
Cargas poluidoras dos resíduos líquidos industriais. . . . .	29
Volume dos despejos industriais. . . . .	29
3.1 Águas Residuárias de Fábricas de Polpa. . . . .	30
Polpeamento alcalino. . . . .	35
3.2 Despejos da Produção de Polpa a partir de outras matérias primas (Fibras de Linho, Algodão, Juta, Esparto, Fibras Textéis, Trapos ou Resíduos). . . . .	37
3.3 Águas Residuárias do Processo de Branqueamento. . . . .	39
3.4 Águas Residuárias de Fábricas de Papel. . . . .	42
04. CONTROLE DE POLUIÇÃO NO PROCESSO PRODUTIVO . . . . .	44
4.1 Digestão, Lavagem e Peneiramento . . . . .	45
4.2 Branqueamento . . . . .	46
4.3 Condensados dos Evaporadores. . . . .	46
4.4 Caldeira de Recuperação . . . . .	46
4.5 Máquina de Papel. . . . .	46
4.6 Casa de Força . . . . .	46
4.7 Água de Refrigeração. . . . .	47
05. PRODUÇÃO DE SUB-PRODUTOS . . . . .	48
5.1 Recuperação de Lignina do Licor Negro . . . . .	48
5.2 Recuperação do óleo Remanescente. . . . .	48
5.3 Recuperação da Terebintina Sulfato. . . . .	49
5.4 Recuperação de Outros Materiais . . . . .	50

06.	EFEITOS DELETÉRIOS NO MEIO AMBIENTE. . . . .	51
6.1	Efeitos dos Despejos Líquidos Industriais nos Corpos D'Água	55
07.	TRATAMENTO DOS DESPEJOS LÍQUIDOS DE FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL.	57
7.1	Pré Tratamento. . . . .	57
7.2	Tratamento Primário . . . . .	60
7.3	Tratamento Secundário . . . . .	61
7.3.1	Lagoas de Estabilização. . . . .	62
7.3.2	Lagoas de Estabilização Aeradas. . . . .	67
7.3.3	Lodos Ativados . . . . .	71
7.3.4	Filtros Biológicos . . . . .	76
7.4	Disposição de lodo e Resíduos Concentrados. . . . .	76
7.5	Tratamento Terciário. . . . .	80
08.	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA. . . . .	81

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição causada pelos despejos líquidos de fábricas de celulose e papel é um problema de vulto: poucas indústrias têm necessidades tão grandes de água em seu processo de fabricação.

Assim, o volume de despejo é de cerca de 80 a 140m<sup>3</sup> de produto fabricado em uma indústria de celulose pelo processo Kraft sendo a quantidade de material poluidor da ordem de 250 a 600 g de carga orgânica para cada m<sup>3</sup> de despejo.

Os despejos líquidos de fábricas de celulose, papel e congêneres, particularmente quando o manufaturado é obtido por processos químicos, são bastante complexos e variáveis, quer do ponto de vista qualitativo quer do quantitativo.

O efeito da poluição é em parte função da composição química do despejo industrial; este, por sua vez, influe decisivamente na escolha do processo de tratamento a ser adotado antes da disposição final.

## 2. PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OBTENÇÃO DE POLPA

A polpa é o material celulósico fibroso utilizado na produção de papel e produtos derivados da celulose, como rayon, celulose carboximética, nitrocelulose, acetato de celulose e outros. Sendo a madeira uma fonte abundante de celulose, e a principal matéria-prima utilizada na manufatura de polpa. Entretanto também são utilizados outros produtos similares, como algodão, palha, linho, cânhamo e fibra de juta para essa finalidade. Devido à diversidade de matéria-prima e produtos manufaturados, uma grande variedade de polpa pode ser produzida, cobrindo uma larga faixa de composição química e forma física.

A polpa de madeira pode ser classificada em quatro grupos distintos:

- Polpa mecânica ou polpa preparada mecanicamente, produzida pela desintegração mecânica da madeira na presença de água, com rendimento da ordem de 95%.
- Polpa química mecânica ou quimomecânica obtida pelo amolecimento da madeira através de tratamento semi-químico, empregando fundamentalmente a energia mecânica e química para a separação das fibras.

A faixa de rendimento deste processo é da ordem de 85 a 90%

- Polpa semi-química, obtida em condições enérgicas de cozimento seguindo-se desfibramento através de processo mecânico. A eficiência deste processo varia na faixa de 65 a 85%.

Polpas químicas, obtidas por tratamento químico, o qual remove as ligações entre ligninas, permitindo que as fibras sejam separadas por pequeno esforço mecânico.

A faixa de rendimento da polpa química não branqueada é da ordem de 42 a 58%, dependendo da espécie de madeira e da digestão química. O polpeamento químico abrange o processo de polpeamento alcalino (processo sulfato ou Kraft) e polpeamento ácido (processo sulfito).

## 2.1 GENERALIDADES

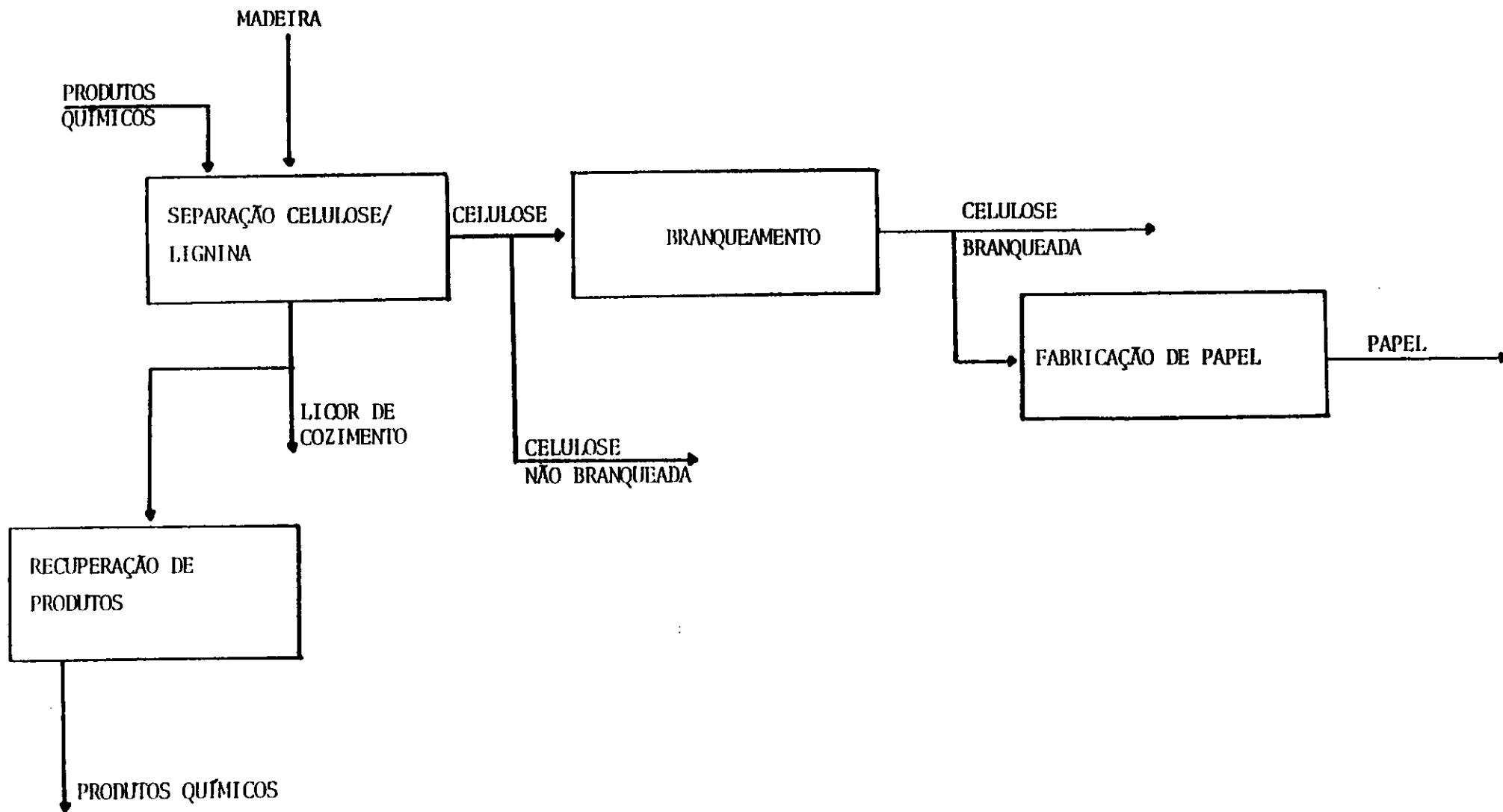
A confecção de papel, assim como a manufatura de tecidos pode ser realizada em duas fases: polpeamento da madeira e a obtenção do produto final, o papel. A matéria prima é geralmente reduzida à fibras que são consecutivamente refinadas, algumas vezes lavadas e secas.

A fabricação do papel é geralmente integrada ao polpeamento de forma que a polpa recebe enchimento, acabamento e o produto é transformado em folhas de papel. Os enchimentos geralmente utilizados são argila, talco, e gesso.

As quatro grandes categorias de polpeamento são ground wood, soda, Kraft (sulfato) e sulfito conforme já descrito anteriormente.

A figura 1 apresenta um fluxograma simplificado de uma fábrica de celulose e papel. Neste trabalho vai ser dada ênfase apenas ao processo Kraft, o mais comum no Brasil.

FIGURA 1 FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UMA FÁBRICA DE PAPEL E CELULOSE





## 2.2 PREPARAÇÃO DA MADEIRA

A preparação da madeira é iniciada com o corte da árvore. Em climas quentes, a madeira é entregue à fábrica o mais rápido possível após ter sido cortada. O armazenamento em clima quente e úmido, em poucas semanas, causa perda de fibras e manchas devido a presença de fungos. Entretanto em climas frios a madeira é armazenada durante vários anos sem perdas apreciáveis de fibras e da qualidade.

Do armazenamento, a madeira é enviada à preparação prévia de descascamento e lavagem dos troncos. O grau de separação da casca e da limpeza depende essencialmente do uso final da polpa e da facilidade com que cada espécie de madeira é descascada. Qualquer casca ou material estranho não removido dos troncos consumirá maior quantidade de reativos no processo de cozimento, resultando em fibra de qualidade inferior.

Após o descascamento e lavagem, os troncos de madeira são cortados em cavacos de tamanhos adequados ao cozimento. O tamanho dos cavacos é um fator importante na preparação da madeira, pois cavacos demasiadamente pequenos resultam em cozimento excessivo e cavacos relativamente grandes não recebem cozimento adequado internamente.

A madeira cortada em cavacos é peneirada, selecionada e armazenada para posteriormente ser enviada aos digestores.

O material fino produzido durante o corte da madeira em cavacos, geralmente, é queimado junto com as cascas para produzir vapor utilizado na indústria. Os cavacos maiores separados no peneiramento são novamente cortados, retornando às peneiras.

Muitas indústrias manipulam enormes quantidades de cascas, da ordem de 10 a 25% do peso total seco do tronco.

Para cada  $m^3$  sólido de madeira, 30 a 70kg da casca são removidos.

Em sistemas de descascamento a seco, esta parcela corresponde a 40% do total. Já nos úmidos, a casca é pressionada a uma secura elevada (40% dos 15-18%).

A casca pode ser queimada, juntamente com óleo, no entanto a simples incineração pode causar emissões atmosféricas do tipo "fly-ash".

Já no descascamento úmido o maior problema é a poluição da água e o seu volume.

Na maioria dos processos de polpeamento, os troncos descascados são cortados, após lavagem. Os pedaços já cortados, dimensão de 30 x 30 x 4mm, poderão ser novamente lavados, antes de serem levados ao digestor.

O consumo de água em processo úmido pode chegar a 30 m<sup>3</sup> de água/m<sup>3</sup> de madeira sólida. Muitas instalações utilizam a água de branqueamento como forma de reduzir este consumo.

No caso de utilização de outras matérias-primas que não madeiras existem procedimentos específicos que podem ser encontrados na referência bibliográfica.

Na figura 2 é apresentado o fluxograma simplificado da preparação da madeira.

### 2.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Atualmente, o polpeamento alcalino é realizado quase exclusivamente pelo processo sulfato ou Kraft. Este processo é similar ao antigo processo soda, resultando porém, num produto de melhor qualidade e de maior rendimento.

O licor de cozimento do processo sulfato consiste de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, podendo haver ainda carbonato de sódio e pequenas quantidades de sulfato de sódio. O termo "sulfato", como se pode notar, é incorreto: uma vez que não é agente ativo de cozimento, sendo usado apenas como reagente de reposição das perdas de soda cáustica e sulfeto de sódio, transcorridas durante o polpeamento.

O processo de obtenção de polpa Kraft inicia-se com o descascamento e corte dos troncos, os quais são levados até os digestores e introduzidos pela parte superior simultaneamente com o licor de cozimento.

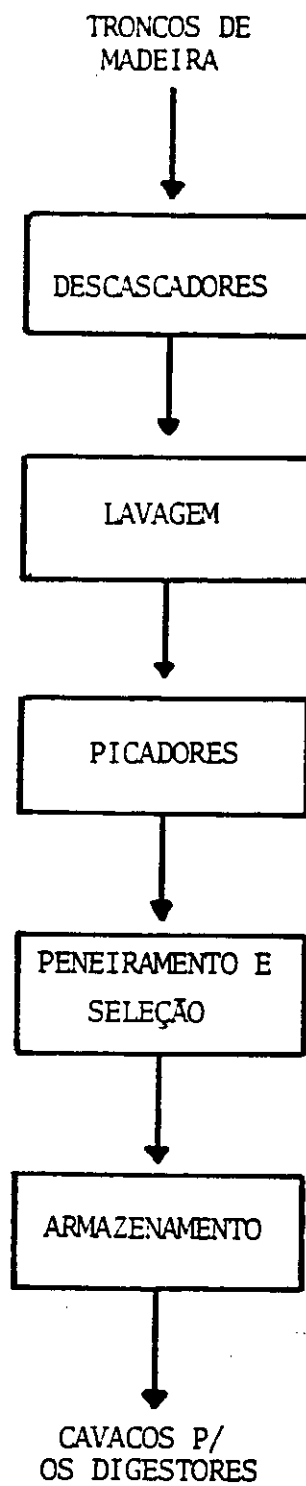


FIGURA 2 FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA PREPARAÇÃO DA MADEIRA

Durante a fase de cozimento, o ar do digestor é eliminado pela introdução de vapor aquecido, o qual aumenta a pressão e a temperatura, destilando os compostos voláteis da madeira, por exemplo terebintina, permitindo a penetração do licor nos cavacos e conseqüente dissolução dos compostos solúveis existentes na madeira. Quando a pressão atinge a faixa de 3,5 a 4,2 Kg / cm<sup>2</sup>, inicia a formação de sulfetos e mercaptanas, havendo também aceleração na velocidade de delignificação. Devido ao aumento acelerado da temperatura e pressão, o desprendimento de gases não condensáveis diminui e a lignina dissolve-se rapidamente. Nessa temperatura, entretanto, a celulose é severamente atacada pelo hidróxido de sódio, não causando, porém, dano à polpa, devido à sua baixa concentração no licor nesse ponto. Esse ataque a celulose também é retardado pela ação reguladora do complexo sódio-lignina e pelo sulfito de sódio.

Experiências mostraram que a velocidade de cozimento depende essencialmente da alcalinidade e da quantidade de enxofre presente no licor. Os efeitos colaterais da alta alcalinidade (ataque químico à celulose) podem ser compensados usando-se enxofre até um limite máximo, após o qual não se melhora a velocidade de reação ou a qualidade da polpa. A quantidade de enxofre varia entre 3 a 5% em relação à madeira (aproximadamente 12 a 20% de sulfidez). Quantidades de enxofre inferior a 12% em sulfidez originam polpa sulfato semelhante à polpa soda.

O tempo de cozimento dos cavacos de madeira é pré-determinado em condições de pressão e temperatura. Geralmente utilizam-se de 2 a 4 horas à pressão de 7,0 a 7,7 Kg/cm<sup>2</sup> e temperatura de 180°C. No caso de madeiras resinosas destila-se aguarrás e outros voláteis, os quais podem ser condensados e vendidos como sub-produtos.

Ao término do cozimento, o licor e a pasta resultante são "soprados" ao tanque de descarga pelo vapor sob pressão ainda existente no digestor. No tanque de descarga tem-se a polpa e licor negro constituído de reativos remanescentes do cozimento, lignina e outros sólidos extraídos da madeira. A polpa e o licor negro são então, diluídos com água de lavagem contendo pequena porcentagem de licor negro, proveniente dos lavadores de polpa, sendo posteriormente enviados aos desfibradores e ao sistema de lavagem, onde a polpa é separada do licor.

A polpa lavada é enviada aos depuradores, nos quais é retirado o material não desintegrado, sendo em seguida encaminhada aos tanques de branqueamento.

Parte do licor negro dos lavadores é utilizado como diluente concentrado proveniente do cozimento e na fase de suspensão da polpa nas primeiras etapas de lavagem. O restante é enviado à unidade de recuperação de produtos químicos.

Na figura 3 é apresentado o fluxograma simplificado do processo industrial de obtenção da polpa alcalina pelo método Kraft.

#### 2.4 RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO

No processo de cozimento alcalino, é comum práticas para recuperar o álcali do licor residual a fim de reutilizá-lo no processo. O hidróxido de sódio é um produto químico, relativamente dispendioso e sua perda durante o processo de recuperação é uma constante preocupação dos técnicos nas fábricas de papel e celulose.

As etapas que envolvem o processo de recuperação do licor são' a lavagem da polpa para remover os produtos químicos, concentração do licor resultante através de evaporação; queima do licor concentrado em fornos especiais para converter em carbonato de sódio e caustificação do carbonato por tratamento com óxido de cálcio. Durante a caustificação o carbonato de sódio é convertido em hidróxido de sódio e o carbonato de cálcio formado como sub-produto é removido por sedimentação. As várias etapas envolvidas no processo de recuperação são apresentadas no fluxograma cíclico na figura 4.

As perdas de produtos químicos ocorrem na lavagem da polpa e do lodo, na queima do óxido de cálcio e no forno.

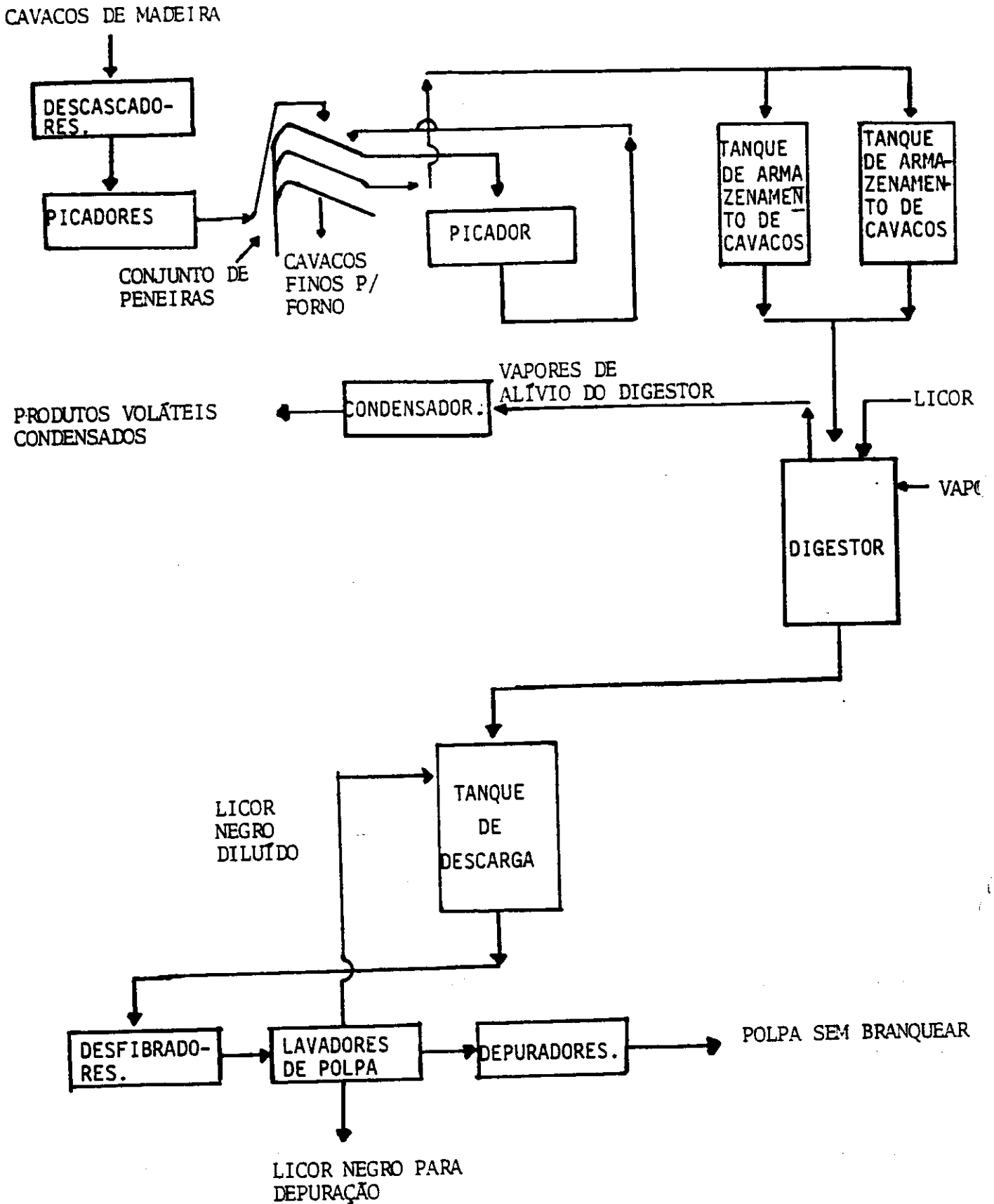


FIGURA 3 FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE OBTENÇÃO DE POLPA ALCALINA PELO MÉTODO KRAFT.



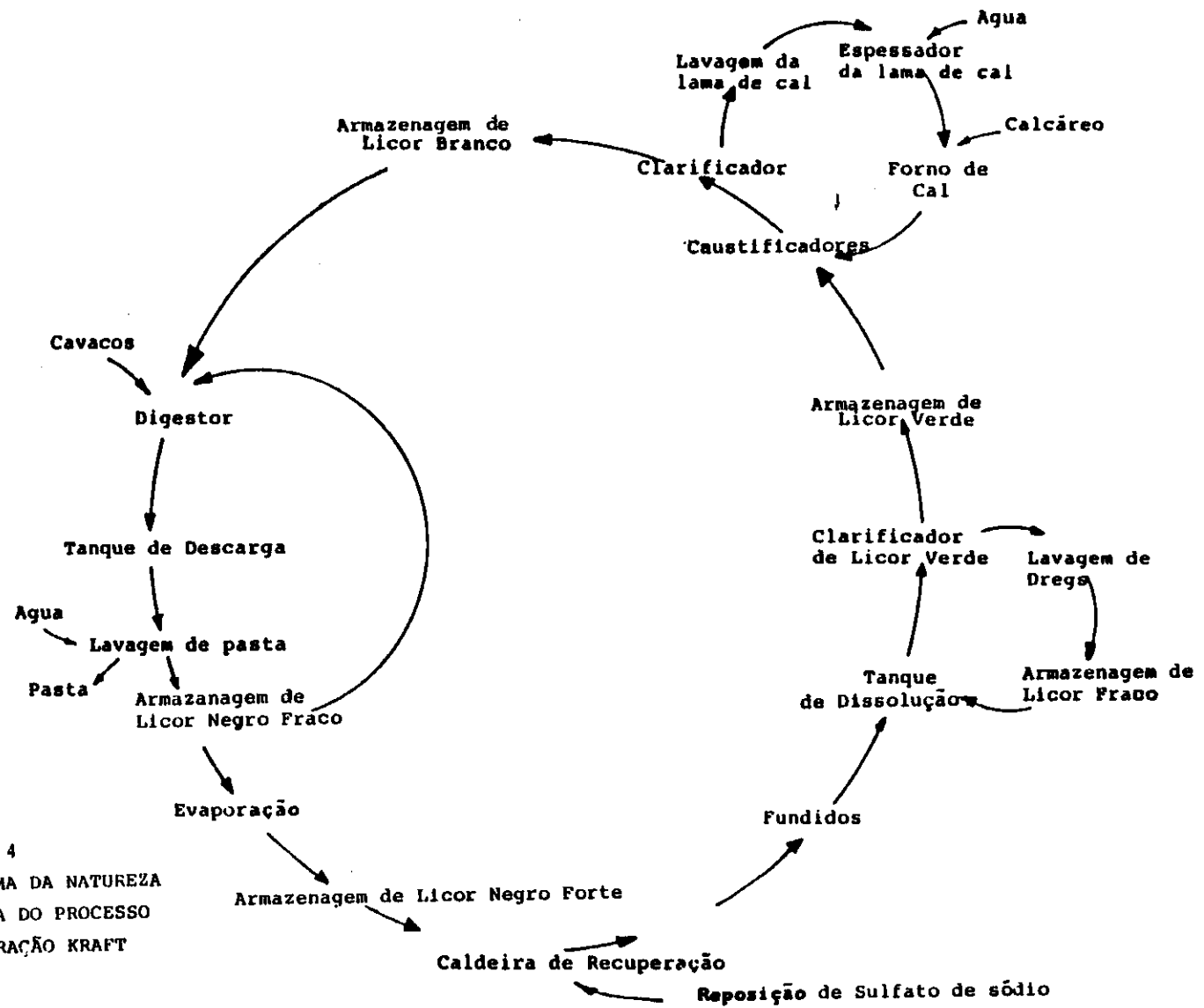


FIGURA 4  
 DIAGRAMA DA NATUREZA  
 CÍCLICA DO PROCESSO  
 RECUPERAÇÃO KRAFT



Por exemplo na utilização de 136Kg de sulfato de sódio, aproximadamente 68Kg são perdidos através de chaminé, 45 Kg no processo de lavagem e 9 Kg são perdidos por absorção pelas fibras. Em um sistema eficiente, a perda total dos produtos químicos é de 3 a 5% da soda original adicionada no digestor.

A lavagem da polpa tem por finalidade a purificação das fibras e recuperação do álcali para reciclagem no processo.

A eficiência de recuperação do álcali neste estágio é, normalmente, de 98 a 99% ou, em outras palavras, as perdas de produtos químicos (quantidade de produtos químicos deixados na polpa) deverão ser menores do que 13 a 23Kg de sulfato de sódio por tonelada de polpa.

A lavagem da polpa deve ser feita com uma quantidade mínima de água.

Para uma boa operação do sistema de lavagem, a diluição do licor proveniente dos digestores, a ser enviado aos evaporadores, deverá ser menor que 0,8 Kg de água por Kg de polpa seca. A lavagem em contra-corrente nos lavadores a vácuo de múltiplos estágios ou em difusores é empregada, utilizando na primeira lavagem o licor diluído oriundo da lavagem anterior e na última lavagem empregando água aguecida. Em modernas fábricas empregam-se, geralmente, lavadores de múltiplos estágios envolvendo três ou quatro estágios e, em alguns casos, cinco estágios.

Nesta operação de lavagem são empregados cerca de 6 a 8 litros de água fresca por Kg de polpa e uma temperatura de 55 a 65° C na última água de lavagem.

O licor de cozimento proveniente dos digestores junto com a água resultante da operação da lavagem da polpa e comumente chamado de licor negro. Este licor contém praticamente todo o álcali originalmente adicionado (e metade do peso da madeira empregada). Em muitas fábricas, parte deste licor negro é estocado em tanques apropriados e utilizado na diluição do licor fresco. O licor negro não reutilizado é enviado ao sistema de recuperação de álcali.

O licor negro combinado com a água resultante da operação de lavagem origina cerca de 7000 a 9000 Kg de licor total por tonelada de polpa. Os sólidos contidos nesse licor são geralmente da ordem de 15 a 22% com uma média de 17%. Desta maneira, a quantidade total de sólidos presentes no licor negro é de 1000 Kg no emprego de madeira dura e 2000 Kg na utilização de madeira mole no processo de polpeamento.

O licor negro diluído proveniente das operações de lavagem é concentrado por evaporação permitindo a combustão e a queima no forno de recuperação através do efeito da matéria orgânica presente no licor. A evaporação inicialmente é feita em evaporadores a vácuo de múltiplo efeito, no qual o licor passa pelos tubos em contra-corrente ao fluxo do vapor. Assim, o licor é evaporado pelo contato indireto com vapor proveniente do efeito (estágio) anterior.

A concentração de sólidos presentes no licor negro após a evaporação é de 50 a 55%. O licor com essa concentração é enviado aos evaporadores de contato direto do tipo cascata, no qual os sólidos são concentrados a 55-70% utilizando gás e temperatura da ordem de 200 a 320°C, oriundo do forno de recuperação.

Dos evaporadores de contato direto o licor concentrado é encaminhado ao forno de recuperação no qual ocorre: a evaporação da água remanescente presente no licor, a decomposição da matéria orgânica em carbono, sais de sódio inorgânicos e gases voláteis e a queima do carbono em presença de ar quente.

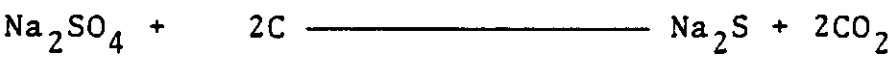
A maioria dos ions sódio contido no licor é convertido em carbonato de sódio, devido ao excesso de dióxido de carbono presente durante o processo de combustão e queima.

As fábricas antigas que processam polpa soda, empregam fornos cilíndricos rotativos na queima do licor.

Nestes fornos, o carbono é parcialmente queimado, formando resíduo na forma de cinza, contendo de 20 a 25% de carbono. As perdas de produtos químicos originadas na queima do licor nesses fornos rotatórios é geralmente de 1 a 20 Kg de soda, na forma de cinza, por tonelada de polpa.

As fábricas que utilizam o processo sulfato geralmente empregam fornos estacionários.

O licor concentrado proveniente dos evaporadores é pulverizado sobre pressão nas paredes dos fornos, resultando na formação de gás, queima do carbono e decomposição dos materiais inorgânicos. Neste processo ocorre uma reação fundamental, onde o sulfato de sódio, adicionado como reagente de reposição, é reduzido a sulfeto de sódio pelo carbono remanescente presente no forno. A reação endo-térmica envolvida neste processo, apresentada a seguir, necessita de 1500Kcal por Kg de sulfato de sódio.



A perda de produto químico que normalmente ocorre através da emissão de gases à atmosfera durante a operação do forno de recuperação, é da ordem de 35 a 70Kg de sulfato de sódio por tonelada de polpa.

Os produtos químicos recuperados são descarregados pelo fundo do forno de recuperação na forma de massa fundida, consistindo de uma mistura de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, praticamente isenta de carbono. Esta massa fundida é encaminhada aos tanques de dissolução, onde é dissolvida com água, resultando no chamado licor verde, o qual contém impurezas como compostos de ferro, carbono e material refratário, perfazendo uma massa total média de 5 a 7 Kg por tonelada de polpa. Nas antigas fábricas de soda, a massa fundida era lixiviada a fim de remover os sais de sódio solúveis do carbono insolúvel, sendo o licor verde resultante enviado diretamente ao processo de caustificação.

Entretanto, atualmente, nas fábricas de sulfato e soda a massa fundida é dissolvida juntamente com o reciclo das águas de lavagem dos lavadores de sedimento, e o licor verde produzido encaminhado ao clarificador para remoção das impurezas originadas no forno de recuperação, antes de seguir ao setor de caustificação.

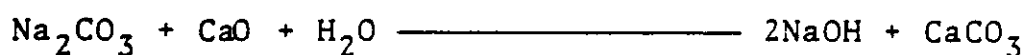
A caustificação é feita pelo tratamento do licor com agentes coagulantes para remoção das impurezas por sedimentação em um tanque conhecido como clarificador de licor verde, com consequente formação de sedimento no fundo do tanque, o qual após ser removido é diluído com água fresca e enviado aos lavadores de sedimento.

O licor verde clarificado é enviado ao processo de caustificação, o qual consiste da reação entre o óxido de cálcio e o licor verde clarificado formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio. As principais finalidades da caustificação são:

- converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio;
- clarificar o licor branco resultante e
- recuperar e calcinar a lama de cal resultante.

No processo de caustificação, o licor verde clarificado é bombeado aos tanques de hidratação, geralmente após passar através de um trocador de calor para ajuste de temperatura. Neste ponto, dependendo da quantidade de carbonato de sódio contido no licor verde, o óxido de cálcio é adicionado através de um dispositivo de controle de dosagem.

A suspensão de leite de cal resultante é bombeada aos classificadores para remoção do material granulado e posteriormente enviada aos tanques de caustificação, nos quais ocorre a seguinte reação:



Normalmente, a fim de acelerar a reação, esta é feita a uma temperatura entre 100 e 105°C.

No sistema de caustificação contínuo, o licor totalmente caustificado contendo carbonato de cálcio em suspensão é bombeado aos decantadores, onde a lama resultante, contendo carbonato de cálcio, é removida continuamente através do fundo do decantador e o sobrenadante, chamado "licor branco", é removido pela parte superior da unidade. O licor branco sobrenadante, contendo essencialmente hidróxido de sódio recuperado, é enviado aos tanques de estocagem para posteriormente ser utilizado nos digestores como parte do licor de cozimento. A lama dos decantadores, além do carbonato de cálcio, contém ainda uma quantidade considerável de hidróxido de sódio, o qual é recuperado por lavagem nos lavadores de lama.



Esta lavagem é feita em contra-corrente de maneira que a lama é agitada no interior do tanque juntamente com a água reciclada dos filtros à vácuo e água fresca.

A lama lavada é estocada em tanques apropriados e posteriormente encaminhada aos filtros à vácuo nos quais sofre lavagem com água fresca.

A lavagem é feita normalmente em dois estágios, a fim de reduzir a soda remanescente na lama de 22% à 0,5 (base seca).

A lama de cal, após a filtração à vácuo, contém uma porcentagem de 55 a 60% de spolidos. A maioria das fábricas seca e queima esta lama a fim de recuperar o óxido de cálcio para reutilização no processo de caustificação. Em algumas fábricas, parte da lama não é queimada, sendo refinada a um determinado grau de textura para ser utilizada como material de enchimento nas fábricas de papel.

O fluxograma do sistema de recuperação de produtos químicos do processo alcalino (soda e sulfato) é apresentado na Figura 5.

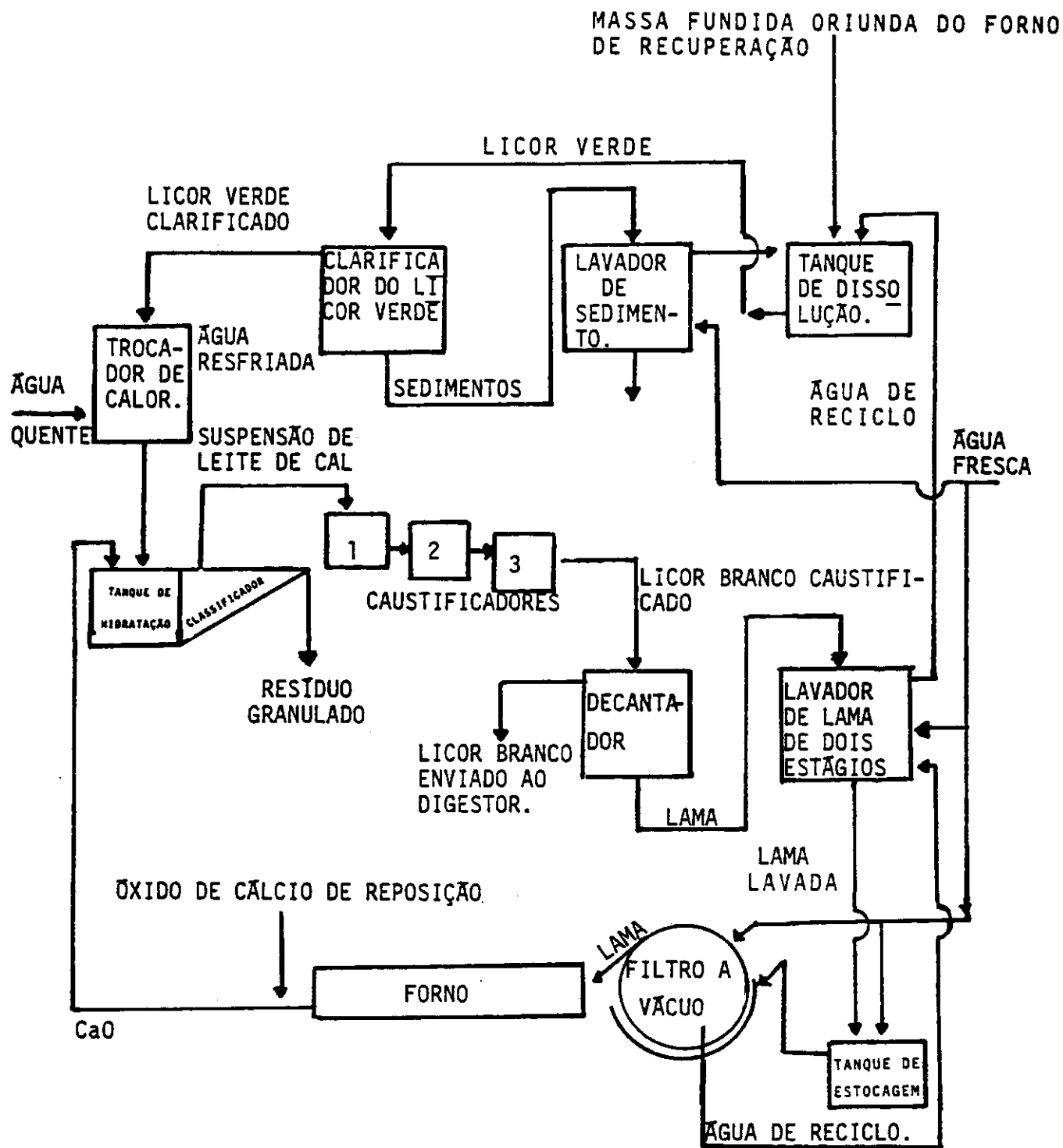


FIGURA 5 FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS DO PROCESSO ALCALINO (SODA E SULFATO).

## 2.5 - BRANQUEAMENTO

As polpas obtidas através dos diversos processos de delignificação ou polpeamento, citados anteriormente, contêm impurezas que não são completamente removidas durante o processamento, tendo portanto, necessidade de serem submetidas ao branqueamento.

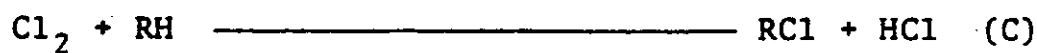
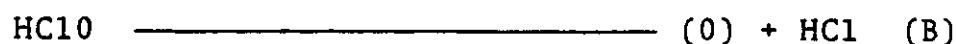
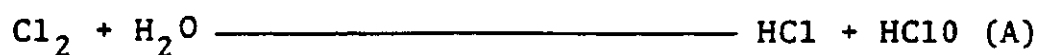
O principal objetivo do branqueamento é a produção de polpa branca de cor estável obtida com menor custo possível e efeitos deletérios mínimos, além de extrair ao máximo a quantidade de materiais não desintegrados remanescentes por intermédio do processo de oxidação, completando, dessa maneira, a separação dos feixes de fibras.

Os agentes de branqueamento ou purificação de maior emprego na indústria de celulose e papel são o cloro e o hipoclorito. Além destes produtos, outros agentes de branqueamento são utilizados em menores quantidades, como o peróxido, dióxido de cloro, clorito e oxigênio puro.

O processo de branqueamento é desenvolvido, geralmente, através de várias fases, nas quais adicionam-se gradativamente os reativos de branqueamento, efetuando lavagens intermediárias com água ou álcali, a fim de remover os produtos solúveis resultantes da reação da fase precedente.

As principais reações que ocorrem no processo de branqueamento são a solubilização e a remoção do material colorido, constituído principalmente de lignina e seus derivados, pelos reativos de purificação.

O branqueamento da polpa é iniciado pela adição de solução saturada de cloro (6gramas de cloro por litro), resultando em reações altamente ácidas devido à formação de ácido hipocloroso (A), clorídrico (B) e reação de substituição (C), representadas pelas seguintes equações:



Após o branqueamento ácido com água de cloro e posterior lavagem, seguem-se as fases de extração alcalina com clorito de cálcio ( $\text{CaCl}_2\text{O}$ ) ou hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ), dependendo da polpa obtida pelos diferentes processos de delignificação, os quais estão relacionados com a espécie de madeira e, consequentemente, com a trituração (polpeamento mecânico) ou tipo de agente de cozimento (polpeamento químico).

Em geral, as polpas mecanicamente preparadas são branqueadas com peróxido, podendo, entretanto, as polpas de madeira dura preparadas mecanicamente serem branqueadas com hipoclorito.

As polpas químicas normalmente são branqueadas com compostos clorados, mistura de hipoclorito e cloro ou somente hipoclorito. As polpas semiquímicas e quimomecânicas são branqueadas com compostos de cloro ou peróxido.

Para acelerar as reações de branqueamento, o material é aquecido a 30 ou 40°C com vapor direto, evitando-se temperaturas superiores que conduzem à formação de cloratos. Ao término do branqueamento, em algumas fábricas, eliminam-se os agentes de purificação remanescentes na polpa pela adição de dióxido de enxofre ou tiosulfato de sódio.

Na figura 6 é apresentado o fluxograma simplificado do processo de branqueamento.

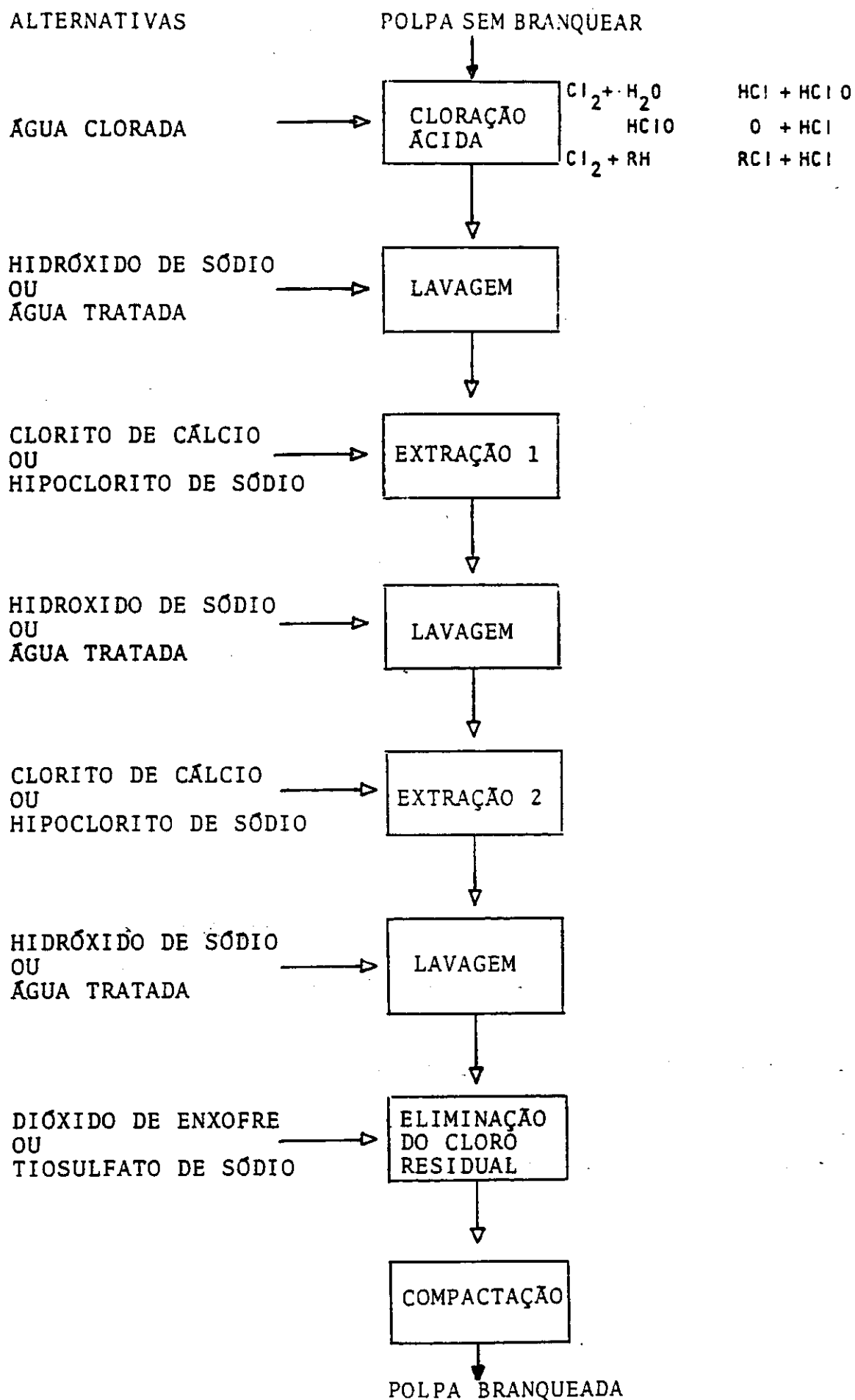


FIGURA 6 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

## 2.6 OBTENÇÃO DE POLPA ATRAVÉS DE OUTRAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na obtenção da polpa celulósica, além da madeira, emprega-se também outras matérias primas, como fibra de linho ou algodão, fibras textéis e trapos.

Estas matérias primas são recebidas na fábrica acondicionadas em fardo, os quais são enviados diretamente ao selecionamento. A matéria prima selecionada é inicialmente triturada, e após serem retiradas as impurezas e materiais estranhos, é posteriormente transportada aos cortadores, sendo reduzida a tamanhos apropriados e encaminhada aos separadores magnéticos a fim de separar os materiais metálicos. A matéria prima isenta de impurezas, materiais estranhos e metálicos é enviada ao digestor rotativo, no qual é introduzido simultaneamente o licor de cozimento constituído de uma solução fracamente alcalina preparada a partir de cal, mistura de cal e carbonato de sódio ou soda cáustica. Com digestor carregado é introduzido vapor, elevando a pressão a  $2,5\text{Kg/cm}^2$ .

No processo de cozimento o digestor gira lentamente, a uma velocidade de  $1/3$  r.p.m, durante um período de 3 a 10 horas, dependendo da qualidade da matéria prima empregada. Após o cozimento, o vapor do digestor é eliminado e o licor residual separado do material fibroso. A massa resultante é enviada aos cilindros lavadores, onde é lavada durante uma ou duas horas, convertida em fibras através da circulação forçada e enviada ao processo de branqueamento.

Na figura 7 é apresentado o fluxograma simplificado da obtenção de polpa celulósica a partir de outras matérias primas.

### 3. ORIGEM E NATUREZA DOS DESPEJOS LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

Normalmente não se tem feito distinção entre as águas residuárias das fábricas de polpa e as de industrialização de papel. Infelizmente não é raro encontrar em algumas literaturas especializadas dessas águas residuárias no tocante as suas caracterizações e seus acondicionamentos, o que constitui um grande erro, pois há entre elas uma acentuada diferença. Embora apenas uma pequena parte das águas residuárias provenientes da fabricação de polpa seja incluída entre aquelas que causam efeitos deletérios aos corpos hídricos, ainda as águas residuárias da fabricação de papel possuem menor carga poluidora do que estas.



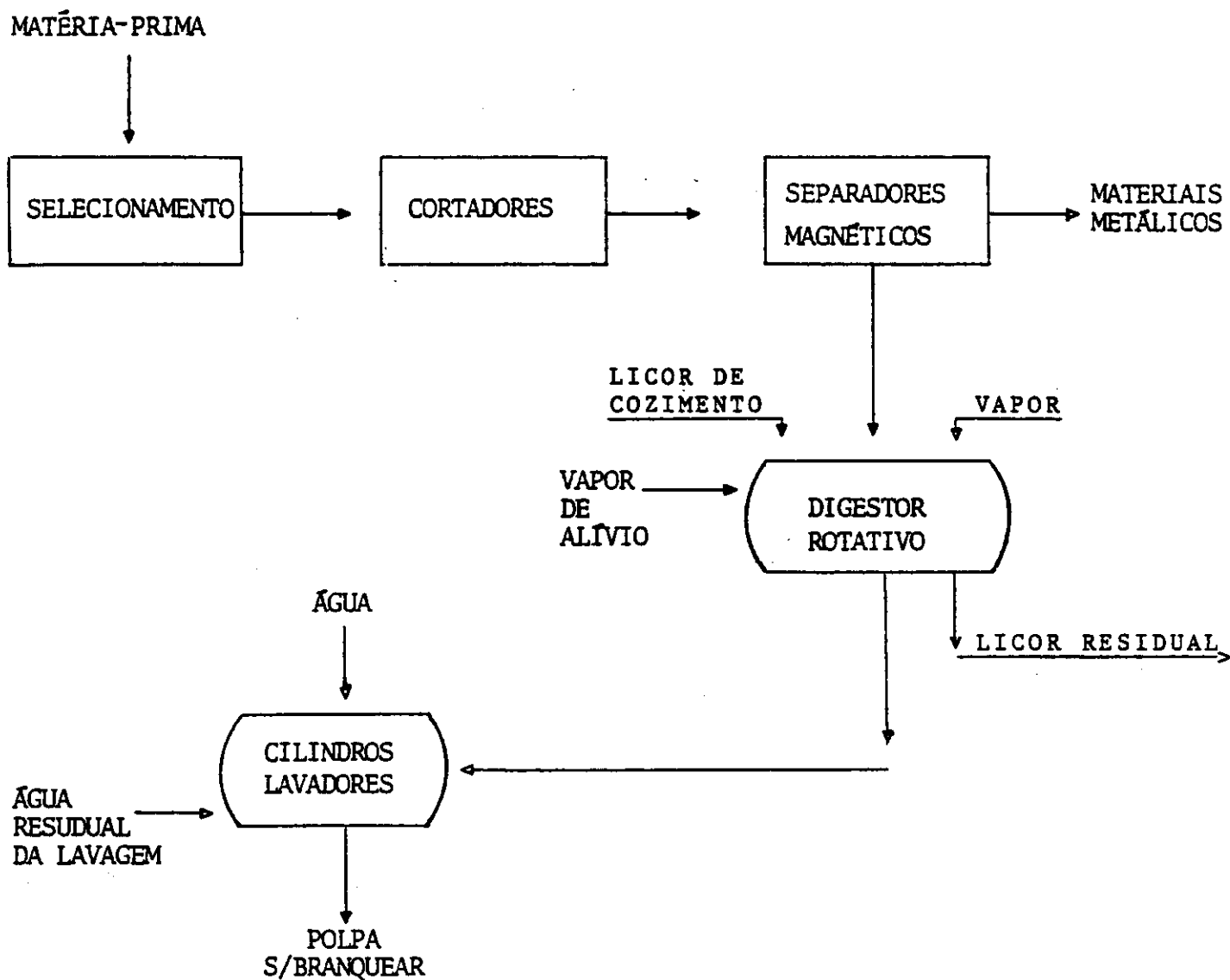


FIGURA 7 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA OBTENÇÃO DE POLPA CELULÓSICA A PARTIR DE OUTRAS MATÉRIAS PRIMAS

## CARGAS POLUIDORAS DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

A carga poluidora contida nos despejos procedentes dos processos de produção de polpa e papel, varia de fábrica para fábrica, dependendo do tipo de polpeamento, qualidade da matéria prima empregada e do produto final desejado. Em geral essas águas residuárias são classificadas no grupo de despejos de características orgânicas, os quais são divididos dependendo do seu estado físico, em matéria dissolvida e sólidos em suspensão. No tocante ao volume dos despejos industriais é necessário frisar a sua importância primordial em relação à poluição das cargas poluidoras, uma vez que na industrialização de polpa e papel são empregadas grandes quantidades de água no processo produtivo.

Entretanto é necessário salientar que esta diluição apenas aumenta o volume do despejo, não minimizando a carga poluidora e seus efeitos deletérios quando lançadas aos corpos hídricos.

## VOLUME DOS DESPEJOS INDUSTRIAIS

Nas indústrias de polpa e papel é essencialmente necessário o emprego de grandes quantidades de "água tratada" diretamente no processo produtivo, sendo utilizada no corte e lavagem da matéria prima, polpeamento, dissolução ou mistura dos ingredientes como cola, material de enchimento (carga), tinta e corantes, além de ser veículo de transporte das

das fibras através dos depuradores, refinadores e máquina de papel, onde desempenha uma função das mais importantes na elaboração do produto acabado. Geralmente, as águas utilizadas nessas indústrias são captadas em corpos hídricos (águas superficiais) e, ocasionalmente, em águas subterrâneas. A maior parte dessas águas retorna aos corpos hídricos de origem, na forma de despejos industriais, sendo uma pequena parte perdida na evaporação, a qual, geralmente, é menor que 5% do volume total empregado no processo produtivo.

Na tabela .1. são apresentados exemplos de volume de despejos industriais produzidos em relação ao produto manufacturado.

### 3.1. ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE FÁBRICAS DE POLPA

As polpas empregadas na produção de papel são obtidas mecanicamente ou, quase exclusivamente, pelo cozimento de fibras vegetais como madeira, palha, fibras de linho e algodão, juta, esparto, resíduos de cânhamo, etc., as quais são dissolvidas com produtos químicos à quente a fim de retirar as substâncias, (materiais nitrogenados, hidratos de carbono, graxas, etc.) originários dessas fibras vegetais resultando em material fibroso (polpa), sendo encaminhado ao sistema de lavagem, no qual uma inevitável parte dessas fibras são arrastadas pelas águas de lavagem. Os produtos químicos constituintes do licor de cozimento junto com as águas de lavagem formam essencialmente as águas residuárias de polpa, as quais contêm principalmente fibras de celulose, substâncias orgânicas dissolvidas e compostos químicos do licor de cozimento. Os diferentes tipos de licor de cozimento empregados nos vários processos de polpeamento caracterizam a água residuária resultante, transmitindo-lhe as suas principais propriedades características.

TABELA 1

VOLUMES DE DESPEJOS INDUSTRIAIS PROCEDENTES DA MANUFATURA DE  
POLPA E PRODUTOS DE PAPEL.

PROCESSO	m <sup>3</sup> /t
<b>Manufatura de polpa</b>	
. polpas Kraft e soda	55-130
. polpa sulfito	150-230
. polpa semiquímica	115-150
. polpa mecânica	15-40
. polpa de papel reciclado	75-130
<b>Branqueamento de polpa</b>	
. polpa Kraft e soda	55-230
. polpa sulfito	115-190
. polpa sulfito neutro	150-230
<b>Manufatura de papel</b>	
. papel branco	75-150
. papel de seda	30-130
. papel Kraft	10-55
. papelão	10-55
papéis especiais	75-380

Fonte: INDUSTRIAL WASTEWATER CONTROL, C.Fred Gurnham

Os despejos resultantes da preparação da madeira são provenientes da lavagem e descascamento da madeira e contêm fragmentos e casca de madeira e materiais arenosos a argilosos. Esse despejo é acrescido de sólidos dissolvidos procedentes da lavagem da madeira descascada. A concentração desses sólidos depende essencialmente da qualidade da madeira e do grau de recirculação de água praticado.

No caso do processo de polpeamento mecânico, as águas residuárias são originadas principalmente na operação de trituração da madeira, onde a água é utilizada no resfriamento, limpeza, e na umidificação da superfície da pedra de moagem. Esses despejos contêm fragmentos e materiais solúveis procedentes da madeira, resultando em baixa demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Os efluentes oriundos de polpeamento quimomecânico são similares aos produzidos pelo processo mecânico, com adição do licor residual de cozimento e de soluções empregadas antes do tratamento mecânico dos troncos de madeira cozidos.

As fontes geradoras de despejos no processo de polpeamento semiquímico são as descargas do digestor, condensado do evaporador, preparação do licor residual e residual de cozimento com elevada concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos em suspensão. Quantidades significativas de despejos são produzidas na lavagem de polpa, peneiramento e no processo de refinação.

Nas indústrias de polpa sulfito, as águas residuárias são geradas através dos vazamentos, respingos, extravasamentos, preparação da lixívia de cozimento, descargas do digestor, condensador, lavadores de gás e polpa, preparação de ácidos e fornos de recuperação. Quando se emprega o processo sulfítico com base de cálcio são originadas águas residuárias que podem ser consideradas como solução de sulfito monocálcico em meio ácido sulforoso, gerando reação estritamente ácida em comparação com aquelas resultantes das águas residuárias

procedentes do processo sulfato ou soda. Os maiores consti  
tuintes do licor sulfítico residual são açúcares de pento  
ses e hexoses e ligno-sulfonato de cálcio, os quais são  
responsáveis pela maior parte da demanda bioquímica de oxi  
gênio (DBP) e presença de coloração escura nos despejos. Ou  
tros constituintes responsáveis pela demanda de oxigênio  
são o dióxido de enxofre livre, ácidos graxos, acetona, meta  
nol, graxas, cimento furfurool e outros resíduos celulósicos.

As principais fontes de resíduos líquidos provenientes da  
produção de celulose sulfato (Kraft) são geradas na descar  
ga dos digestores, vazamentos de lixívia negra, respingos,  
extravazamentos, sistemas de resfriamento e selo de bomba  
de circulação, evaporadores de múltiplos efeitos, lavagem  
de resíduo de cal e dos filtros de lixívia e na lavagem dos  
fornos de cal e gás. Os componentes dos despejos são mate  
riais fibrosos, compostos orgânicos e inorgânicos ácidos resi  
nosos, terebintina e compostos ligno-sulfonatos. As águas  
residuárias provenientes do setor de branqueamento possuem  
características ácidas, valores elevados de demanda química  
de oxigênio (DQO), sólidos dissolvidos e cloro residual.  
Normalmente os despejos das fábricas sulfato têm odor extre  
mamente forte caracterizados pelos compostos derivados da  
mercaptana.

A qualidade das substâncias orgânicas dissolvidas nas águas  
residuárias procedentes dos métodos de delignificação é es  
sencialmente a mesma nos diferentes despejos originados nos  
processos empregados. Geralmente essas águas têm a proprieda  
de de formar espuma e ser um meio excelente para o desenvol  
vimento de determinadas algas e fungos.

As águas residuárias resultantes da produção de polpas a  
partir de matérias-primas como fibras de linho, algodão,  
juta, esparto, fibras têsteis ou trapos são originados prin  
cipalmente na preparação do licor de cozimento, digestores  
e nos cilindros de lavagem. As águas residuárias proceden  
tes da lavagem de polpa nos lavadores cilíndricos contêm

aproximadamente a terça parte de licor de cozimento, em relação ao volume total da água de lavagem; os quais são responsáveis pela maior parte da carga poluidora contida nos despejos do processo produtivo. As características desses despejos são as concentrações, relativamente elevadas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e altas concentrações de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.

As principais fontes de despejos do processo de branqueamento são geradas nas operações de lavagem realizadas após cada etapa de branqueamento. Essas águas residuárias são geralmente coloridas devido a presença de compostos de lignina e tanino removidos da polpa. Além desses compostos, contêm ainda pequenas quantidades de fibras finas e produtos resultantes de hidrólise. Esses despejos são caracterizados pelas elevadas concentrações de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos dissolvidos e cloro residual. O tipo de polpa branqueada, grau de branqueamento e processo empregado na obtenção da polpa determina a carga poluidora contida nesses efluentes.

### POLPEAMENTO ALCALINO (processo sulfato ou Kraft)

O processo sulfato (Kraft) emprega soluções alcalinas na dissolução da lignina e outras substâncias não celulósicas da madeira, produzindo águas residuárias com elevada carga poluidora, caracterizada pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos, cor, espuma e substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas.

Segundo Moggio as fábricas de celulose Kraft, quando eficientemente operadas, produzem despejos líquidos indústrias contendo concentrações de sulfato de sódio menor do que 45Kg por tonelada de polpa, sólidos suspensos entre 20 a 60 mg/l, sólidos dissolvidos da ordem de 1000 a 1500 mg/l, os quais contêm 60% de cinza e valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) entre 100 e 200 mg/l. Normalmente a cor desses despejos é da ordem de 500 JTU. Essas características dependem essencialmente do tipo de processo de branqueamento empregado pela indústria.

As cargas poluidoras contidas nos despejos indústrias oriundos de processo Kraft, geralmente, variam de composição de fábrica para fábrica, em face ao tipo de matéria prima empregada e das diretrizes operacionais de cada unidade fabril.



Na tabela 2, é apresentado as principais características das cargas poluidoras, presentes em amostragem durante 24 horas, de efluentes combinados de uma fábrica de celulose Kraft não branqueada.

TABELA 2

CARACTERÍSTICAS DAS DESCARGAS POLUIDORAS DE EFLUENTES COMBINADOS DE UMA FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT NÃO BRANQUEADA

CARACTERÍSTICAS	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA
pH	7,6	9,5	8,2
alcalinidade total (mg/l)	100	300	175
alcalinidade fenolftaleína (mg/l)	0	50	0
sólidos totais (mg/l)	800	2000	1200
sólidos voláteis (%)	60	75	65
sólidos suspensos totais (mg/l)	75	300	150
sólidos voláteis (%)	80	90	85
DBO, 5 dias (mg/l)	100	350	175
cor (JTU)	100	500	260

FONTE: LIQUID WASTE INDUSTRY - Theories, Practices and Treatment

### 3.2. DESPEJOS DA PRODUÇÃO DE POLPA A PARTIR DE OUTRAS MÁTERIAS PRIMAS (FIBRAS DE LINHO, ALGODÃO, JUTA, ESPARTO, FIBRAS TEXTÉIS, TRAPÓS OU RESÍDUOS).....

A produção de polpa a partir de fibras de linho, algodão, juta, fibra textéis, trapós ou resíduos consiste essencialmente da digestão destas matérias primas em meio alcalino, originando licores residuários de cozimento que, juntamente com as águas de lavagem, caracterizam as cargas poluidoras presentes nos despejos líquidos industriais resultantes do processo produtivo.

Entre as matérias primas citadas destacam-se pelo seu grande emprego trapós, juta e fibras de esparto, as quais geram licor residuário de cozimento com concentrações de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da ordem de 30.000, 3.500 e 15.000 mg/l, respectivamente. Cerca de 7,5 m<sup>3</sup> desse licor é produzido por tonelada de produto. Normalmente, o licor residual remanescente extraído no processo de lavagem da polpa corresponde a terça parte da água residuária procedente dessa operação.

Na tabela .3. é apresentado análise típica desses licores residuais e a composição das águas de lavagem correspondente a cada matéria prima utilizada no processo de polpeamento.

TABELA 3

CARACTERÍSTICAS DO LICOR RESIDUAL E DAS ÁGUAS DE LAVAGEM PROCEDENTES DO POLPEAMENTO A PARTIR DE OUTRAS MATÉRIAS PRIMAS (TRAPOS, JUTA E FIBRA DE ESPARTO).

PARÂMETRO	MATÉRIA PRIMA EMPREGADA					
	TRAPOS		JUTA		FIBRAS DE ESPARTO	
	LICOR RESIDUAL	ÁGUA DE LAVAGEM	LICOR RESIDUAL	ÁGUA DE LAVAGEM	LICOR RESIDUAL	ÁGUA DE LAVAGEM
pH	11,1	8,1	12,0	11,2	12,0	8,0
Alcalinidade total (mg/l)	30500	447	2850	574	21000	198
Sólidos Totais (mg/l)	103500	2046	7187	1332	39869	1105
Sólidos voláteis (%)	62	61	56	56	48	64
Sólidos fixo (%)	38	39	44	44	52	36
Sólidos suspensos (mg/l)	8550	630	1238	467	311	454
Sólidos suspensos voláteis (%)	87	70	44	67	68	83
Sólidos suspensos fixos (%)	13	30	56	33	32	17
DBO, 5 dias (mg/l)	32500	418	3380	385	14862	2734
Nit. Orgânico (mg/l)	1190	31	126	6	98	39

Fonte: INDUSTRIAL WASTE - Their disposal and Treatment

### 3.3. ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

As principais cargas poluidoras presente nas águas residuárias do processo de branqueamento são originadas no tratamento das polpas sulfito, soda e Kraft. Essas cargas poluidoras dependem essencialmente do número de estágios e do tipo de agente empregado no processo de branqueamento, tabelas 4 a 7.

Normalmente dois tipos de despejos líquidos industriais, de reações diferentes, são produzidos; sendo um de característica ácida procedente dos estágios de cloração e outro de característica básica oriundo dos estágios de extração alcalina. Os despejos ácidos são distinguidos pela sua baixa concentração de demanda de oxigênio, cor e elevado volume. Os despejos alcalinos possuem elevada demanda de oxigênio e cor, mas o seu volume é menor do que os despejos de origem ácida. A combinação dessas águas residuárias geralmente produz um despejo de reação substancialmente neutra e um volume da ordem de 100 a 200 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa branqueada. A cor é devida principalmente aos sais de lignina e a demanda de oxigênio aos produtos resultantes da degradação da celulose.

Os valores dos parâmetros dos despejos líquidos combinados do processo de branqueamento que caracterizam as cargas poluidoras estão geralmente situados entre as seguintes faixas:

TABELA 4

DESCARGAS NO RIO (em Kg/t) PARA DIFERENTES SETORES DA FÁBRICA. CELULOSE DE CONÍFERAS PROCESSO SULFATO, SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO CEHDED.

ORIGEM DOS DESPEJOS	DBO <sub>7</sub>	COR
Cozimento - lavagem - depuração grossa	4	10
Condensados *	2	-
Branqueamento	16	175
Despejos Acidentais	3	15
T O T A L	25	200

(\*) em caso de tratamento dos condensados.

TABELA 5

CARGAS TOTAIS DA FÁBRICA (em Kg/t) COM UM BRANQUEAMENTO CONVENCIONAL E BRANQUEAMENTO COM OXIGÊNIO PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE BRANQUADA DE FOLHOSOS.

PARÂMETROS DOS DESPEJOS	CONVENCIONAL (CEDED)	COM OXIGÊNIO (OCEDED)
DBO <sub>5</sub>	29	21
DQO	81	70
Cor *	81	40

(\*) medida a 387,5 nm e pH = 7

TABELA 6

CUSTO DE INVESTIMENTO E DE OPERAÇÃO PARA UMA FÁBRICA DE CONIFÉRAS BRANQUEADOS PROCESSO SULFATO, CAPACIDADE 300 t/DIA . BASE DOS PREÇOS 1979.

SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO	INVESTIMENTO M US \$	OPERAÇÃO M US \$
CEHDED		2,33
OC/DEDE	10,2 - 11, 2	2,89

TABELA 7

PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA O TRATAMENTO DOS EFLUENTES DE BRANQUEAMENTO.  
OS RENDIMENTOS DO TRATAMENTO (em %) SÃO DADOS PARA ALGUNS PROCESSOS

M É T O D O	RESULTADOS DO TRATAMENTO	
	DQO	COR
Absorção e troca de íons		
- Billerud - Uddeholm (troca de íons)	50 - 70	65 - 90
- Feldmuhle (alumina)	70	95
- Stora (absorção sobre a cal)	60 a)	90 a)
Floculação e precipitação química		
- cal máxima e mínima (precipitação por cal)	-	-
Ultrafiltração e hiperfiltração		
- EKA ultrasep (ultrafiltração)	70 a)	90 a)

a) tratamento, somente da primeira sequência de extração.

- pH	4,5	a	8,0
- sólidos totais (mg/l)	1000	a	2000
- sólidos voláteis (%)	45	a	65
- sólidos suspensos totais (mg/l)	50	a	75
- sólidos suspensos voláteis (%)	40	a	70
- DBO, 5 dias (mg/l)	50	a	100

### 3.4. ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE FÁBRICAS DE PAPEL

A produção de papel é feita a partir de um ou diversos tipos de polpa celulósica, obtidas nos vários processos de polpeamento, pela adição de materiais de enchimento (carga), cola, corantes e outras substâncias em recipientes apropriados.

A "água branca" procedente da máquina de papel constitui-se no principal foco de poluição e, comitantemente com as águas residuárias oriundas dos refinadores, caixas de regulagem de consistência e das peneiras depuradas, as quais contêm fibras finamente divididas originam os despejos líquidos industriais com relativa carga poluidora em termos de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e concentrações relativamente elevadas de sólidos suspensos. Essas cargas poluidoras dependem essencialmente do tipo de classe de papel manufaturado e da prática ou não da recirculação da "água branca".

Na tabela 8 são apresentadas as principais classes de papéis manufaturados e a variação de suas cargas poluidoras em termos de sólidos em suspensão e demanda bioquímica de oxigênio, (DBO).

Os despejos líquidos das fábricas de papel originam-se principalmente na máquina de papel, refinadores, caixas de regulagem de consistência e mistura da massa e nas peneiras depuradoras. Esses despejos contêm fibras divididas, cola ou amido, material de enchimento (carga), tinta, corante, graxa, óleo, cloro residual procedente da torre de branqueamento e outros materiais. Geralmente esses materiais contidos no despejo passam completamente através das grades de separação de sólidos, coletores, filtros da máquina de papel, misturadores, tanques de agitação e regulagem e peneiras, devido ao alto consumo de água no processo produtivo, resultando em elevada diluição das águas residuárias. Normalmente quanto mais fina são as classes de papel maior é o consumo de água e conseqüentemente maior é a diluição dos despejos industriais. A matéria orgânica dissolvida nos despejos, quando é praticada a recuperação de "água branca", é relativamente pequena e facilmente decomposta em meio anaeróbico. Entretanto quando não é feita esta recuperação, as fibras e os materiais de cargas presentes nessa água residuária são descarregados aos corpos hídricos, constituindo não apenas num desperdício de material, mas também num fator de poluição das águas, pois, além de transmitirem cor e turbidez, forma bancos de lodo que se decompõem anaerobicamente, resultando na produção de odores desagradáveis e no aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos cursos d'água.

TABELA 8

VARIAÇÃO DAS CARGAS POLUIDORAS DOS DESPEJOS LÍQUIDOS DA INDUSTRIALIZAÇÃO DE DIVERSOS TIPOS DE PAPEL

CLASSES DE PAPEL MANUFATURADO	Kg/TONELADA DE PRODUTO			
	SOLIDOS		SUSPENSOS	
				DBO, 5 DIAS
Papéis Finos:				
. Papel branco para mimeografia	20	a	45	7 a 18
. Papel transparente	4	a	7	7 a 11
. Papel para livros ou publicações	20	a	45	9 a 23
. Papel de seda	10	a	45	4 a 14
Papéis Comuns				
. Papelão para caixas	20	a	30	9 a 18
. Papel corrugado	20	a	30	11 a 27
. Papel Kraft p/embrulho	7	a	11	2 a 7
. Papel para jornais	9	a	27	4 a 9
. Papel isolante	20	a	43	70 a 110
Papéis Especiais				
. Papel de amianto	130	a	180	9 a 18
. Papel feltro de cobertura	20	a	45	18 a 27
Papéis para cigarros	45	a	360	9 a 14

Fonte: MANUAL PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACION INDUSTRIAL (8).



#### 4. CONTROLE DE POLUIÇÃO NO PROCESSO PRODUTIVO (IN PLANT CONTROL)

Como foi evidenciado durante a explanação dos processos produtivos de polpa e papel, grandes quantidades de água são necessárias na obtenção desses produtos, sendo largamente empregada no processo de polpeamento, lavagem, dissolução e agitação dos vários materiais de enchimento (carga), cola e corantes; como veículo de transporte das fibras através das peneiras e refinadores e nas operações das máquinas de papel.

Caso não haja prática de recirculação e levando-se em consideração toda água utilizada no processo, o volume dos despejos industriais resultante é muito elevado e depende essencialmente do tipo de produto desejado e do sistema de condensadores empregados. O uso de condensadores empregados. O uso de condensadores de contratos superficiais em conjunto com torres de resfriamento e práticas de recirculação de água pode reduzir consideravelmente o volume desses despejos. Em certas condições, a redução do volume dos despejos também reduz simultaneamente a quantidade do material poluente, e o despejo estando concentrado torna mais viável o seu tratamento e conseqüentemente, o custo da operação e construção da unidade de tratamento é relativamente reduzido. A redução dos despejos pode ser feita pela supervisão do processo produtivo e através de práticas internas de controle de poluição. Normalmente a quantidade de água fresca de reposição requerida pode ser sensivelmente reduzida empregando práticas de reutilização de água, como, por exemplo, o uso do filtrado do sistema de lavagem para diluição das águas da torre de branqueamento; o uso do condensado procedente dos digestores como água de lavagem, água de diluição da torre de branqueamento e do licor fraco; o uso da última água de lavagem dos lavadores de múltiplos efeitos como água de reposição no primeiro ciclo de lavagem. A principal fonte de produção de água reutilizável, em maior quantidade, é a máquina de papel onde é gerado um volume de "água branca" suficientemente elevado para ser empregado em várias etapas do processo produtivo, tanto das fábricas de polpa como de papel. A "água branca" drenada da pasta úmida nas operação de industrialização de polpa de papel, em edição as fibras, é caracterizada também pela presença de materiais remanescentes extraídos durante o processo produtivo, os quais dependendo tipo de produto acabado.

Estas "águas brancas" podem ser classificadas, de acordo com a sua concentração de fibras, em pobres ou ricas. Devido à relativa concentração de fibras presentes nestas águas, antes de sua reutilização nas várias etapas do processo industrial, é conveniente recuperar, se possível, totalmente as fibras existentes na "água branca" através de dispositivos adequados de recuperação, como sedimentadores, flotadores, e outros equipamentos cabíveis ao caso, para serem novamente utilizados no processo produtivo. Normalmente o processo de recuperação empregado pelas fábricas de celulose e papel envolve a utilização de recuperadores de fibras em sistemas fechados, ou parcialmente fechados. Nos sistemas fechados não há descargas de "água branca" nos corpos hídricos, sendo totalmente reciclada ao processo produtivo. A principal objeção da reutilização da "água branca" no processamento industrial é o desenvolvimento do lodo microbiano. Entretanto este crescimento pode ser controlado com grande sucesso pela cloração adequada desta "água branca", antes de sua reutilização no processo produtivo. Com o emprego de sistemas de cloração pode-se eliminar os odores advindos da fermentação da matéria orgânica e destruir totalmente, o crescimento de lodo microbiológico. Usualmente, nas fábricas de celulose e papel que empregam a recirculação da "água branca", o cloro ou compostos de cloro é aplicado antes desta água ser enviada ao processo produtivo em concentrações determinadas previamente em pesquisas de laboratórios.

Além das "águas brancas", existem outros despejos líquidos industriais passíveis de serem reutilizados nos diversos setores do processo produtivo, reduzindo consideravelmente o consumo efetivo de água fresca ou tratada empregada pela fábrica na industrialização de celulose e papel.

Para uma visualização global dos tipos de despejos líquidos industriais passíveis de serem reutilizados nos processos produtivos de celulose e papel, a seguir são apresentadas as fontes de água residuárias e os setores de sua reutilização.

#### 4.1. DIGESTÃO, LAVAGEM E PENEIRAMENTO

Os condensados dos recuperadores de calor do Blow Tank (Tanque de descarga) podem ser empregados nas lavagens da celulose como água dos chuveiros, na dissolução da massa fundida procedente do forno de recuperação e na lavagem de madeira.

As drenagens dos separadores de terebentina e água dos espressadores ou engrossadores podem ser utilizadas como água dos chuveiros do sistema de lama de cal,

água de diluição antes das peneiras e limpeza.

Os condensados em geral e águas de refrigeração podem ser empregados como água de diluição da celulose.

#### 4.2. BRANQUEAMENTO

As águas de lavagem de filtrado, os excessos de água dos lavadores do selo hidráulico, as águas de refrigeração e o licor isento de dióxido de cloro podem ser usados como água de diluição de massa branca (polpa), nos selos hidráulicos e como água de diluição nas torres de branqueamento.

#### 4.3. CONDENSADOS DOS EVAPORADORES

Os condensados dos evaporadores podem ser empregados como águas de lavagens da celulose, sedimentos ou detritos existentes no licor verde, águas de lavagens em contra-correntes no filtro de licor branco, águas de lavagens de gás do forno de recuperação e nos chuveiros.

#### 4.4. CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

As águas de lavagem do licor antes da precipitação eletrostática podem ser usadas como águas de lavagens de detritos ou como água de lavagem de lama de cal.

As águas de lavagem dos gases do forno de cal podem ser utilizados novamente ou seja, reciclada.

Os efluentes dos decantadores de lama de cal podem ser reciclados aos lavadores de gás do forno de cal.

#### 4.5. MÁQUINA DE PAPEL

As "águas brancas" das máquinas de papel podem ser empregadas novamente nas máquinas de papel ou como águas de lavagem de celulose, preparação da madeira, branqueamento e na preparação da massa.

#### 4.6. CASA DE FORÇA

As águas de refrigeração oriundas da casa de força podem ser aproveitadas como água de processo.

#### 4.7. ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO

As águas de refrigeração, em geral, também podem ser utilizadas como águas de processo.

Com o emprego dessas recirculações de águas residuárias, consegue-se reduções significativas tanto no volume como nas cargas poluidoras dos despejos industriais, antes mesmo de serem enviados aos sistemas de tratamentos de resíduos líquidos industriais. Na tabela .9. apresentam-se exemplos de reduções do volume e da carga poluidora obtidas pelo emprego de práticas de recirculação dos despejos líquidos industriais. Com essas reduções, como mencionada anteriormente, é possível o condicionamento das águas residuárias com menor custo construtivo e operacional dos sistemas de tratamento de resíduos.

TABELA 9

REDUÇÕES DE VOLUME E DA CARGA POLUIDORA DOS DESPEJOS LÍQUIDOS DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE E PAPEL

PROCESSO	REDUÇÃO DA CARGA POLUIDORA (%)	REDUÇÃO DO VOLUME DOS DESPEJOS (%)
<u>Preparação da madeira</u> . reutilização de água	80-90	70
<u>Processo de obtenção de celulose</u> . reutilização de água . recuperação de licor	30 60-90	30 60-90
<u>Peneiramento de celulose</u> . reutilização de água	20-60	20-60
<u>Lavagem e concentração</u> . uso de filtros a vácuo . filtros a vácuo de múltiplos estágios em contra corrente	20-60 60-90	20-60 60-90
<u>Branqueamento</u> . reutilização de água e recirculação das águas de lavagem dos múltiplos estágios	30-80	
<u>Máquina de Papel</u> . recuperação de fibras e reutilização das "águas brancas"	20-70	60-80

Fonte: BRAILE - APOSTILA DE PAPEL E CELULOSE, CETESB 1977

## 5. PRODUÇÃO DE SUB-PRODUTOS

### 5.1. RECUPERAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO

A lignina pode ser obtida do licor do cozimento alcalino residual pelo tratamento desse licor em meio ácido, obtendo-se cerca de 50% de lignato de sódio, o qual pode ser separado e convertido em lignina através de outro tratamento ácido mais enérgico. Em outro processo, o licor negro é carbonatado com um gás, podendo ser o dióxido de carbono, o qual reduz o pH e precipita a lignina na forma de sal ácido. O gás pode ser borbulhado no licor ou injetado em uma coluna de absorção em contra corrente com o gás atomizado. Cerca de 40 a 60% da lignina é precipitada, com aquecimento acima de 90°C, na forma de massa fundida viscosa. Esta massa é separada do licor negro por decantação, dissolvida em água quente e, utilizando-se, ácido sulfúrico em condições controladas, a lignina é precipitada. Esse precipitado é então filtrado, lavado e purificado.

A lignina purificada obtida a partir do licor de cozimento alcalino (licor negro) tem sido empregada para diversas finalidades. Uma dessas utilizações é o emprego como material de enchimento (carga) na industrialização de plástico e de papéis impregnado com resina. A lignina alcalina tem sido preparada com aminas aromáticas, aldeídos e outros materiais e utilizada como alfalto, ou seja, como aglutinante asfáltico de estrada. A lignina alcalina também pode ser empregada como material de reforço na industrialização da borracha com a finalidade de melhorar o tratamento oxidativo e como agente absorvente do ácido de estocagem empregado nas baterias.

### 5.2. RECUPERAÇÃO DO ÓLEO REMANESCENTE

As madeiras empregadas na produção de celulose, especialmente o pinheiro, contém uma porcentagem relativamente elevada de óleo, tanto do tipo resinoso como do tipo ácido graxo. Estes óleos podem ser recuperados do processo sulfato na forma de óleo remanescente bruto, contendo principalmente graxas e resinas.

O óleo remanescente, na forma de sais de sódio, está presente no licor lixiviado, o qual é drenado no digestor em intervalos de tempos pré-determinados e estocados nos tanques de acondicionamento de licor negro. Este material oleoso possui uma densidade menor do que a da água conseqüentemente tende subir à superfície, onde pode ser facilmente removido através de dispositivo adequado. A quantidade de óleo recuperado varia de 45 a 135 Kg por tonelada de polpa, dependendo essencialmente da espécie de madeira, estação de corte, envelhecimento e

do tempo de estocagem da madeira. Em algumas fábricas esse óleo é recuperado do licor em algum ponto dos evaporadores, usualmente quando o licor negro contém cerca de 25 a 28% de sólidos.

Após a separação da camada oleosa superficial do licor negro, é feita a acidificação a fim de produzir um licor escuro, o qual, devido à sua natureza oleosa, é conhecido como óleo resinoso remanescente. As várias etapas envolvidas na recuperação desse óleo, a partir da separação da camada sobrenadante do licor negro, são a preparação da solução de ácido sulfúrico, adição da camada oleosa lavada na solução de ácido sulfúrico até a normalidade ser reduzida a 0,3N, aproximadamente, fervura desta mistura aquecida durante 4 a 5 horas e separação por flotação do óleo bruto remanescente.

O rendimento do óleo remanescente bruto obtido a partir do pinheiro em fábricas americanas varia de 20 a 40 Kg por tonelada de polpa. Um importante fator que afeta o rendimento do óleo obtido é o tempo de estocagem da madeira antes do polpamento, promovendo a oxidação das graxas e resinas, o que resulta em compostos não separáveis do licor residuário de digestão.

Geralmente a composição dos óleos remanescentes varia de fábrica para fábrica, entretanto sempre contém ácidos resinosos e ácidos graxos. Segundo Juvonen os óleos remanescentes bruto, obtido a partir de licor residuário de fábricas finlandesas, contem de 51 a 59% de ácidos resinosos; 29 a 36% de ácidos graxos e de 9 a 11% de matéria não saponificável. Nos componentes dos ácidos graxos há uma elevada porcentagem de ácido linoleico (50 a 80%), ácido oleico (18 a 45%), ácido linolenico (5 a 15%) e uma pequena porcentagem (5 a 11%) de ácidos graxos saturados, como ácido esteárico e palmítico.

Este óleo remanescente pode ser destilado a um grau determinado de rendimento, resultando em óleo refinado, o qual é empregado na fabricação de sabão. O produto resinoso da destilação pode ser cristalizado sobre o óleo destilado e ser usado como cola na fabricação de papel e como resina nas fábricas de verniz. Além destes empregos, o óleo remanescente ainda pode ser utilizado como substituto do óleo castor sulfonado quando devidamente sulfonatado.

### 5.3. RECUPERAÇÃO DA TEREBINTINA SULFATO

Os vapores provenientes do alívio dos digestores do processo sulfato contém, além do vapor terebintina e gases inertes. O vapor pode ser recuperado através de condensadores ou acumuladores e ser empregado no aquecimento das águas de

lavagem. O processo de recuperação da terebintina consiste em passar o gás de alívio inicialmente através de separadores a fim de remover o licor remanescente e as fibras arrastadas e, em seguida é passado em condensadores para condensar a terebintina. O gás de alívio entra no separador centrífugo tangencialmente em um espaço anular, no qual o licor denso e as partículas de polpa são lançadas lateralmente, devido a força centrífuga e o material extraído dos gases drenados pelo fundo do separador, a mistura gasosa entra nos condensadores, onde é esfriada em contra corrente com água fria até uma temperatura de aproximadamente 50°C. Deste tratamento resulta uma solução aquosa contendo terebintina, a qual é enviada a um decantador especial, onde a água é drenada pelo fundo, e a terebintina, com menor peso específico, é removida pela superfície do decantador.

Normalmente, o rendimento da terebintina resultante desse tratamento depende, essencialmente, da espécie de madeira, envelhecimento e estação do corte da madeira. Em geral, obtém-se elevado rendimento de terebintina quando o digestor é aliviado a baixas temperaturas.

A composição da terebintina sulfato é da ordem de 50 a 60% de alfa-pineno, 15 a 20% de beta-pineno e 10 a 15% de terpenos monocíclicos. Usualmente a terebintina sulfato é utilizada na indústria de verniz e na manufatura de plástico, cânfora e outros produtos químicos. Entretanto, esta terebintina ainda possui odores, devido a presença de pequenas quantidades de derivados de mercaptanas, necessitando ser purificada por destilação fracionada à vapor.

#### 5.4. RECUPERAÇÃO DE OUTROS MATERIAIS

Os gases de alívio e o licor negro do polpeamento alcalino contém, ainda outros produtos químicos; além daqueles mencionados anteriormente, como o metanol, gás sulfídrico, mercaptanas e metil sulfito. O metanol pode ser recuperado por destilação dos condensados do gás de alívio e do condensado dos evaporadores.

As emissões gasosas procedentes do polpeamento sulfato contém substâncias altamente odoríferas (gás sulfídrico, mercaptana e metil sulfito) que são focos de poluição ao meio ambiente circunvizinho. A maioria das fábricas não possui instalações adequadas para o controle das emissões indiscriminadas desses gases. Entretanto, é possível remover os odores e os compostos de enxofre contidos nos despejos líquidos procedentes das operações do processo produtivo, pela passagem desses gases e do licor negro através de uma torre de oxidação, onde os compos

tos de enxofre são oxidados e removidos de licor e dos gases de alívio de tal maneira que se possa reutilizá-los no ciclo de cozimento. Outro método de eliminação de odores é a queima dos gases procedentes do alívio do digestor e dos tanques de descargas em um forno adequado, em seguida os gases resultantes de combustão são enviados a uma torre de oxidação em contra-corrente com as águas residuárias do processo de branqueamento, resultando na oxidação desses gases e, conseqüentemente, a eliminação dos odores.

## 6. EFEITOS DELETÉRIOS NO MEIO AMBIENTE

Os materiais fibrosos utilizados na indústria de papel e celulose consistem de menos de 50% de celulose. O restante é constituído de lignina, hemicelulose, enchimento mineral, produtos de extração, sais orgânicos e inorgânicos. Parte destas substâncias, de modo geral não é recuperada ou reciclada e portanto é descarregada no corpo d'água receptor ou na atmosfera.

Aos rejeitos dos materiais fibrosos somam-se os produtos primários utilizados no processo de fabricação, sem ainda deixar de considerar a ocorrência de despejos acidentais.

É perfeitamente reconhecido que materiais diferentes bem como as emissões possuem valor econômico. Este é o motivo pelo qual o aprimoramento da recuperação ou reciclagem tem ganho interesse. Paralelamente a este fato, há uma consciência firmemente estabelecida quando à necessidade da proteção ambiental.

As descargas de poluentes para a atmosfera, a partir das indústrias de papel e celulose, podem ser enquadradas em quatro grandes categorias: compostos de enxofre, compostos de cloro, poeira inorgânica e poeira orgânica.

Os compostos de enxofre são de dois tipos: os maus cheirosos, tais como sulfato de hidrogênio, metil mercaptana, dinetil sulfato e dimetil disulfato e 80%. Sendo que os primeiros são formados no processo de cozimento sulfato e o segundo algumas vezes é formado na caldeira de recuperação.

Os compostos de cloro são emitidos geralmente de forma difusa em porcentagens menores a partir da lignina nos processos de branqueamento. Enxofre e cloro são tóxicos para o Homem, especialmente sulfato de hidrogênio.



A poeira inorgânica é emitida a partir das caldeiras de recuperação, mas utilizando-se eletrofiltros e isto pode ser contornado, pois, tais emissões constituem-se basicamente de sulfatos e carbonatos.

Já a poeira orgânica é proveniente de preparo das matérias primas, como na fase de descascamento e corte.

A poluição do solo pode ocorrer como consequência de emissões atmosféricas (i. e. precipitação dos compostos), especialmente  $SO_2$ , que pode afetar sensivelmente a vegetação. Em países onde existe escassez de água, utiliza-se água tratada na irrigação. Em consequência de alta salinidade desta água, onde estão presentes cloritos, sulfatos e sódios, ela deve ser utilizada com cuidado para não perturbar o balanço iônico do solo.

Por outro lado, a disposição de lodos e outros resíduos sólidos deve ser executado de modo que materiais tóxicos não escoem para os cursos d'água.

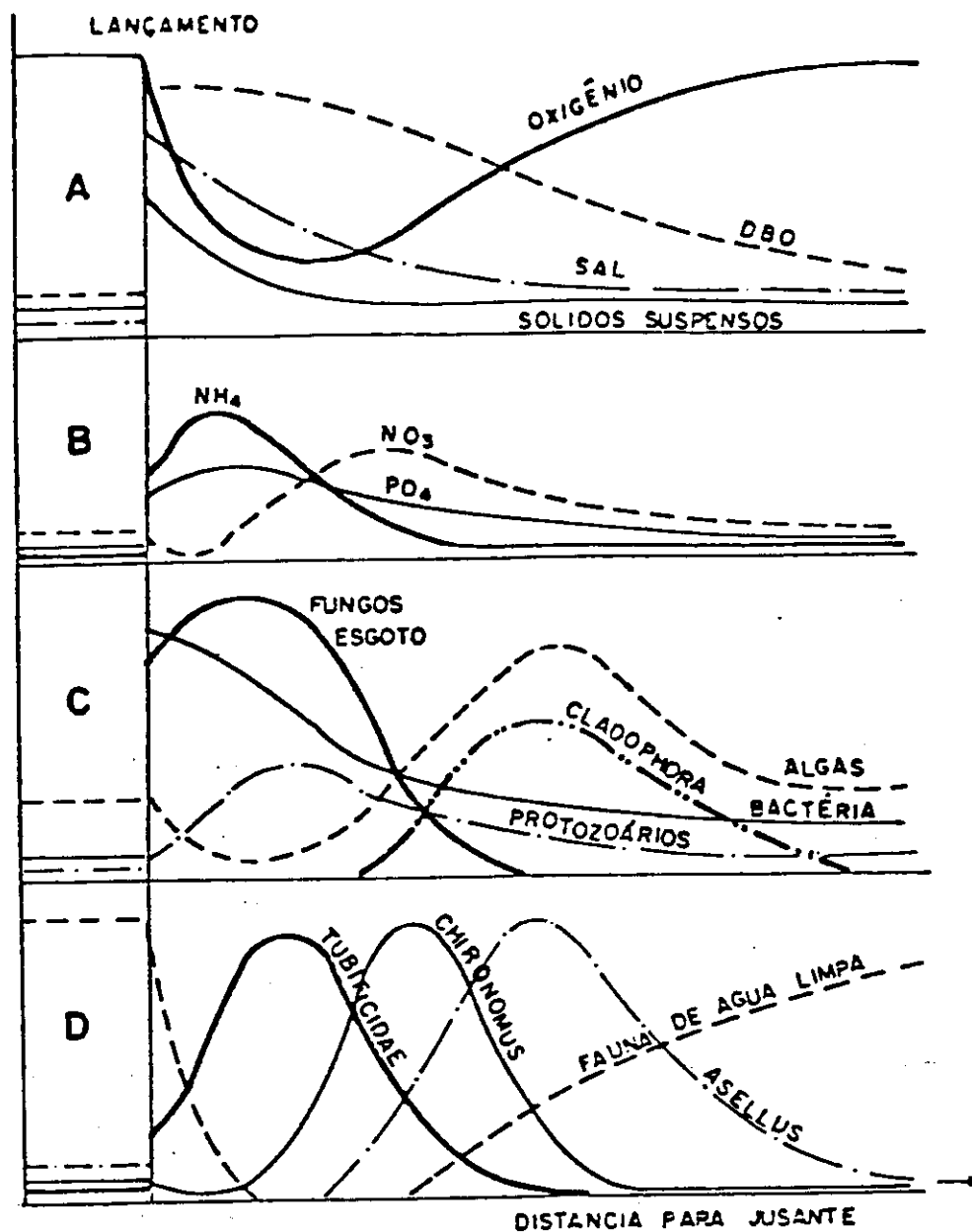
As descargas em cursos d'água superficiais podem ser resumidas em: sólidos suspensos, compostos lentamente biodegradáveis, compostos tóxicos, compostos que alteram o pH e sais inorgânicos.

A massa de água livre é exigida por troca gasosa com a atmosfera, o decréscimo de oxigênio dissolvido é produzido pelos processos que consomem oxigênio tais como respiração de organismos, mortandade, bem como na zona de contacto com o sedimento. O mais importante é o montante de substâncias oxidáveis, bem como a temperatura de água, especialmente em águas profundas. A taxa de respiração em processos oxidativos são dobrados ou triplicados por acréscimo de  $10^{\circ}C$  de temperatura, de tal forma que em lagos tropicais o consumo de oxigênio pode até quadruplicar se comparado aquele de regiões temperadas, bem como a matéria orgânica irá se decompor ao invés de simples sedimentação, ou seja, em regiões tropicais menos oxigênio está disponível para oxidação das substâncias orgânicas de origem industrial ou não, se comparando nas regiões temperadas.

Cursos d'água superficiais afetados por indústrias de papel e celulose terão sua DBO e DTO aumentadas a partir de quatro classes de fatores distintos:

a) lodo e material orgânico provenientes de erosão como consequência do desmatamento da floresta;

- b) casca, pedaços de madeira e poeira proveniente da matéria prima;  
 c) fibras provenientes do polpeamento e fabricação de papel;



A - ALTERAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS

B - ALTERAÇÕES EM MICRO-ORGANISMOS

C - ALTERAÇÕES EM BENTOS

FIGURA 8 DIAGRAMA DOS EFEITOS DE UM EFLUENTE ORGÂNICO EM UM RIO

d) matéria orgânica dissolvida tal como açúcares, sais orgânicos, alcôois, produtos da degradação de lignina e fenóis provenientes da produção da polpa.

Com exceção da lignina, a maioria dos sólidos suspensos não depositáveis porém oxidáveis serão degradados dentro de uma e duas semanas, utilizando OD da água. Observa-se que com tratamento biológico (redução de DBO de 85%) dos efluentes produz uma redução de TOC de 50%, de forma que o total de compostos biodegradáveis destes efluentes é muito alto.

A degradação de matéria orgânica pode ser atingida por processos aeróbios e anaeróbios. O conteúdo de OD na água é um parâmetro essencial em qualidade de água, como ilustra a figura 8.

A matéria orgânica de degradação bruta como a lignina residual e carboidratos moleculares afetam a transparência da água e portanto a parcela de luz disponível para a fotossíntese sendo que também as fibras em suspensão observem a luz incidente, reduzindo a zona eutrófica.

Sendo que, perto do lançamento ocorre um decréscimo da produção de fitoplânctons, como consequência do estímulo ou decréscimo da produção pela alteração do ecossistema.

As descargas podem também afetar o Ph, recomendando-se que ele esteja compreendido entre 5 e 9, com alguma variação quando for o caso de oceanos.

Muito do que foi dito para água doce também é válido para águas costeiras, sendo que no entanto os organismos oceânicos parecem ser menos susceptíveis que os de água doce, em consequência de sua fisiologia e por que o meio reduz a toxicidade de substâncias potencialmente perigosos, ainda que o funcionamento de um ecossistema de manguezal seja não só de vital importância para um sistema costeiro, bem como tenha características muitíssimo particulares,

Para o controle do meio ambiente e posterior enquadramento das emissões na legislação vigente, duas linhas de ação devem ser distinguidas:

a) Fábricas existentes: medidas corretivas e adaptação de novas tecnologias para a redução dos níveis de poluição (custos elevados, às vezes inviáveis).

- b) Fábricas novas: utilizar tecnologias novas de processos que reduzem ao mínimo o lançamento de poluentes (recirculação internas de efluentes, tratamento interno incorporado ao processo, utilização de produtos químicos, etc. (custos relativamente baixos).
- c) Além dos parâmetros convencionais de controle de poluição (DBO, DQO, OD, SS, Cor), da toxicidade dos efluentes, dos testes de sabor e odor em peixes e crustáceos, é importante o acompanhamento do impacto ambiental (aspectos físicos, biológicos e sociais).

Ao se estudarem os riscos da introdução de poluentes no meio ambiente, parece bastante sensato que se efetue uma análise de benefício-custo, pois assim como a fauna e a flora serão afetadas, as atividades produtivas de região também o serão. Poderão ocorrer efeitos deletérios na pesca e agricultura, mas por outro lado, serão gerados empregos e novas formas de ocupação, não raro elevando o nível de vida da população afetada. Sem dúvida, deve-se aprimorar a metodologia de benefício-custo, principalmente no que diz respeito à quantificação da qualidade de vida e dos bens intangíveis, face à instalação de indústrias potencialmente poluidoras, porém de vital importância na sociedade.

#### 6.1. Efeitos dos despejos líquidos industriais nos corpos d'água

O maior problema de poluição nos corpos hídricos gerado pela descarga de despejos líquidos das fábricas de celulose e papel é causado principalmente pelo material em suspensão, e pelas substâncias orgânicas dissolvidas. Além desses poluentes, existem ainda os contaminantes tóxicos ou potencialmente tóxicos, substâncias inorgânicas solubilizadas e os compostos que transmitem poluição visual ou estética (cor, espuma e outros).

Os sólidos encontrados nos despejos líquidos de fábricas de polpa e papel, normalmente, consistem em pequenas partículas procedentes da preparação da madeira, material fibroso finamente dividido, oriundos tanto das operações da fabricação de polpa como da industrialização do papel; substâncias de acabamento e materiais de enchimentos (carga), como talco, argila, carbonato de cálcio e dióxido de titânio, despreendidos durante o processo de fabricação do papel. Os sólidos sedimentáveis, representados aproximadamente 75 a 90% dos sólidos em suspensão, constituem-se na parte que acarreta maiores problemas aos corpos d'água receptores.

Estes sólidos depositam nos leitos dos corpos receptores, originando bancos de lodo que dificultam a proliferação de microorganismos, desenvolvimento de peixes e outras formas de vida aquática, devido ao soterramento constante dos organismos bentônicos e arraste para o fundo de outros organismos, que vivem em suspensão, essenciais ao equilíbrio ecológico do meio aquático. Além disso, sendo esses depósitos e bancos de lodo constituídos principalmente de materiais orgânicos, características dos despejos líquidos das fábricas de celulose e papel, ao entrarem em decomposição anaeróbica, produzem odores devido a formação de gases, como  $H_2S$ ; A maior parte dos sólidos não desmentáveis presentes nos despejos líquidos das indústrias de celulose e papel, estão no estado coloidal, consistindo principalmente de fibras finamente divididas, dióxido de titânio, cola ou amido, materiais de enchimento (carga), tintas, corantes e outras substâncias de características coloidais, quando lançadas aos corpos hídricos, podem causar o aumento da turbidez e da cor na massa líquida dos corpos receptores, dificultando a penetração da luz solar indispensável à algumas atividades fisiológicas de seres aquáticos, como por exemplo, a fotossíntese das algas e outros vegetais submersos.

A limitação da luz solar, é o conseqüente efeito sobre a proliferação dos organismos fotossintetizantes, pode prejudicar sensivelmente a oxigenação do meio aquático, principalmente em água de rios de pouca turbulência, onde a fotossíntese constitui-se a mais importante fonte de oxigênio na manutenção da vida aquática e na estabilização de compostos orgânicos.

Os despejos líquidos, principalmente do processo Kraft, contém pequenas quantidades de derivados de mercaptanas originados na reação de sulfato de sódio com a celulose, resultando no metil-mercaptano, que além do efeito odorífero, tem uma ação tóxica e letal sobre os peixes pois ocasiona paralisia de órgãos sensíveis e das guelras impedindo a respiração e conseqüentemente, morte desses peixes.

## 7. TRATAMENTO DOS DESPEJOS LÍQUIDOS DE FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL

Os despejos de fábricas de celulose e papel podem ser tratados através de sistemas de sedimentação e flotação para remover o material suspenso, precipitação química para remover a cor, lodos ativados para remover as substâncias que causam a demanda de oxigênio e lagoas de estabilização com o depósito de armazenamento, sedimentação, equalização e degradação biológica do material orgânico.

A definição de um sistema de tratamento de despejos líquidos de fábrica de celulose e papel é realizada através de pesquisas de laboratório e investigações em escala piloto. Tal definição é recomendável uma vez que o custo do tratamento é considerado elevado em relação ao custo do produto produzido. Assim, limitações econômicas tem forçado os industriais darem ênfase aos processos de recuperação de produtos e de recirculação de água antes da realização do tratamento das águas residuárias.

Normalmente, as práticas de tratamento de despejo podem ser divididas em 4 grupos distintos: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário.

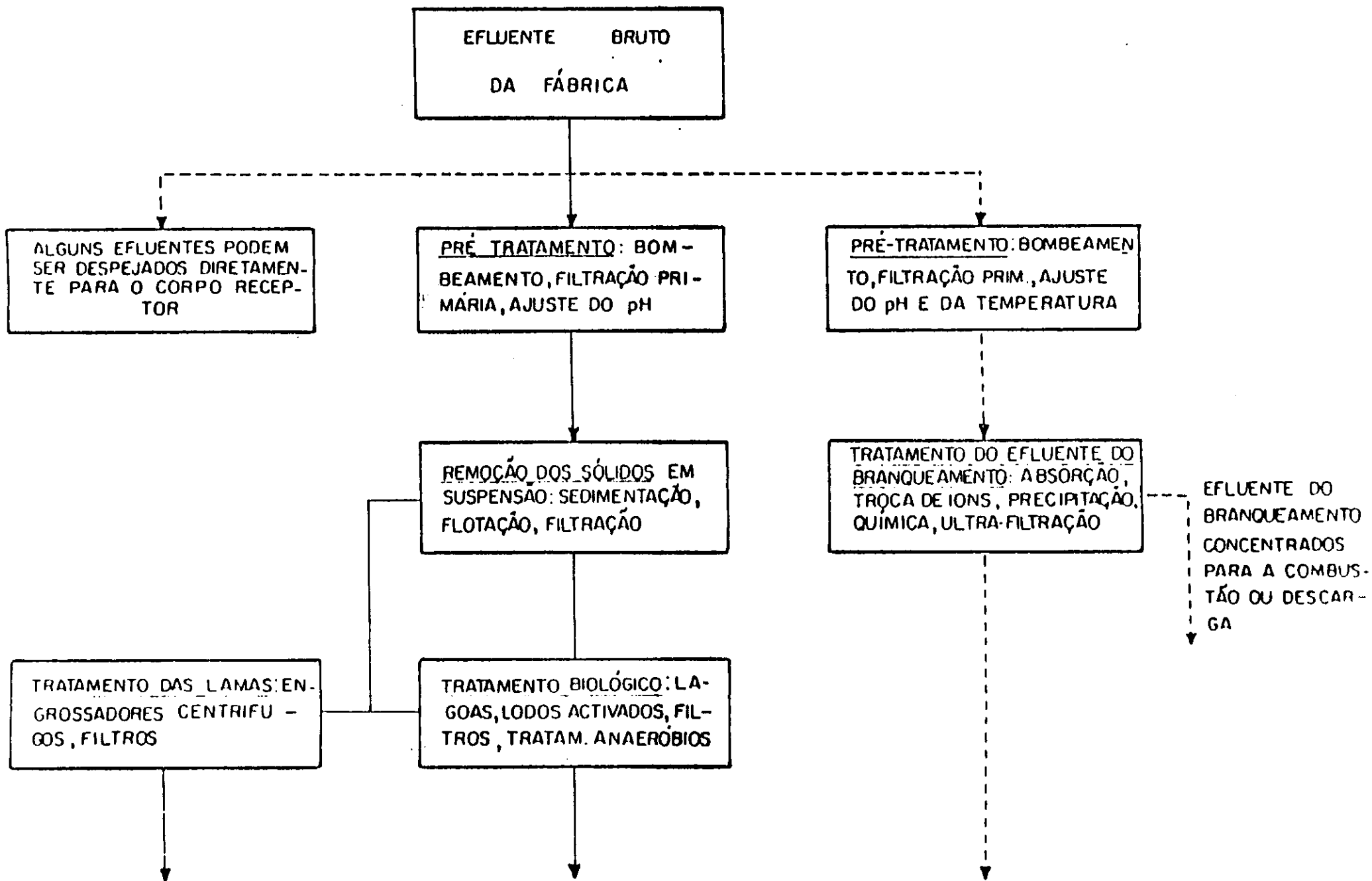
Um esquema de alternativas de sistemas de tratamento de efluentes é apresentado na figura 9.

### 7.1. PRÉ TRATAMENTO

A segregação adequada e a coleta de água residuárias de acordo com as suas características, constituem fatores importantes para o estabelecimento da sequência de tratamento dos resíduos. A recuperação de produtos e sub-produtos e o controle interno de poluição, contribuem também, de forma decisiva, no tratamento adequado dos despejos líquidos.

Normalmente o efluente principal da fábrica necessita de pré-tratamento, o qual consiste na remoção de areia e detritos, cinzas inorgânicas, pedregulhos, etc. Esta operação geralmente é feita em tanque adequado de sedimentação e sistema de peneiramento. As peneiras possuem comumente aberturas de 20 a 40 mm, sendo empregada também, às vezes peneiras com aberturas de 10 a 20 mm. Os tipos de peneiras finais mais comumente empregados são:

- discos rotativos com auto limpeza;
- peneiras vibratórias;
- peneiras vibratórias;
- peneiras com auto-limpeza;
- peneiras de tambor e
- peneiras hidráulicas







jos líquidos, devido a mesma ser um processo barato e o menos sensível às variações de fluxo e de carga. A sedimentação pode ser feita por meio de tanques de sedimentação ou em decantadores mecanizados. O decantador que tem apresentado melhores resultados é o tipo decantador-adensador de lodos, de forma circular. A taxa de aplicação, geralmente, empregada é de  $32 \text{ m}^3 / \text{m}^2$  dia, com tempo de detenção de 3 a 4 horas e profundidade de 3,0 a 3,6 metros.

Frequentemente são implantados tanques de homogeneização entre as unidades de tratamento primário e secundário, o qual funciona também como tanque equalizador da vazão dos despejos líquidos da indústria. Esses tanques, normalmente, são de tamanho suficiente para servirem de tanque de acumulação no caso de alterações na fabricação ou quando dificuldades operacionais na estação de tratamento limitarem o volume de despejo a ser tratado.

Nas tabelas 11 a 14 são apresentados dados de projeto da unidade de sedimentação e na figura 10 um fluxograma do tratamento primário.

A carga de sólidos em suspensão após sedimentação e coagulação química/sedimentação é apresentada na tabela 15 e na figura 11 são apresentados os custos aproximados de investimento para uma instalação de sedimentação com relação a vazão do efluente.

### 7.3. TRATAMENTO SECUNDÁRIO

O objeto primordial do tratamento secundário é o de reduzir a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) solúvel, utilizando-se de processos de oxidação biológica. Antes do tratamento biológico é necessário adicionar determinada quantidade de nutrientes, na forma de nitrogênio e fósforo, aos despejos líquidos das fabricas de celolose e papel, os quais são vitais para a existência e balanceamento dos organismos biológicos necessários na oxidação e estabilização do material orgânico do despejo.

Vários tipos de tratamento biológicos são utilizados pelas indústrias de celulo se e papel para o tratamento de seus despejos. Entre esses tratamentos cita-se:

- a - lagoas facultativas;
- b - lagoas aeradas;
- c - lodos ativados e
- d - filtros biológicos

### 7.3.1 - Lagoas de estabilização

Estas são empregadas tanto para equalizar as descargas no corpo receptor como na redução da carga de DBO dos despejos.

TABELA 11 - LAGOA DE SEDIMENTAÇÃO - Dados de Projeto

. Relação Comprimento/largura	5 - 10
. Profundidade (m)	3 - 5
. nº de lagoas	2 - 4
. Tempo de detenção (h)	6 - 12
. Limpeza por descarga de líquido e através de "draglines", guias, dragas, etc.	
. Facilidade de Operação	
. Dificuldade e custo para remoção de Lodo	

TABELA 12 - DECANTADOR CIRCULAR - Dados de Projeto

. Diâmetros (m)	< 50 m
. Grandes Dimensões (m)	80 - 100
. (influência de ventos superficiais e processos de distribuição de fluxo)	
. Altura necessária para a sedimentação	1 - 2
. Altura recomendada por projeto	4 - 5
. Dispositivo de saída periférica ou com canais radiais	
. Rotação dos raspadores n°/hora	2 - 3
. Taxa de Aplicação Superficial $m^3/m^2.h$	0,6 - 1,0

TABELA 13 - DECANTADORES RETANGULARES - Dados de Projeto

. Características semelhantes as dos circulares	
. Tipo de Fluxo "Plug - Flow"	
. Profundidade (m)	4 - 5
. Comprimento (m)	< 100
. Remoção de lodo vários sistemas (pressão hidráulica, bombas, móveis, raspador, ect.)	

TABELA 14 - DECANTADORES TUBULARES - Dados de Projeto

. Uso Limitado	
. Normalmente em fábrica de papel	
. Taxa de aplicação em $m^3/m^2.h$	5 - 7
. Problemas nos poços de lodo para armazenagem e remoção	

TABELA 15 - Carga de sólidos em suspensão (Kg/tonelada produzida) após sedimentação e coagulação química/sedimentação.

EFLUENTE	Sedimentação Kg/t	Coagulação Química Kg/t
Descascamento húmido	3 - 6	1 - 3
Celulose sulfito e sulfato	4 - 5	1 - 3
Pasta mecânica e fabricação de papel	2 - 7	1 - 3
Fabricação do papel	2 - 5	1 - 3

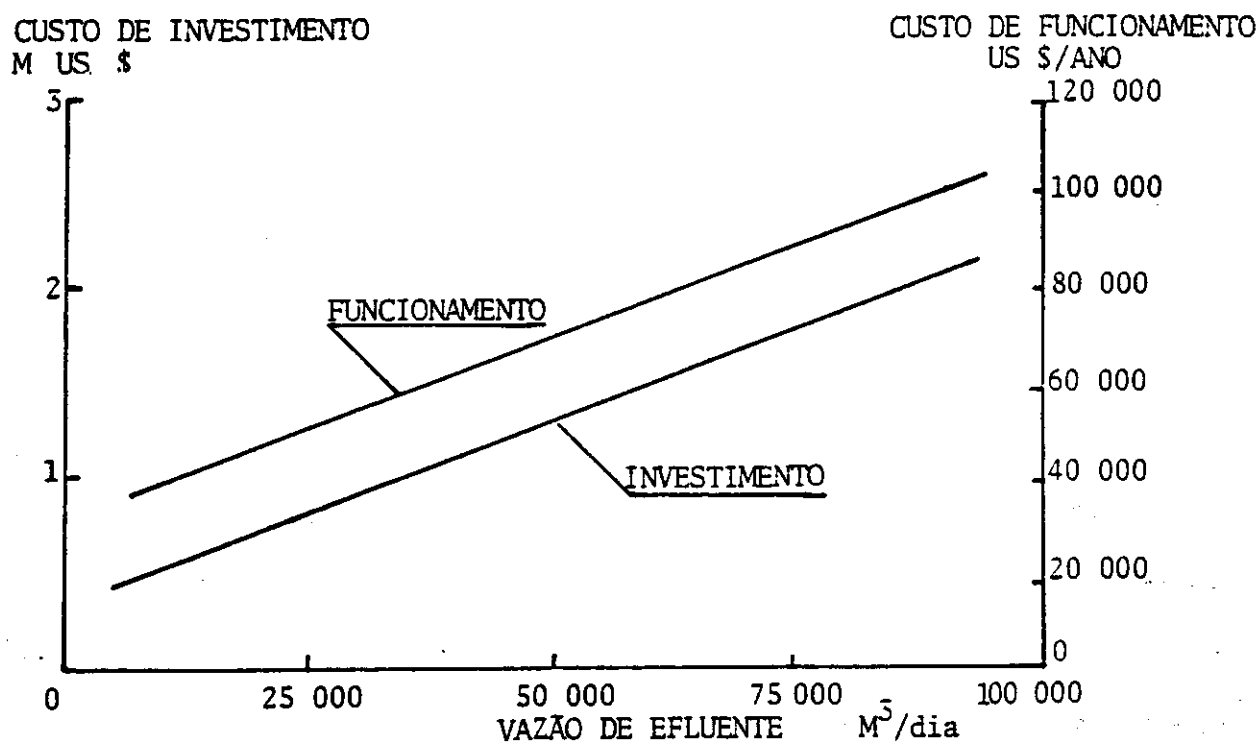


Figura 11 - Custos aproximados de investimento e de funcionamento para uma instalação de sedimentação com relação a vazão do efluente.

O custo do tratamento dos lodos não está incluindo; (preços base 1979)

As bases de dimensionamento das lagoas de estabilização são feitas, usualmente, em Kg DBO/ha.d. Para remoção de cerca de 85% da DBO essas lagoas são dimensionadas com taxa de aplicação de 12 a 150 Kg DBO/ha.dia.

Pode-se obter remoções superiores com taxa de aplicação determinada previamente em laboratório, utilizando-se lagoas múltiplas. Entretanto essas lagoas podem desprender odores desagradáveis quando não operadas adequadamente. O tempo de detenção dos despejos nas lagoas de estabilização pode variar de 10 a 30 dias.

A tabela 16, fornece dados obtidos com despejos provenientes de várias fábricas de celulose e papel.

As lagoas de estabilização apresentam as vantagens de:

- corresponder favoravelmente ao tratamento do efluente;
- possuir relativa eficiência;
- boa flexibilidade operacional;
- exigir pequeno investimento e baixo custo operacional.

Entretanto, possuem a desvantagem de necessitarem de grandes extensões de terreno para as suas implantações.

Na figura 12 é apresentado um gráfico com a relação entre a carga aplicada e a profundidade da lagoa e nas tabelas facultativas e anaeróbicas.

Entretanto, possuem a desvantagem de necessitarem de grandes extensões de terreno para as suas implantações.

Na figura 12 é apresentado um gráfico com a relação entre a carga aplicada e a profundidade da lagoa e nas tabelas 17 e 18 os dados para lagoas de estabilização facultativa e anaeróbicas.

TABELA 16

## EFICIÊNCIA DE TRATAMENTO POR LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

TIPO DE FÁBRICA	TIPO DE LAGOA	ÁREA DAS LAGOAS (ha)	TEMPO MAX. DE DET. (Dias)	DBO		
				AFLUENTE (mg/l)	EFLUENTE (mg/l)	REMOÇÃO (%)
Kraft Branqueada	Única	71	35	108	36	67
Papel de Jornal	Múltipla	40	20	200	40	80
Papel de Jornal	Única	57	15	180	110	39
Kraft Branqueada	Única	87	30	299	157	48
Kraft não Branqueada	Múltipla	142	82	200	20	90

Fonte: BRAILE, P. M. - Apostila de Celulose e Papel, CETESB 1977

FIGURA 12 - Relação entre a Carga aplicada e a profundidade da Lagoa.

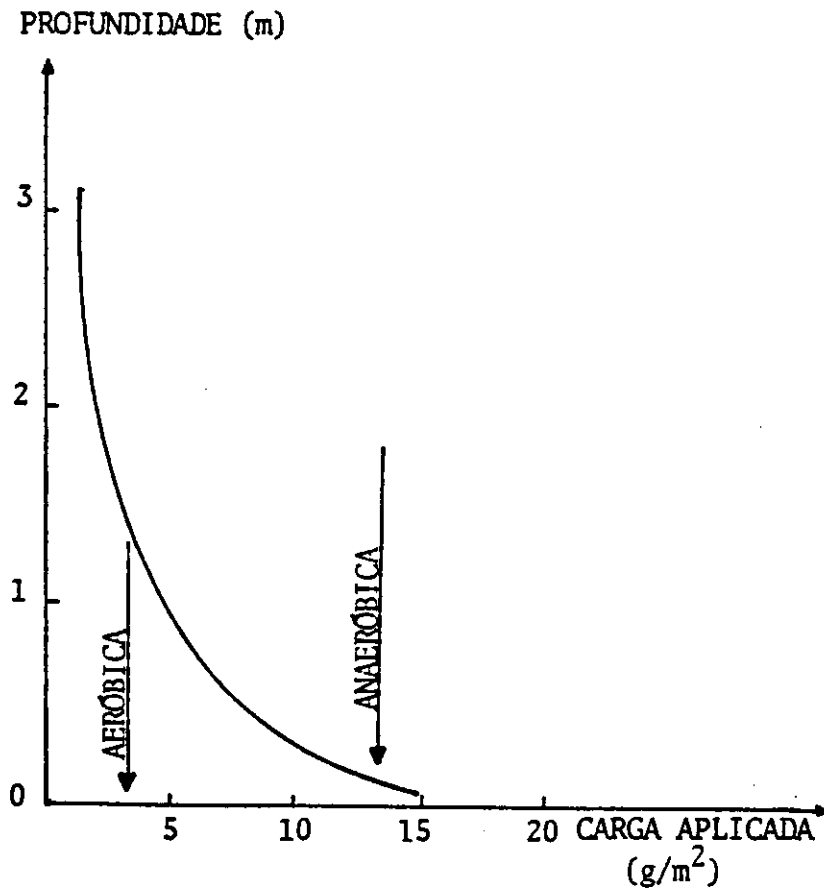


TABELA 17 - Lagoas de Estabilização Facultativas - Dados de projeto

. Profundidade (m)	1 - 2,5
. Tempo de Detenção (dias)	10 - 50
. Carga Aplicada em DBO ( $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ )	2 - 10
*Redução de 80 - 90% $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$	4 - 6
*Redução de 30 - 50% $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$	25
. Concentração de algas mg/l	10 - 60

TABELA 18 - Lagoas Anaeróbicas - Dados de projeto

. Profundidade (m)	2,5 - 5,0
. Tempo de Detenção (dias)	5,0 - 50
. Carga Aplicada $\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$	30 - 45
. Redução de DBO %	50 - 80

### 7.3.2 - Lagoas de estabilização aeradas

As lagoas de estabilização aeradas foram implantadas devido à necessidade de melhoria no funcionamento das lagoas de estabilização sobrecarregadas.

As lagoas aeradas requerem menor espaço do que as lagoas de estabilização comuns. Normalmente necessita-se de  $2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . dia, comparados aos  $40 \text{ m}^2/\text{m}^3$  dia, geralmente empregados nas lagoas sem aeradores.

As lagoas de aeração são dimensionadas como um sistema de mistura completa. Normalmente o nível de  $0,5 \text{ mg/l}$  de oxigênio dissolvido é suficiente para manter condições aeróbias no interior dessas lagoas. Um fluxograma de tratamento secundário, por lagoas aeradas é apresentado na figura 13 e na tabela 19 são apresentados os dados de projeto para aeradas.

O lodo biológico, produzido nas lagoas de estabilização aerada, é menor do que os provenientes dos processos biológicos de alta taxa. Normalmente, são produzidos cerca de  $0,1$  a  $0,2 \text{ Kg}$  de lodo por  $\text{Kg}$  de DBO removida. Parte do lodo formado é consumido pela respiração endógena (auto depuração), parte sai com o efluente tratado e parte sedimenta na lagoa. Geralmente a parte de lodo não destruído pela respiração endógena aumenta em  $0,1 \text{ Kg}$  a DBO do despejo por  $\text{Kg}$  de sólidos suspensos voláteis.

Na tabela 20 apresentada a eficiência de remoção de DBO para o sistema de tratamento por lagoas aeradas e na figura 14 os custos de investimento e operação para uma lagoa aerada em relação à carga de DBO.



FIGURA 13 FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO SECUNDÁRIO - LAGOAS AERADAS

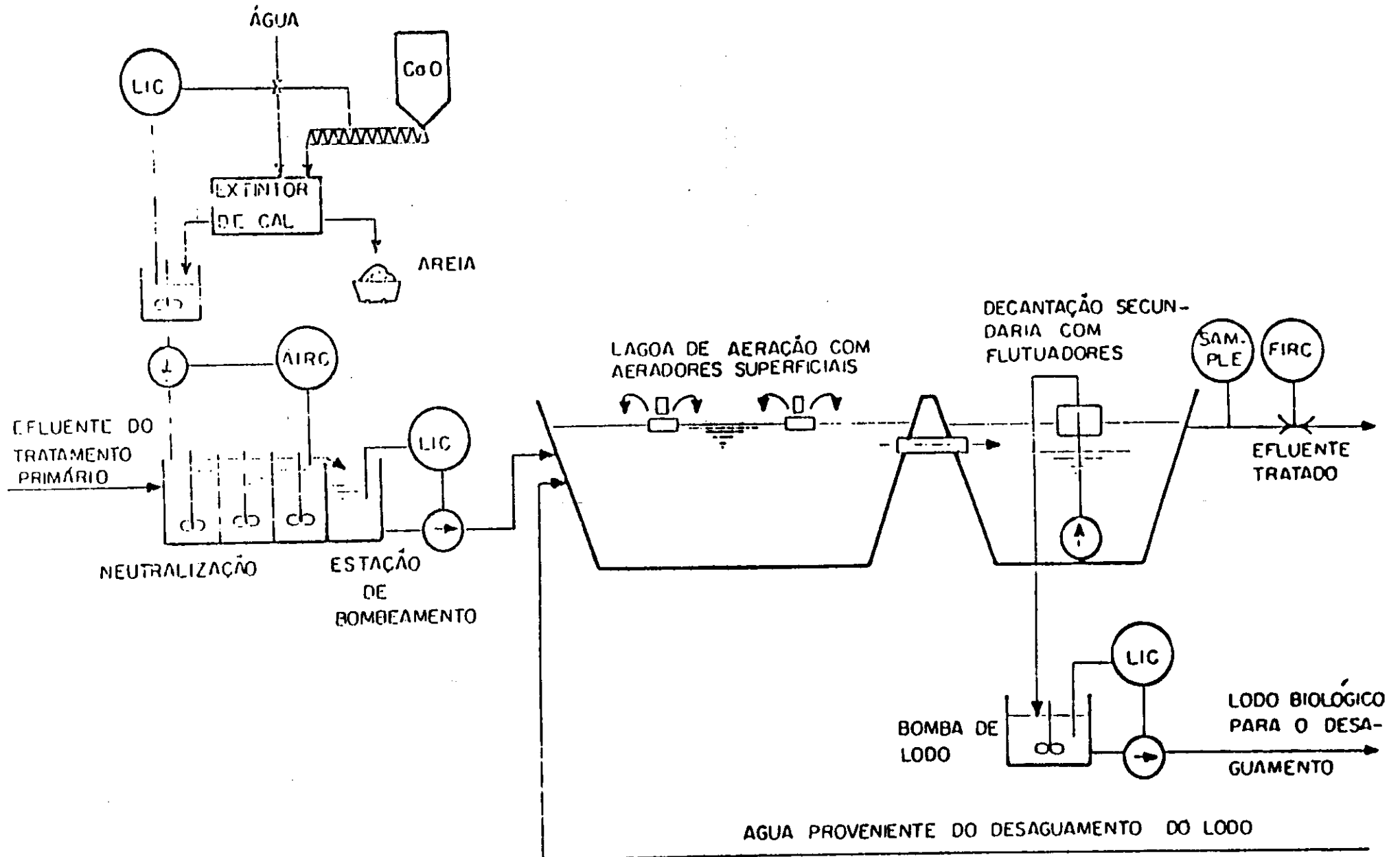


TABELA 19 - LAGOA AERADA - Dados de Projeto

. Tempo de Detenção	dia	5 - 10
. Carga Aplicada	$g/m^3 \cdot dia$	40 - 60
. Profundidade	m	4
. DBO:N:P		100:1,5:0,3
. Consumo de Oxigênio	Kg/KgDBO removido	1,6
. Eficiência de Remoção	$KgO_2/kWh$	1,6
. Densidade de Potência Mínima	$W/m^3$	2
. Produção de Lodo	KgSS/kgDBO Removido	0,3
. Zona de Sedimentação		
Carga Superficial	$m^3/m^2 \cdot h$	0,25
Profundidade	m	4
. Redução	%	60 - 85

TABELA 20 - REDUÇÃO DA DBO E DQO (em %) NUMA LAGOA AERADA  
(tempo de retenção 5 dias) sem adição de agentes químicos

EFLUENTES	Temperatura 20° - 35°		Temperatura 10° - 20°	
	DBO <sub>7</sub>	DQO	DBO <sub>7</sub>	DQO
Descascamento	80-95	55-65	60-80	40 - 55
Pasta mecânica	70-90	45-60	30-50	20-35
Pasta sulfato	70-90	50-65	30-50	20-35
Pasta sulfato + branqueamento	70-90	30-40	30-50	10-35
Pasta sulfito	60-80	40-50	30-40	20-30
Fabricação de papel a)	70-90	40-60	30-50	20-35

CUSTO DE INVESTIMENTO

M US \$

CUSTO DE FUNCIONAMENTO

M US \$

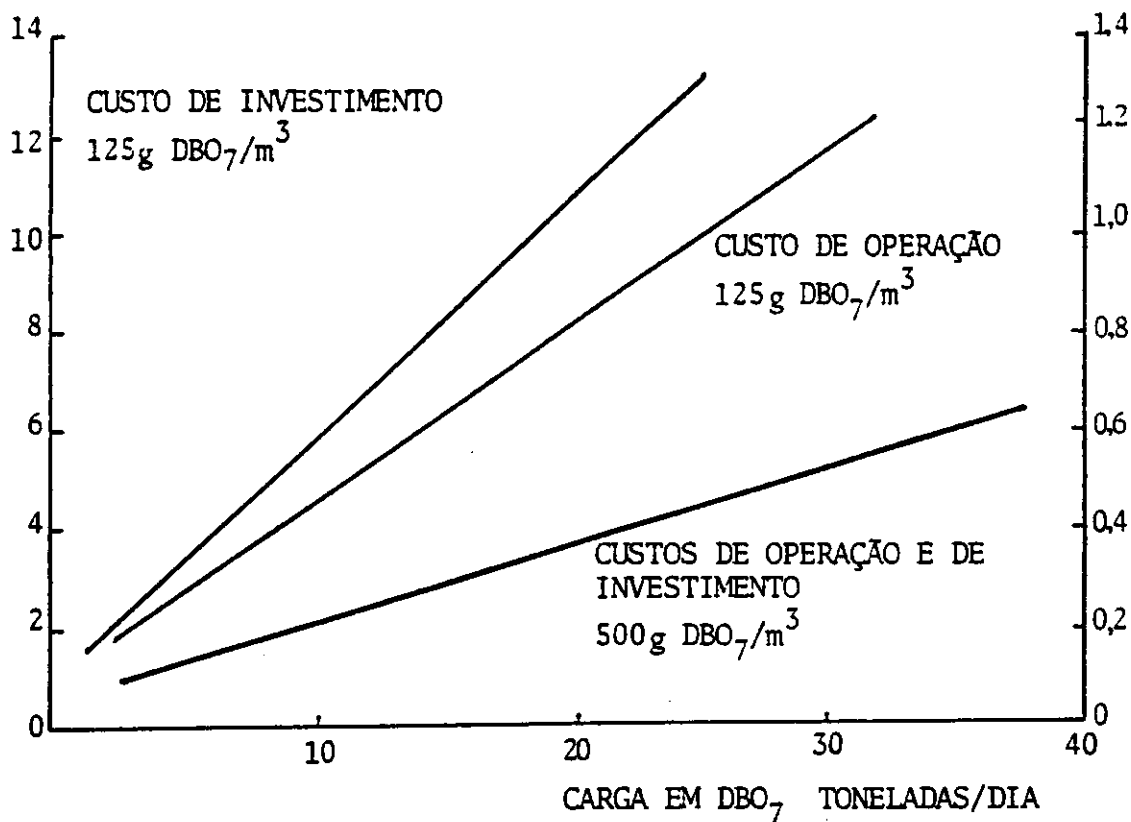


Figura 14 - Os custos de investimento e de operação para uma lagoa aerada (tempo de retenção 5 dias) em relação a carga de DBO<sub>7</sub> (preços de base 1979).

### 7.3.3 - Lodos ativados

O sistema de lodos ativados empregados principalmente onde não existe área suficiente para implantação de lagoas de estabilização. Um fluxograma do tratamento secundário por lodos ativados é apresentado na figura 15.

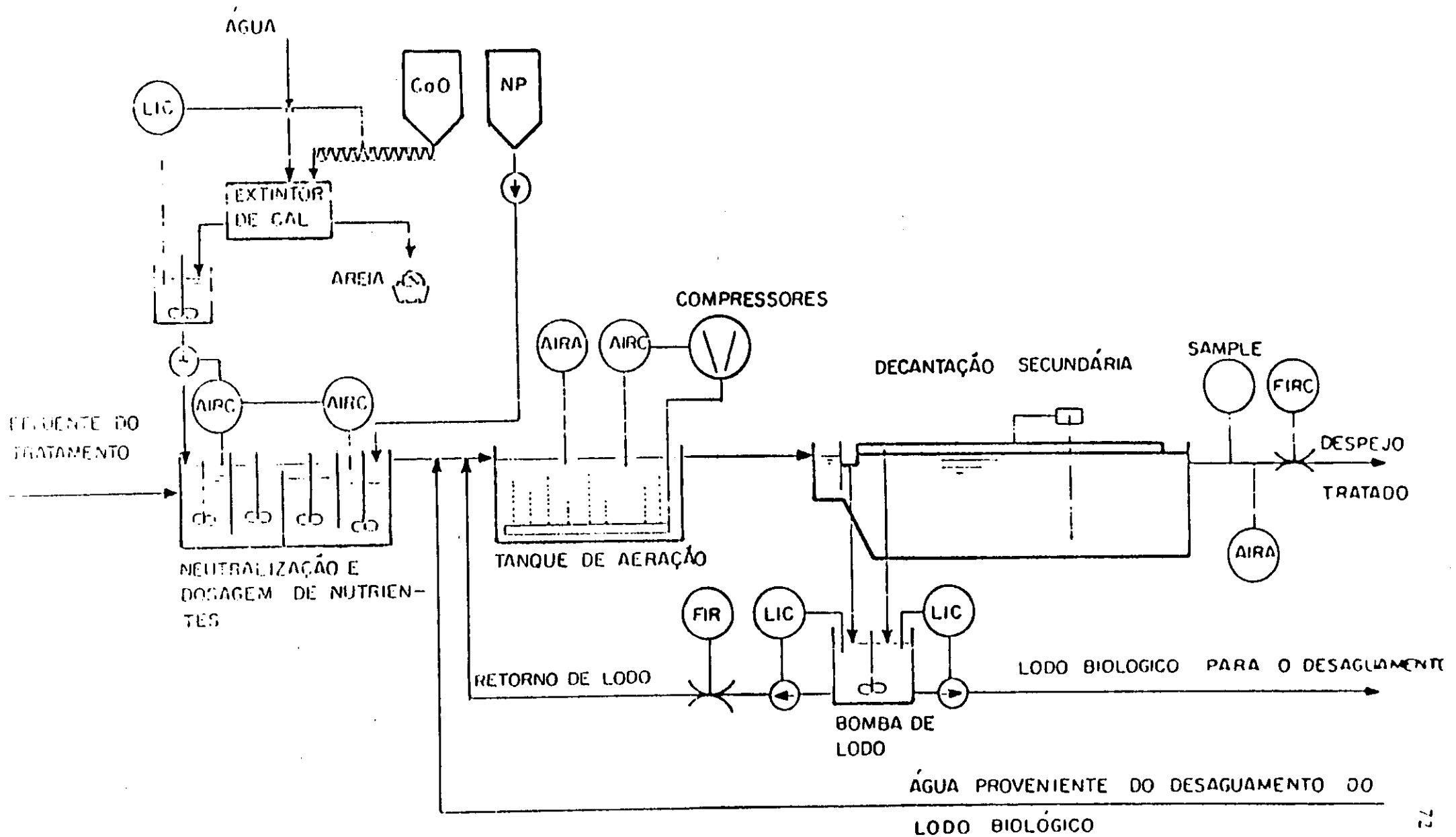
O processo convencional de lodos ativados é empregado nas indústrias de celulose e papel como sistema biológico de tratamento dos despejos líquidos industriais, obtendo-se um elevado grau de remoção da DBO. Comparando o processo de lodos ativados com outros sistemas biológicos, a maior diferença entre eles é a quantidade de microorganismos aclimatados (lodo) colocado em contato com as águas residuárias.

Nos processos de lodos ativados de estabilização por contato (variação do processo convencional) a principal vantagem em relação aos processos convencionais é a diminuição do volume do tanque de aeração requerido para a estabilização do material orgânico.

Segundo Braile, o processo convencional de lodos ativados se adapta particularmente ao tratamento de despejos líquidos de indústria de celulose sulfito, enquanto que o processo de estabilização por contato adapta-se melhor ao tratamento dos efluentes das fábricas de celulose Kraft. Com o processo de lodos ativados convencional podem ser obtidos redução de DBO da ordem de 85% com um tempo de detenção de 4 a 6 horas e sólidos voláteis no tanque de aeração de 2000 a 3000 mg/l. No processo de estabilização por contato obtem-se também remoção de DBO da ordem de 85%, com tempo de estabilização de 2 a 3 horas e sólidos voláteis entre 2000 e 3000 mg/l na fase de contato. Tanto o sistema convencional, como a estabilização por contato necessitam aproximadamente de 1 a 2 Kg de oxigênio por Kg de DBO, e produzem 0,5 a 1,0 Kg de excesso de lodo por Kg de DBO removida. Nesses processos também são necessárias adições de nutrientes que, geralmente, são menores do que 1 mg/l de nitrogênio por mg/l de DBO e 1 mg/l de fósforo por 60 mg/l de DBO.

É comum a aplicação de cargas da ordem de 2,6 Kg DBO/m<sup>3</sup>. dia de volume do tanque de aeração. Na obtenção de remoções de DBO de ordem de 85% ou superiores, as cargas aplicadas não devem exceder a 2,1 Kg DBO/m<sup>3</sup>.dia. A decantação eficiente do lodo, no decantador secundário, ocorre com aplicação de carga entre 0,2 e 0,7 Kg de DBO dia/kg de sólidos voláteis.

FIGURA 15 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO SECUNDÁRIO - LODOS ATIVADOS



Embora o resultado com o tratamento por lodo ativado seja satisfatório, apresenta alguns problemas como o "bulking" do lodo durante a fase de operação. A fim de evitar, o "bulking" é aconselhável diminuir a taxa de remoção dos microorganismos decantados.

As possíveis causas do "bulking" ou "inchamento" do lodo secundário são as quantidades excessivas de bactérias filamentosas; aeração excessiva; aeração deficiente e filamentosas; aeração sólidos muito elevado ou muito baixo e deficiência de nitrogênio. Nas tabelas 21 e 22 são apresentados os dados de projetos para o sistema de tratamento por lodos ativados.

Na tabela 23, são apresentados dados típicos de estações de tratamento por lodo ativado de efluentes de fábricas Kraft e sulfito. Uma comparação entre alguns processos de tratamento biológico é apresentado na tabela 24 e os custos de investimentos e operação são apresentados na tabela 25.

TABELA 21 - Lodos Ativados - Convencional - Dados de Projeto

. Tempo de Detenção	h	2 - 10
. Fator de Carga (F/M)	kgDBO/kg MLVSS.dia	0,2 - 0,5
. Carga Orgânica Aplicada	kg/m <sup>3</sup> .dia	1,0 - 3,0
. Idade do Lodo (Ø)	dia	3,0 - 4,0
. Concentração de Lodo	g/m <sup>3</sup>	3,0
. Profundidade do tanque de aeração		4
. Decantador secundário		
. Taxa de aplicação	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .m	0,8 - 1,0
. Profundidade		4

TABELA 22 - Lodos Ativados - Oxigênio Puro

. Oxigênio Dissolvido	g/m <sup>3</sup>	4 - 8
. Sólidos Suspensos	g/m <sup>3</sup>	5 - 10
. Fator de Carga	kgDBO/kg TSS .dia	0,4 - 1,0
. Carga Volumétrica	KgDBO/m <sup>3</sup> .dia	2 - 5
. Utilização de O <sub>2</sub>	%	90
. Recirculação de Lodo	%	30 - 50
. Taxa de Aplicação Decantador	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .R	1,0 - 1,2
. Secundário		
. Redução	%	90 - 95

TABELA 23 - DADOS TÍPICOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO POR LODO ATIVADO DE DESPEJOS DE FÁBRICAS DE POLPA KRAFT E SULFITO

INDÚSTRIA PESQUISADA	VAZÃO (m <sup>3</sup> /dia)	TEMPO DE DETENÇÃO (horas)	C A R G A				NUTRIENTES	REDUÇÃO DE DBO %
			DBO (Kg/dia)	Kg DBO 1000 m <sup>3</sup>	Kg DBO Kg SSV	SSV (mg/l)		
A	94.600	2,5	23.600	2083	1,1	2.500	N,P	88
B	75.700	5,5	15.100	801	0,2	3.000	N,P	90
C	39.700	7,8	13.000	833	0,3	3.000	N,P	89
D	193.000	4,0	36.800	737	1,0	1.000	N,P	89
E	10.976	8,5	2.660	601	0,25	3.000	N,P	96

Fonte: BRAILE, P.M. - APOSTILA DE PAPEL E CELULOSE, CETESB 1977

TABELA 24 - COMPARAÇÃO ENTRE ALGUNS PROCESSOS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIOS

PARÂMETROS	lagoas de sedimentação	Lagoas aerada	Filtro biológico	Lodos ativados
Carga Kg DBO <sub>5</sub> 1000 m <sup>3</sup> d	5 - 10	40 - 200	2000 - 5000	1000 - 4000
Redução DBO <sub>5</sub> (em %)	50 - 80	50 - 90	40 - 75	70 - 95
Área requerida	muito grande	grande	pequena	pequena
Agente químico requerido	pequeno	pequeno	relativamente pequeno	elevado
Produção de lodo	muito pequena	pequena	relativamente pequena	elevada
Consumo de energia	baixa	elevada	relativamente elevada	elevada
Investimento	baixo	baixo	relativamente importante	importante



TABELA 25 - CUSTOS DE INVESTIMENTOS E DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO  
(PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO) PARA INDÚSTRIA DE CELULOSE TIPO KRAFT

CUSTO EM MILHARES USA \$	LAGOA AERADA	FILTRO BIOLÓGICO	LODO ATIVADO
Investimento	4.150	5.300	4.860
Custo de Investimento/Ano	675	865	790
Custo de Operação/Ano	540	615	830
Custo Total/Ano	1.215	1.480	1.620

Exemplo para uma Produção de 200 ton/dia e com as seguintes características:

Características: Vazão: 20.000 m<sup>3</sup>/dia  
 DBO : 16.000 Kg/dia  
 DQO<sup>7</sup> : 65.000 Kg/dia  
 Sólidos Suspesos: 6.000 Kg/dia

#### 7.3.4 - Filtros biológicos

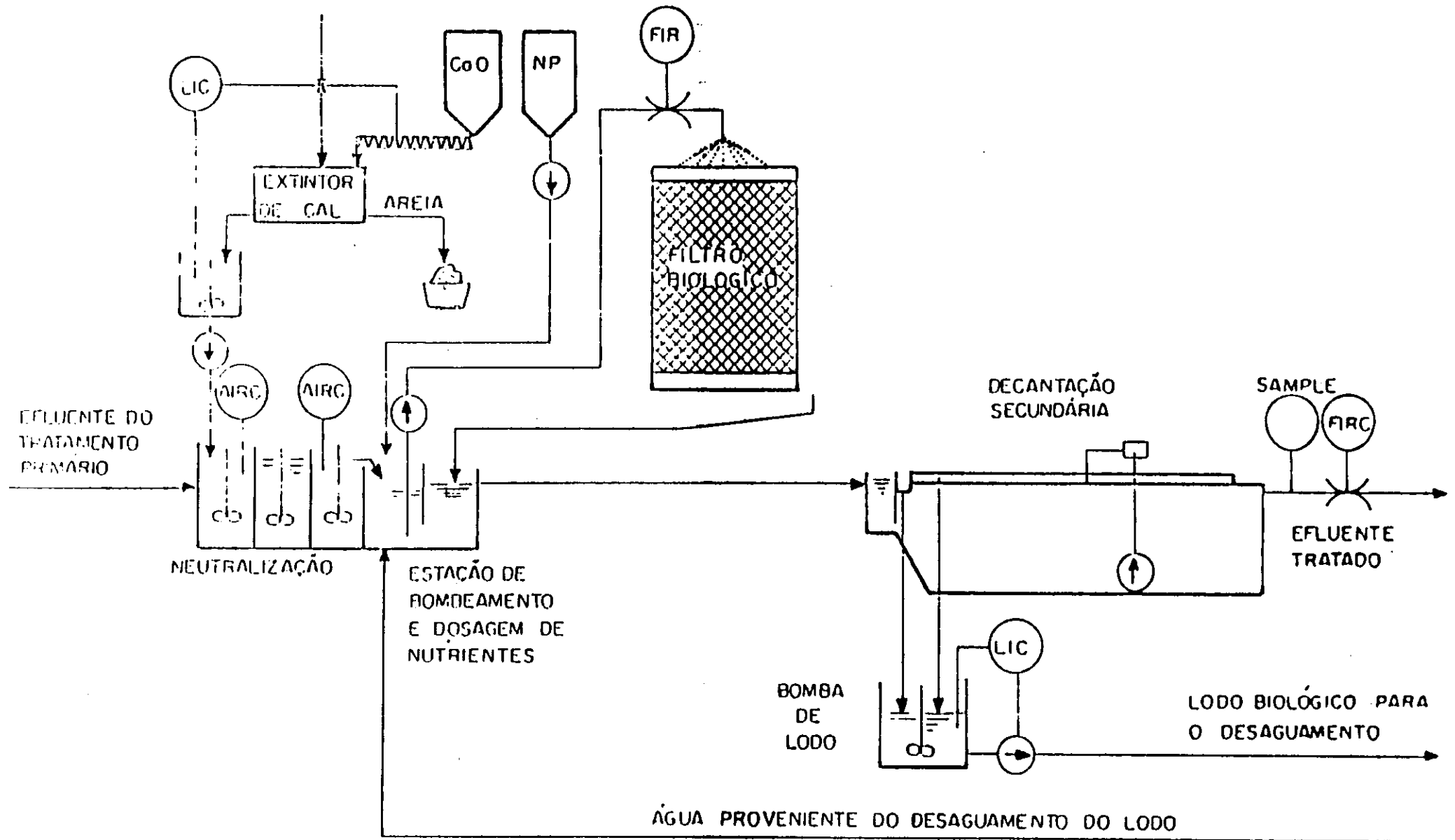
O emprego de filtros biológicos no tratamento de despejos líquidos de indústria de celulose e papel é muito restrito, devido aos problemas de entupimento do meio filtrante e baixa redução de DBO, pois os mesmos reduzem apenas 40 ou 50% a DBO quando trabalham com altas taxas de aplicação de DBO. Tem sido empregados nos casos em que os efluentes são posteriormente tratados por lodo ativado.

Na figura 16 é apresentado fluxograma do tratamento secundário por filtro biológico e na tabela 26 os dados de projeto para este tipo de sistema de tratamento.

#### 7.4 - Disposição de lodo e resíduos concentrados

O lodo removido dos decantadores primários, bem como o excesso de lodo biológico secundário, são geralmente adensados por vários métodos, os quais podem ser feito isolados ou em combinação. Normalmente, o lodo secundário (com 60 a 90% de sólidos voláteis) não adensa satisfatoriamente por densidade, exceto se misturado com o lodo primário; podendo ser também adensado por flotação ou por centrifugação. O método de desidratação que tem sido mais comumente empregado é o de filtração a vácuo com o uso de reagentes de condicionamento, quando necessário.

FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO SECUNDÁRIO - FILTRO BIOLÓGICO



A disposição final dos lodos resultantes dos tratamentos dos depejos líquidos industriais de celulose e papel constitui-se um problema de resíduos sólidos. Esses resíduos tem sido dispostos em aterros ou em lagoas de lodo em combinação com outros materiais residuários, como casca, cinzas e refugos. Devido ao aumento de custo dos terrenos e do maior rigor dos regulamentos sanitários, as indústrias tem empregado os processos de incineração de lodos primários e secundários em concentrações de sólidos de 30 a 40%. Tem sido empregados também com sucesso prensas mecânicas a fim de desidratar mais intensamente os lodos após a filtração à vácuo ou centrifugação, porém há uma limitação nesse processo devido ao conteúdo de fibras desse lodo. Um fluxograma do desaguamento de lodo é apresentado na figura 17.

FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DO DESAGUAMENTO DE LODO

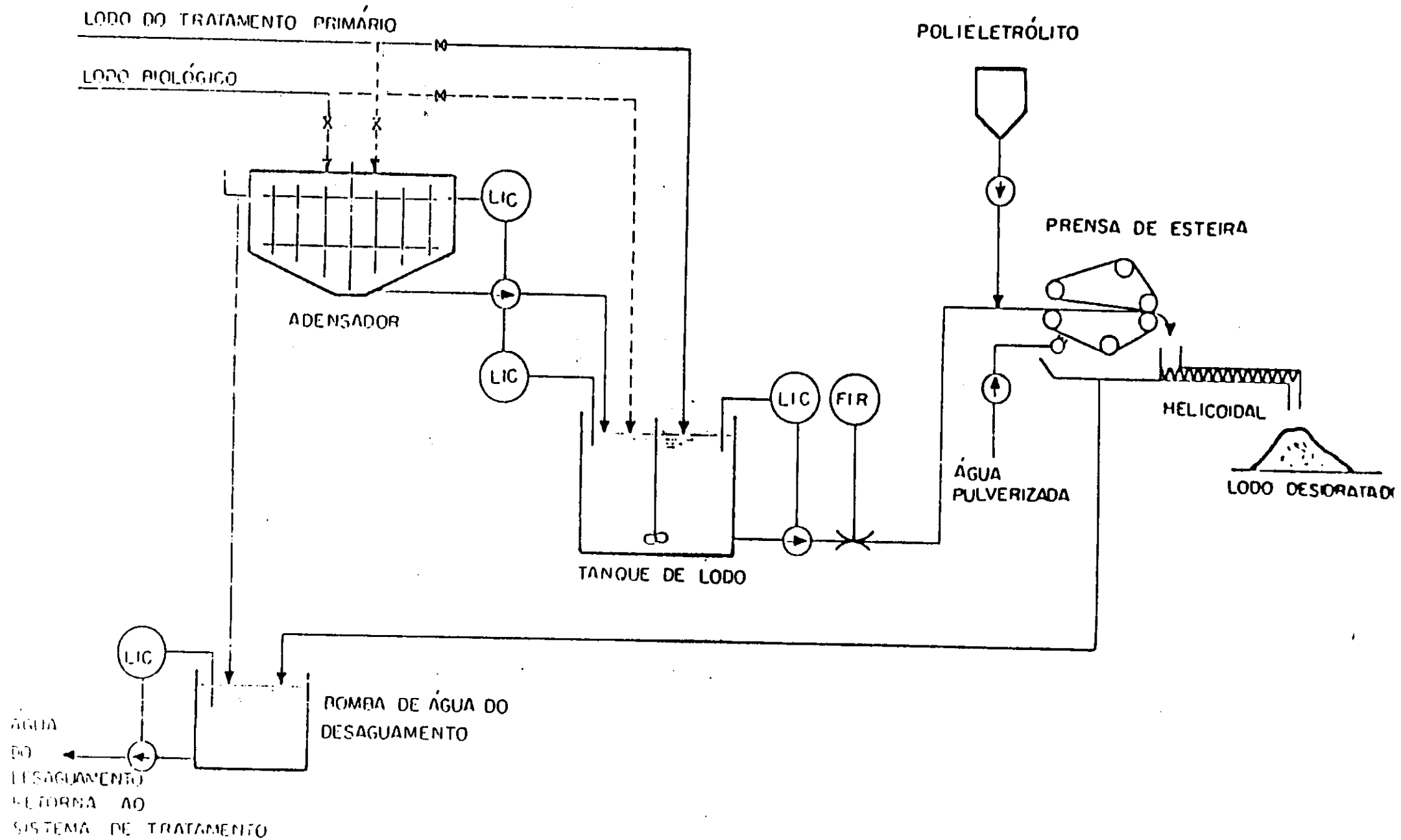


TABELA 26 - FILTRO BIOLÓGICO - Dados de Projeto

	Brita	Plástico
. Carga Orgânica Aplicada $\text{KgDBO}_5/\text{m}^3\cdot\text{dia}$	0,2-1,0	1,0-5,0
. Carga Hidráulica $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$	1,2-1,5	3,0-4,0
. Altura (m)	2,0-3,0	3,0-5,0
. Produção de Lodo $\text{kg}/\text{kgDBO}_5\text{remov.}$	0,3	0,4
. Área específica $\text{m}^2/\text{m}^3$	50-100	100
. Volume de Vazios %	30-50	95
FILTRO ROTATIVO BIODISCO . Carga Orgânica Aplicada $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{dia}$	1-5	

### 7.5 - Tratamento Terciário

O tratamento terciário pode ser empregado com a finalidade de se conseguir remoções adicionais de poluentes das águas residuárias, antes da sua descarga no corpo receptor; esta operação é também chamada de "polimento". Não se tem conhecimento do emprego, por parte da indústria de celulose e papel, de tratamento terciário para remoção de lignina na forma de cor dissolvida ou de bactérias; porém estudos estão sendo efetuados a respeito. Os processos de tratamento terciário em estudo compreendem: filtração para remoção de DBO e DQO, cloração ou ozonização para remoção de bactérias, absorção por carvão ativado, processo da pasta de cal e outros processos de absorção química para remoção de cor, redução de espuma e remoção de sólidos inorgânicos através da eletrodialise, da osmose reversa e da troca iônica.

## 08. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. LIBBY, C. Barl, ed Ciência y Tecnologia sobre Pulpa y Papel México, Companhia Editorial Continental, 1967, 2v.
2. GILI, G., ed Enciclopédia de Química Industrial Ulmann, vol. 9, p. 658.
3. CASEY, J.P. Pulp and paper v.1.
4. WINNACKER, K. e WEINGAERTNER, E. Tecnologia Química Barcelona, Editorial Gustavo Gili, S.A. vol. 5, p.90.
5. GURNHAM, C., Fred ed Industrial Wastewater Control New York, Academic Press, Ind., 1965 c.
6. NEMEROW, N.L. Liquid waste of Industry Theories Practices and Treatment London, Addison - Wesley / Publishing Company, Inc., 1971.
7. RUDOLFS, W., ed Industrial Wastes - their Disposal and Treatment Reinold Corporation, 1953.
8. LUND, H.F. Manual para el Control de 1ª Contaminacion industrial Espanã, Instituto de Estudios de Administracion Local, 1974.
9. JONES, H.P. Pollution control and chemical recovery in the pulp and paper industry New Jersey, Noyes Data Corporation, 1973.
10. BRANCO, S.M. Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária São paulo, CETESB, 1971 v. 1 e 2.
11. GODOY, M.P. Poluição do Rio Mogi Guaçu (estudo sobre licor negro, água residuária da indústria de celulose sulfato) São Paulo, 1967.
12. BRAILE, P.M. Apostila de papel e celulose, CETESB 1977.
13. UNEP - United Nations Environment Programme. Environmental Management in the Pulp and Paper Industry. 1981.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DE OBRAS E DO MEIO AMBIENTE  
COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

**29 SISTEMÁTICA DE DIMENSIONAMENTO PARA LAGOAS AERADAS**

**10º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

Manaus 21 a 26 de janeiro de 1979

promovido pela associação brasileira de engenharia sanitária e ambiental - abes - seção do Amazonas,  
sob os auspícios da abes - nacional





## SISTEMÁTICA DE DIMENSIONAMENTO PARA LAGOAS AERADAS

- Luiz Alberto Maqtas Meiches
  - Vito Marcelo Grieco
  - Roberto Eduardo Bruno Centurión
  
  - Estagiário da Superintendência de Pesquisa
  - Engenheiros da Superintendência de Pesquisa
- 

### INTRODUÇÃO

O aumento da poluição das águas no Estado de São Paulo, que constitui a principal causa do comprometimento das condições ecológicas de vários rios, é uma decorrência, sobretudo, do grande desenvolvimento industrial atual. Uma das várias medidas saneadoras, visando a manutenção de condições compatíveis com a sobrevivência de peixes e demais representantes da fauna e flora, é a que consiste na implantação de instalações apropriadas à estabilização artificial das matérias orgânicas contidas nas águas residuárias, evitando assim, a decomposição das mesmas nos corpos receptores, o que constitui em geral, a principal causa dos desequilíbrios ecológicos mencionados. A adoção de processos químicos de tratamento, em um país em fase de desenvolvimento encontra, entretanto, os seguintes obstáculos principais.

a) Muitas das nossas indústrias são peculiares não só quanto ao processamento geral, como principalmente, ao tipo de matéria prima empregada na produção. Consequentemente, os resíduos de tais indústrias apresentam características físicas, químicas e biológicas "sui generis", requerendo métodos especiais, também peculiares.

São exemplos, as indústrias de farinha de mandioca (cujos resíduos contêm cianetos) as indústrias de açúcar de cana, as indústrias processadoras do café e também as indústrias de celulose e papel.

b) Algumas de nossas indústrias, mesmo não diferindo de outras congêneres de países tecnologicamente mais avançados, requerem, entretanto, tratamento mais econômico para seus resíduos, a fim de não sobrecarregar com ônus desnecessários uma atividade florescente e decisiva para o desenvolvimento econômico de nosso país.

Acresce dizer que algumas soluções que para outros países são anti-econômicas, por exigirem áreas demasiadamente grandes, podem ser altamente econômicas em nossas áreas do interior.

Um dos processos de tratamento mais econômicos que existe é o das lagoas de estabilização, desde que existam áreas disponíveis para sua construção. Trata-se de um método de estabilização natural, biológico, que na sua forma clássica, não necessita gastos com operação ou instalações mecânicas, fazendo uso das radiações solares como uma fonte

---

de energia. Uma modalidade deste sistema, que utiliza alguma mecanização compensada por uma economia de área, é a chamada "lagoa aerada" que, de alguns anos para cá, vem merecendo crescente interesse da parte dos sanitaristas.

Lagoas de estabilização do tipo clássico (lagoa com algas) e lagoas aeradas, tem sido empregadas em muitos países (1) e também no Brasil (2), no tratamento de esgotos domésticos e de vários tipos de resíduos industriais.

Por outro lado, há indústrias típicas do nosso país que requerem soluções específicas para o tratamento dos resíduos. Tal ocorre por exemplo, com a indústria de celulose e papel que possui um grande potencial poluidor.

Convém ressaltar que para a obtenção de parâmetros mais realistas com respeito a lagoas aeradas, bem como do dimensionamento econômico das instalações, há a necessidade do desenvolvimento de pesquisas e estudos em modelos reduzidos de escala piloto, onde é possível o controle de condições hidráulicas e bioquímicas.

Experiências em escala piloto, utilizando a aeração mecânica foram realizadas na CETESB com efluentes de indústrias de celulose e papel, dentre outros.

#### OBJETIVOS

O presente artigo trata do dimensionamento de lagoas aeradas, mostra a aplicação das equações básicas correntes empregando uma calculadora científica de mesa e, como exemplo prático, apresenta uma indústria de celulose e papel se utilizando da programação sugerida para resolver seu problema de tratamento de águas residuárias.

#### TRATAMENTO BIOLÓGICO ATRAVÉS DA LAGOA AERADA

Uma lagoa de estabilização mecanicamente aerada é um grande reator biológico aeróbio funcionando, teoricamente, sob o princípio de lodos ativados a uma carga muito baixa. A aeração, geralmente efetuada através de turbinas superficiais, tem a função não só de suprir o oxigênio necessário ao metabolismo microbiano, mas também de proporcionar condições aproximadas de mistura total.

O despejo a ser tratado é encaminhado à lagoa, onde a matéria orgânica biodegradável solúvel (substrato) é assimilada pelos microorganismos, para os seguintes fins:

- parte do substrato ingerido é utilizado para a síntese de novas células;
- a parte restante do substrato é oxidada, a fim de produzir energia celular, que é utilizada pelas células, para a manutenção de suas funções normais.

Quando a fonte de alimento diminui, tornando-se fator limitante, as bactérias iniciam o processo de metabolização de suas reservas intracelulares (fenômeno conhecido como respiração endógena). Durante este fenômeno ocorre a lise celular (as células arrebentam), e o material protoplasmático das células mortas é dissolvido no meio servindo como fonte de alimento para outros microorganismos. Assim ocorre a auto-digestão do lodo e,

portanto, durante esta fase há um consumo maior de oxigênio.

Um esquema do mecanismo de biodegradação aeróbia é apresentado na Figura 1.

O conhecimento do processo biológico é fator decisivo no projeto de estações de tratamento de despejos. Considera-se a falta de conhecimento de microbiologia fundamental, e a total dependência aos critérios empíricos de projeto, como sendo as causas das dificuldades encontradas no dimensionamento dos sistemas de tratamento (3).

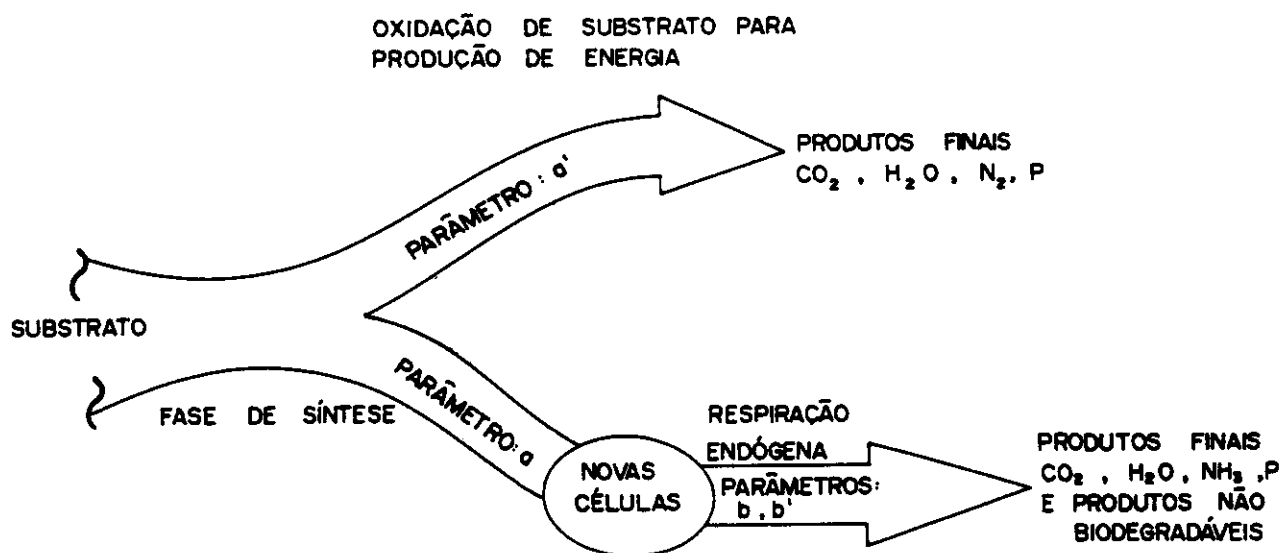


FIGURA 1 - Esquema do mecanismo de biodegradação aeróbia

#### MODELO MATEMÁTICO SUGERIDO

Na literatura encontram-se descritos vários modelos matemáticos relativos a processos biológicos. Normalmente, tem-se encontrado certas controvérsias entre os diferentes autores, uma vez que o processo biológico é resultado de complexas reações bioquímicas.

O modelo matemático a ser apresentado é baseado nos modelos cinéticos desenvolvidos por Eckenfelder (4) e é representado por equações básicas que traduzem:

- consumo de substrato;
- produção de lodo biológico;
- consumo de oxigênio.

Os parâmetros utilizados nessas equações são:

- taxa de remoção de substrato ( $k$ );
- coeficiente de remoção de substrato ( $K$ );

- produção de lodo (a e b);
- consumo de oxigênio (a' e b').

Para lagoas aeradas com mistura completa, os parâmetros (a, a', b, b') são os mesmos utilizados nos modelos cinéticos para o projeto de estações de tratamento por lodo ativado (5).

#### CONSUMO DE SUBSTRATO

Baseado na equação de Michaelis-Menten do modelo original de interação enzima-substrato e admitindo baixa concentração de substrato, a equação cinética de degradação de matéria orgânica pode ser expressa por uma equação diferencial de primeira ordem.

Embora as condições dentro do reator estejam longe de satisfazer às condições ideais do modelo de Michaelis-Menten, inúmeros trabalhos experimentais confirmam sua aplicação com ótimos resultados.

Considerando o reator biológico operando continuamente sob regime permanente e condições de mistura completa, conforme esquematizado na Figura 2, a remoção de substrato dentro do tanque de aeração é proporcional à concentração de substrato, ou seja:

$$\frac{ds}{dt} = -KS \quad (\text{Eq. 1})$$

Costuma-se expressar a taxa de remoção de substrato (K) em função da concentração de lodo biológico ( $X_{v,a}$ ) existente no reator e o coeficiente de remoção de substrato (k) sob a forma.

$$K = k \cdot X_{v,a} \quad (\text{Eq. 2})$$

A equação 1 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{ds}{dt} = k \cdot X_{v,a} \cdot S \quad (\text{Eq. 3})$$

Efetuando-se um balanço material no sistema obtém-se:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{variação de} \\ \text{substrato} \\ \text{no} \\ \text{reator} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{aumento devido} \\ \text{ao fluxo de} \\ \text{entrada} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{decréscimo devido} \\ \text{ao fluxo de} \\ \text{saída} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{decréscimo} \\ \text{devido} \\ \text{a} \\ \text{reação} \end{array} \right]$$

Em regime estacionário tem-se:

$$0 = q \cdot S_o - q \cdot S_e - k \cdot X_{v,a} \cdot S_e \cdot V \quad (\text{Eq. 4})$$

portanto:

$$\frac{q \cdot (S_0 - S_e)}{v \cdot X_{v,a}} = K \cdot S_e \quad (\text{Eq. 5})$$

para  $t = \frac{v}{q}$ , tem-se a equação de projeto:

$$\frac{S_0 - S_e}{X_{v,a} \cdot t} = -K \cdot S_e \quad (\text{Eq. 6})$$

Convém salientar que para se obter uma boa eficiência no tratamento biológico é necessário que se mantenha uma relação entre o substrato e as quantidades de nutrientes (Nitrogênio e Fósforo). No caso de tratamento de efluentes de celulose e papel, por exemplo, há necessidade de adicionar Nitrogênio e Fósforo. Na Tabela 1, nota-se a remoção de substrato (DBO) em função da relação DBO:N:P (6).

#### PRODUÇÃO DE LODO BIOLÓGICO

Apesar da heterogeneidade da população microbiológica e do substrato que caracterizam o processo biológico, tem-se aplicado a equação de Monod desenvolvida para culturas puras em condições de substrato limitante.

A produção de lodo no reator biológico pode ser equacionada, efetuando-se um balanço de massa no reator representado na Figura 2.

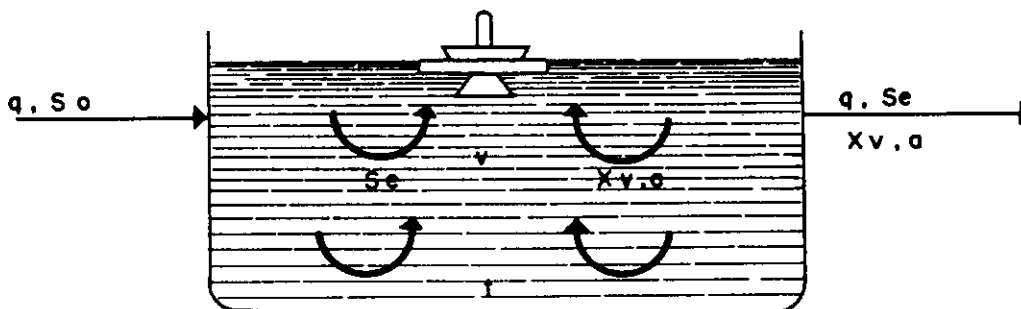
$$\left[ \begin{array}{l} \text{Produção de lodo} \\ \text{dentro do reator} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Quantidade de lodo} \\ \text{no efluente} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Quantidade de lodo} \\ \text{no Afluente} \end{array} \right]$$

$$a (S_0 - S_e) \cdot q - b X_{v,a} \cdot V = X_{v,a} \cdot q - X_0 \cdot q \quad (\text{Eq. 7})$$

onde:

a = massa de lodo biológico produzido/massa total de substrato removido;

b = massa de lodo biológico oxidado/(dia), massa total de lodo biológico no reator.



$q$  = vazão (l/dia);  $S_0$  = concentração de substrato na alimentação (mg/l);  $v$  = volume do reator (L);  $S_e$  = concentração de substrato no efluente (mg/l);  $X_{v,a}$  = concentração de SVS no reator (mg/l);  $t$  = tempo de residência (dia).

FIGURA 2 - Esquema do reator contínuo

TABELA 1 - REMOÇÃO DBO EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE N e P (6)

DBO : N : P	DBO		
	AFLUENTE (mg/l)	EFLUENTE (mg/l)	REMOÇÃO %
100 : 5 : 1	880	11	98,8
100 : 2 : 0,5	880	18	98,6
100 : 1 : 0,2	880	77	91,2
100 : 0,5 : 0,1	880	130	85,2
SEM NUTRIENTES	880	227	74,2

Da equação 7, fazendo-se  $t = \frac{v}{q}$ , temos:

$$a(S_0 - S_e) - b X_{v,a} \cdot t = X_{v,a} - X_0 \quad (\text{Eq. 8})$$

Isolando-se  $X_{v,a}$  tem-se a equação de projeto para a concentração de lodo para a lagoa de mistura completa.

$$X_{v,a} = \frac{X_0 + a(S_0 - S_e)}{1 + bt} \quad (\text{Eq. 8})$$

#### CONSUMO DE OXIGÊNIO

O oxigênio requerido, para o desenvolvimento do processo biológico é composto por duas parcelas, qual sejam:

- A quantidade de oxigênio necessário à produção de energia celular para manutenção de metabolismo do lodo biológico. A parcela de consumo de oxigênio por dia para remoção do substrato pode ser escrita:

$$C_{0,2} = a' (S_0 - S_e)q \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $a'$  é o parâmetro definido como sendo a massa de oxigênio utilizada na produção de energia celular/massa total de substrato removido.

- A quantidade de oxigênio correspondente a respiração endógena que envolve a oxidação de material celular, provendo, desta forma, a alimentação dos microorganismos quando a

concentração de substrato decresce consideravelmente.

A parcela de consumo de oxigênio por dia devido a respiração endógena pode ser escrita:

$$C_{O,1} = b' \cdot X_{v,a} \cdot v \quad (\text{Eq. 10})$$

onde  $b'$  é o parâmetro definido como sendo a massa de oxigênio utilizada por dia pela massa de lodo Biológico do reator para respiração endógena.

O consumo de oxigênio, em mg de  $O_2$ /dia, no reator biológico é a soma das equações 9 e 10.

$$C_o = a' (S_o - S_e)q + b'vX_{v,a} \quad (\text{Eq. 11})$$

## DIMENSIONAMENTO DE LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO MECANICAMENTE AERADAS

### ROTEIRO BÁSICO

Apresenta-se a seguir o roteiro básico a ser adotado para o dimensionamento da lagoa aerada. Para tanto utilizam-se as equações básicas do modelo matemático sugerido, assim como as considerações complementares para se atingir aos objetivos propostos.

### DBO SOLÚVEL NO EFLUENTE DA LAGOA

Para o cálculo da DBO solúvel no efluente da lagoa utiliza-se a equação de projeto do consumo de substrato (Eq. 6), modificada por Eckenfelder & Ford para as condições de verão e inverno.

#### CONDIÇÃO DE VERÃO

$$S_e = \frac{1,2 S_o}{1 + k_{T_m} \cdot X_{v,a} \cdot t} \quad (\text{Eq. 12})$$

#### CONDIÇÃO DE INVERNO

$$S_e = \frac{1,05 S_o}{1 + k_{T_m} \cdot X_{v,a} \cdot t} \quad (\text{Eq. 13})$$

$t$  = tempo em detenção em dias.

### TEMPERATURA MÉDIA ( $T_m$ ) DA LAGOA

Para estimativa da temperatura média da lagoa nas condições de verão e inverno em função da temperatura do efluente, utiliza-se a equação:

$$T_m = \frac{40816,33 f A T_a + QT_i}{40816,33 f.A + Q} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde:  $f =$  fator de conversão  $= 12 \times 10^{-6}$

TAXA DE REMOÇÃO DE DBO (K)

Para a correção da taxa de remoção de DBO para a temperatura média da lagoa, temos:

$$K_{T_M} = K_{20} \cdot \theta (T_m - 20) \quad (15)$$

onde :  $\theta =$  coeficiente de temperatura e assume os valores:

$$\theta = 1,135 \quad (4-20^\circ\text{C})$$

$$\theta = 1,056 \quad (20-30^\circ\text{C})$$

normalmente, a temperatura da lagoa está em torno de  $20^\circ\text{C}$ . Pode-se utilizar, sem incorrer em grande erro, o valor 1,075.

TEMPO DE DETENÇÃO (t)

Para a determinação do tempo de detenção da lagoa:

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{A \times h}{Q} \quad (\text{Eq. 16})$$

PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE DBO SOLÚVEL

$$N = \frac{S_o - S_e}{S_o} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 17})$$

CONCENTRAÇÃO DE LODO NA LAGOA

A quantidade SSV na lagoa é determinada pela equação 8 :

$$X_{v,a} = \frac{X_{0,a} + a (S_o - S_e)}{1 + bt} \quad (\text{Eq. 18})$$

Pode-se supor a não existência de sólidos suspensos voláteis na entrada da lagoa de estabilização: logo  $X_{v,0} = 0$

DBO DE SAÍDA DA LAGOA

Além da DBO solúvel ( $S_e$ ) na saída da lagoa, deve-se levar em consideração a parcela de DBO insolúvel devido ao SVS, quando não houver um sistema de decantação.

$$\text{DBO total no efluente} = S_e + \Psi X_{v,a} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\Psi = \frac{1,344}{t^{0,62}} \quad (\text{Eq. 20})$$

Assim a contribuição da DBO insolúvel ( $\text{DBO}_{\text{SVS}}$ ) devida ao SVS será:

$$\text{DBO}_{\text{SVS}} = \frac{1,344}{t^{0,62}} \cdot X_{v,a} \quad (\text{Eq. 21})$$



### TAXA DE AERAÇÃO

Na equação 11 pode-se obter a estimativa da taxa de Aeração Superficial (t) para o dimensionamento dos aeradores.

$$t = \frac{a' (S_o - S_e)Q + b' V X_{V,a}}{24000} \quad (\text{Eq. 22})$$

### TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO

Para o cálculo da taxa de transferência de oxigênio (Na) utiliza-se a equação :

$$N_a = N \cdot \alpha \cdot \frac{C_{sm} - C_l}{C_s} \cdot 1,023^{(T_m - 20)} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde:

N = taxa de transferência na água limpa.

Condições padrão geralmente fornecido pelo fabricante de aerador (por exemplo:  
N = 1,4 Kg/ Hp.h)

$$\alpha = \frac{\text{taxa de transferência de } O_2 \text{ no despejo}}{\text{taxa de transferência de } O_2 \text{ em água limpa}}$$

$\alpha = 0,75 - 0,85$ . Pode-se adotar em geral 0,8

$C_{sm}$  = concentração de saturação de oxigênio a temperatura e altitude do projeto.

$$C_{sm} = (0,85 - 0,90) (C_s)_p$$

Onde:

$(C_s)_p$  = é a concentração residual de  $O_2$  para uma determinada altitude.

$$(C_s)_p = (C_s)_{1 \text{ atm.}} \times \frac{P-p}{760 - P_{20^\circ C}}$$

Onde:

$(C_s)_p$  = solubilidade de  $O_2$  na pressão local

P = pressão local

$P_{20^\circ C}$  = pressão de vapor de água a  $20^\circ C$  (17,5 mm Hg)

p = pressão do vapor de água a temperatura do teste

Por exemplo, para uma altitude de 600 m (P = 790 mm Hg), temos:

$T_M$ (°C)	-	$(C_s)_p$
20	-	8,5
26	-	7,6
28	-	7,4
30	-	7,1
32	-	6,9
34	-	6,7

Em geral, para as condições brasileiras  $T_m$  é aproximadamente 20°C ou pouco mais. Pode-se fazer, sem incorrer em grande erro, uma interpolação linear entre os valores de 20°C e 26°C.

$C_1$  = concentração residual desejada de oxigênio dissolvido durante operação normal (mg/l)

$C_1 = 1,0 - 1,5$ . É preferível adotar 1,5 por questão de segurança

$C_s$  = concentração de saturação de  $O_2 = 9,2$  mg/l (ao nível do mar a 20°C)

POTÊNCIA NECESSÁRIA (P)

$$P = \frac{t}{Na} \quad (\text{Eq. 24})$$

DENSIDADE DE POTÊNCIA ( $D_p$ )

$$D_p = \frac{P}{V} \quad (\text{Eq. 25})$$

Segundo Ramalho, este valor para as lagoas mecanicamente aeradas, assumindo-se mistura total (caso teórico), deve estar por volta de 0,0066 Hp/m<sup>3</sup>.

#### UTILIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE PROJETO PARA O DIMENSIONAMENTO DA LAGOA AERADA

Nosso objetivo neste trabalho, como já foi dito, é fornecer um método prático de se utilizar as equações da cinética para o dimensionamento da lagoa, sem que o projetista seja obrigado a assumir valores tirados de bibliografia.

Para que isto seja possível, é necessário se fazer a caracterização do efluente e determinar os parâmetros básicos de dimensionamento  $k$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  e  $b'$ . De posse destes valores e sabendo-se a vazão, a profundidade mais conveniente, a temperatura do local onde vai ser instalada a lagoa, a temperatura dos despejos, a DBO ou DQO do efluente (dependendo dos valores com os quais foram determinados os parâmetros do despejo), pode-se passar ao dimensionamento da lagoa.

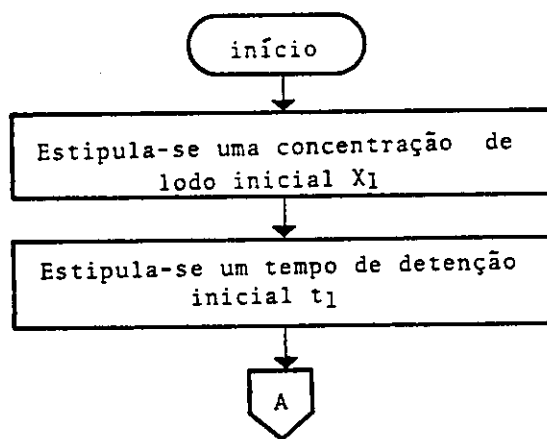
Observando-se as equações de projeto, nota-se que nas equações (12) ou (13) e (16) aparece o tempo de detenção e na (15) e (8) aparece a concentração de lodo dependendo de diferentes fatores de cada valor. Depois de várias análises, concluiu-se que estes fatores são básicos para o projeto e devem ser calculados através de processo iterati-

tivo. Por isto, aconselha-se que para o dimensionamento seja utilizado um computador ou uma máquina de calcular programável com um número razoável de passos de programação.

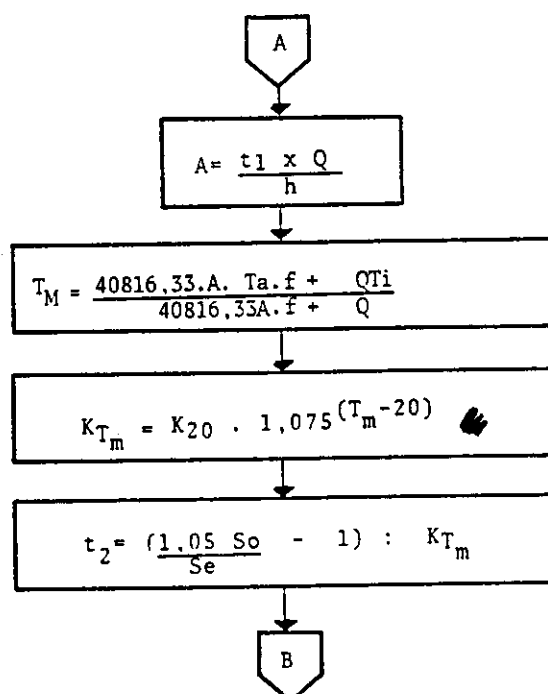
Neste sentido, se fará um diagrama de blocos explicativos do processo e também um programa para a calculadora Hp-97. Se não se dispuser desta calculadora, à partir do diagrama de blocos será fácil o programa para outro tipo de máquina.

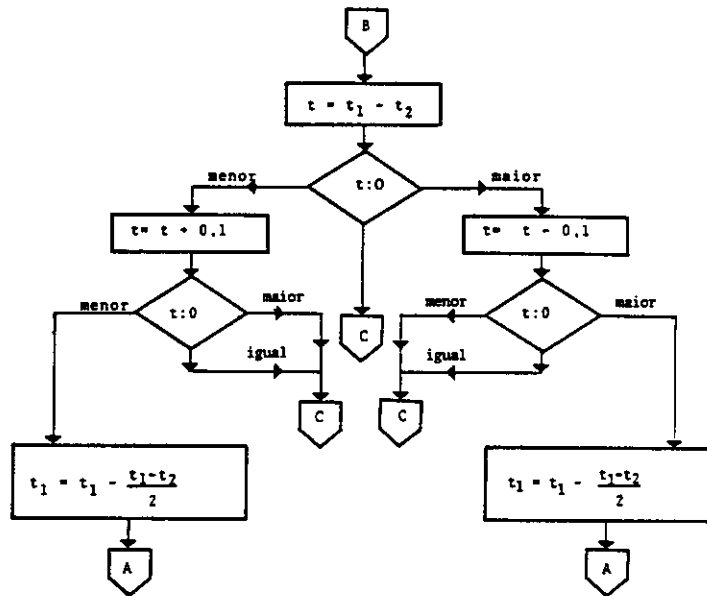
#### DIAGRAMA DE BLOCOS

##### a) início do programa



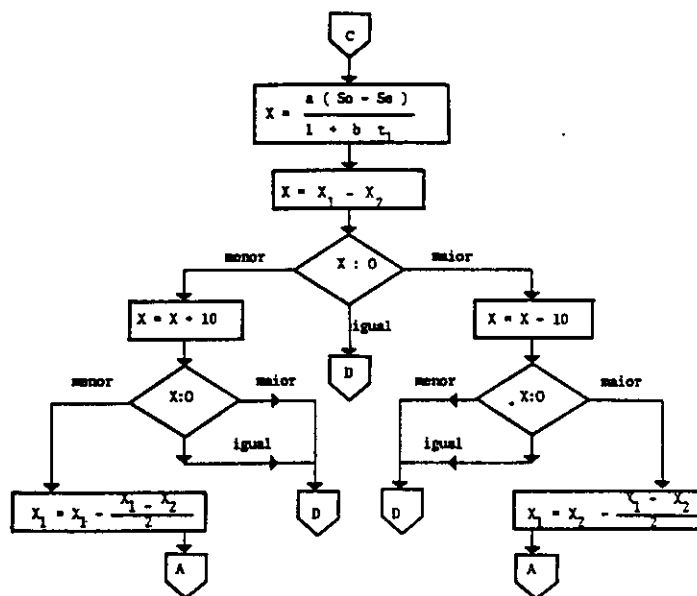
##### b) cálculo do tempo de detenção





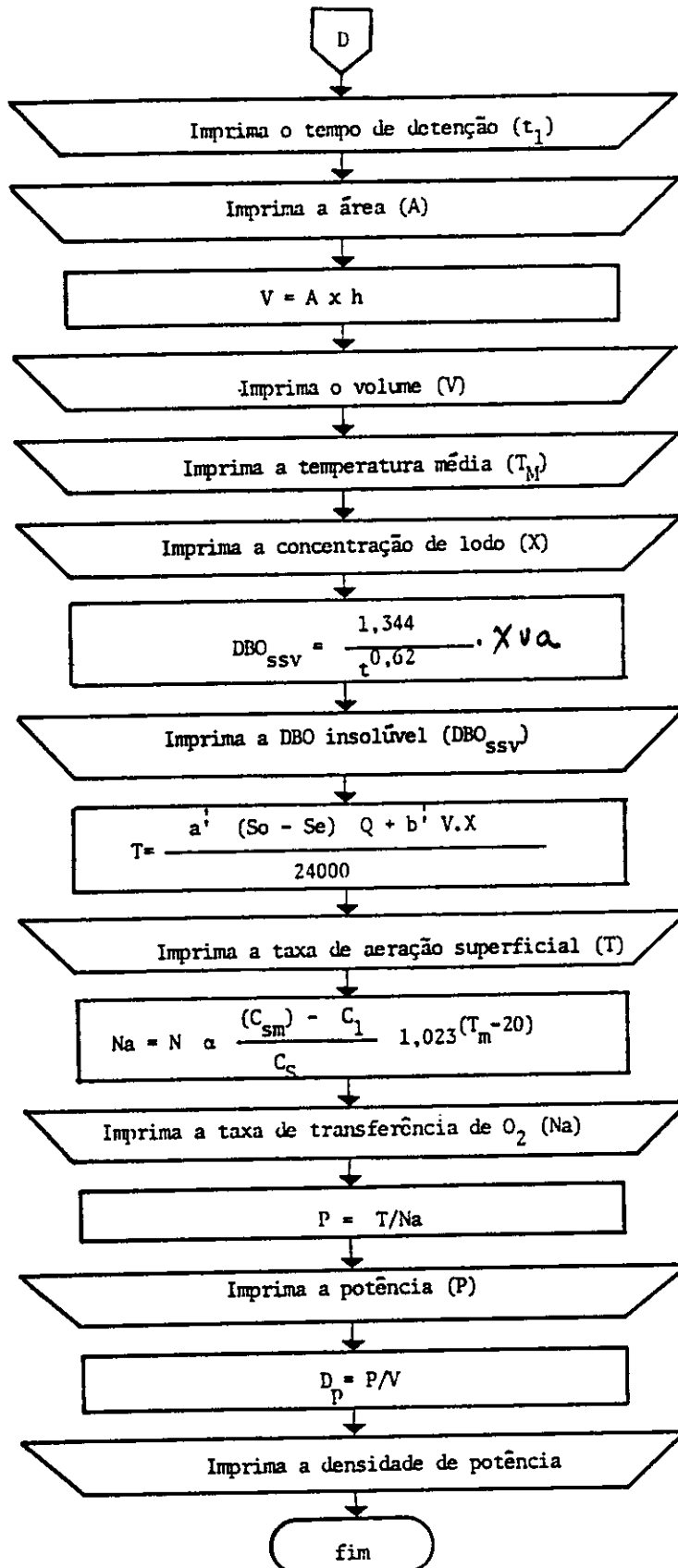
Observação: neste trecho termina a iteração do tempo de detenção para uma determinada concentração de lodo. A etapa acima se repetirá (voltando ao ponto A), até que o tempo de detenção calculado venha a diferir de um valor não superior ou inferior a 0,1 do tempo de detenção exato.

c) cálculo da concentração de lodo



Observação: quando o programa atingir a etapa D significa que todas as iterações estarão terminadas. Se nesta etapa, encontrar a indicação A, voltará a este endereço e recomeçará toda a circulação. O intervalo de variação da concentração de lodo estipulado como razoável é de 10 acima ou abaixo do valor exato.

d) cálculo dos parâmetros restantes e impressão



PROGRAMAÇÃO PARA A CALCULADORA HP - 97

Com base no diagrama de blocos acima, elaboramos uma programação para a calculadora Hewlett - Packard, modelo 97.

MEMÓRIAS

Memórias primárias

- 0.... não importa o valor inicial desta memória; ao fim do programa, nela estará o valor da concentração de lodo;
- 1.... valor de :  $1,05 \frac{S_o}{S_e} - 1$  (inverno);
- 2.... não             $1,2 \frac{S_o}{S_e} - 1$  (verão);
- 2.... não importa o valor inicial desta memória; ao fim do programa, nela estará o valor do tempo de detenção;
- 3.... não importa o valor desta memória;
- 4.... variação do tempo de detenção: 0,1;
- 5.... 40816 , 3265;
- 6....  $f = 12 \times 10^{-6}$ ;
- 7.... não importa o valor desta memória;
- 8.... variação da concentração de lodo: 10;
- 9.... valor de:  $N.a \cdot \frac{C_{SM} - C_1}{C_s}$

Memórias secundárias

- 0.... não importa o valor desta memória;
- 1.... vazão;
- 2.... profundidade;
- 3.... não importa o valor inicial desta memória; ao fim do programa, nela estará a área;
- 4.... não importa o valor inicial desta memória; ao fim do programa, nela estará a temperatura média;
- 5.... não importa o valor inicial desta memória; ao fim do programa, nela estará o valor do volume;
- 6.... temperatura ambiente;
- 7.... temperatura do influente;
- 8.... valor da constante k;
- 9.... não importa o valor desta memória.

Memórias designadas por letras

- A.... valor da constante a;
- B.... valor da constante b;
- C.... valor de  $S_o - S_e$ ;
- D.... valor da constante a';
- E.... valor da constante b'.

Observação: o programa sempre se inicia com as memórias primárias.

### PROGRAMAÇÃO

001	*LBLM	21 11	049	RCL2	36 02	096	RCL2	36 02	146	RCL0	36 00
002	ST00	35 00	050	X>Y	-41	098	PRTX	-14	147	X	-35
003	RCL2	36 02	051	-	-45	100	F2S	16-51	148	PRTX	-14
004	*LBLB	21 11	052	ST07	35 07	101	RCL3	36 03	149	RCLC	36 13
005	ST02	35 02	053	X>0?	16-44	102	PRTX	-14	150	RCLD	36 14
006	F2S	16-51	054	GT02	22 15	103	RCL2	36 02	151	X	-35
007	RCL1	36 01	055	X<0?	16-45	104	X	-35	152	F2S	16-51
008	X	-35	056	GT00	22 14	105	PRTX	-14	153	RCL1	36 01
009	RCL2	36 02	057	GT0E	22 15	106	ST05	35 05	154	X	-35
010	+	-24	058	*LBLC	21 17	107	RCL4	36 04	155	RCL5	36 05
011	ST03	35 03	059	RCL4	36 04	108	PRTX	-14	156	F2S	16-51
012	F2S	16-51	060	-	-45	109	F2S	16-51	157	RCL0	36 00
013	RCL5	36 05	061	X>0?	16-44	110	RCL0	36 00	158	X	-35
014	X	-35	062	GT01	22 01	111	PRTX	-14	159	RCLX	36 15
015	RCL6	36 06	063	GT0E	22 15	112	GT06	22 06	160	X	-35
016	X	-35	064	*LBLD	21 14	113	*LBL2	21 02	161	+	-55
017	F2S	16-51	065	RCL7	36 07	114	RCL3	36 03	162	2	02
018	ST05	35 05	066	RCL4	36 04	115	RCL5	36 05	163	4	04
019	RCL6	36 06	067	+	-55	116	-	-45	164	EEX	-23
020	X	-35	068	X<0?	16-45	117	X>0?	16-44	165	5	03
021	RCL1	36 01	069	GT01	22 01	118	GT05	22 05	166	+	-24
022	RCL7	36 07	070	GT0E	22 15	119	GT04	22 04	167	ST03	35 03
023	X	-35	071	*LBL1	21 01	120	*LBL3	21 03	168	PRTX	-14
024	+	-55	072	RCL2	36 02	121	RCL9	36 06	169	F2S	16-51
025	RCL5	36 05	073	RCL7	36 07	122	RCL3	36 03	170	RCL4	36 04
026	RCL1	36 01	074	2	02	123	+	-55	171	2	02
027	+	-55	075	+	-24	124	X<0?	16-45	172	0	00
028	+	-24	076	-	-45	125	GT05	22 05	173	-	-45
029	ST04	35 04	077	GT0B	22 12	126	GT04	22 04	174	1	01
030	2	02	078	*LBL E	21 15	127	*LBL5	21 05	175	.	-62
031	0	00	079	RCLA	36 11	128	RCL0	36 00	176	0	00
032	-	-45	080	RCLC	36 13	129	RCL3	36 03	177	2	02
033	1	01	081	X	-35	130	2	02	178	3	03
034	.	-62	082	RCLB	36 12	131	+	-24	179	X>Y	-41
035	0	00	083	RCL2	36 02	132	-	-45	180	Y<X	31
036	7	07	084	X	-35	133	GT0A	22 11	181	F2S	16-51
037	5	05	085	1	01	134	*LBL6	21 06	182	RCL9	36 09
038	X>Y	-41	086	+	-55	135	1	01	183	X	-35
039	Y<X	31	087	+	-24	136	.	-62	184	PRTX	-14
040	RCL8	36 08	088	ST07	35 07	137	3	03	185	RCL3	36 03
041	X	-35	089	RCL0	36 00	138	4	04	186	X<Y	-41
042	F2S	16-51	090	X<Y	-41	139	4	04	187	+	-24
043	RCL0	36 00	091	-	-45	140	RCL2	36 02	188	PRTX	-14
044	X	-35	092	ST03	35 03	141	.	-62	189	F2S	16-51
045	RCL1	36 01	093	X>0?	16-44	142	6	06	190	RCL5	36 05
046	X<Y	-41	094	GT02	22 02	143	2	02	191	+	-24
047	+	-24	095	X<0?	16-45	144	Y<X	31	192	PRTX	-14
048	ST05	35 05	096	GT03	22 03	145	+	-24	193	RTX	24
			097	*LBL4	21 04				194	R/S	51

### EXEMPLO DE APLICAÇÃO

A título de ilustração, dar-se-á a seguir o dimensionamento de uma lagoa mecanicamente aerada, admitindo-se mistura completa, para despejos de fábrica de celulose e papel, pelo processo kraft, situada uma região que durante o inverno tem uma temperatura média de 17°C. A vazão de despejos é de 38.400 m<sup>3</sup>/dia a uma temperatura de 30°C com DBO de 280 mg/l. Deseja-se uma remoção de substrato de 82%, a partir dos parâmetros obtidos experimentalmente (6), quais sejam:

$$a = 0,64$$

$$b = -0,03 \text{ (dia}^{-1}\text{)}$$

$$a' = 0,60$$

$b' = 0,15$  (dia)

Adotam-se ainda os valores:

$$k_{20} = 3,39 \times 10^{-3}$$

$$N = 1,4 \text{ (Kg O}_2\text{/Hp . H)}$$

$$\alpha = 0,8$$

$$C_1 = 1,5 \text{ (mgO}_2\text{/l)}$$

$$C_s = 9,2 \text{ (mgO}_2\text{/l)}$$

$$C_{sm} = 6,9 \text{ (mgO}_2\text{/l)}$$

Aplicando-se a sistemática de cálculo sugerida, foi construída a Tabela 2, com os resultados obtidos da programação.

Pode-se observar na Tabela 2 que quanto maior a profundidade da lagoa, menor a área superficial, menor o volume, menor a potência total dos aeradores. Para a escolha da altura ótima, deve-se ter em vista que os aeradores deverão ter capacidade de oxigenar toda a massa líquida. Concluindo, é necessária uma cuidadosa análise econômica, levando em consideração todos os fatores acima, para optar pela profundidade mais conveniente.

Convém salientar ainda que na sistemática sugerida não está computada a potência necessária para promover a mistura da massa líquida e para a manutenção dos sólidos voláteis em suspensão.

TABELA 2 - RESULTADOS OBTIDOS COM A APLICAÇÃO DO DIAGRAMA DE BLOCO SUGERIDO

PROFUNDIDADE (m)	TEMPO DE DETONÇÃO (dias)	ÁREA (m <sup>2</sup> )	VOLUME (m <sup>3</sup> )	TEMP. MÉDIA (°C)	COCENT. DE LODO (mg/l)	DBO INSOLÚVEL (mg/l)	TAXA DE AERAÇÃO SUPERF. (KgO <sub>2</sub> /HP.h)	TAXA DE TRANSF. DE O <sub>2</sub> (KgO <sub>2</sub> /HP.h)	POTÊNCIA (HP)	DENS. DE POTÊNCIA (HP/m <sup>3</sup> )
1,5	7,5	190938,29	286407,43	20,78	183	70,74	602,98	0,67	903,54	0,0032
2	7,0	133765,26	267530,52	21,80	182	73,24	579,11	0,68	847,87	0,0032
2,5	6,8	104859,22	262398,04	22,56	175	71,44	562,52	0,69	809,57	0,0031
3	6,5	83095,62	249286,87	23,31	175	73,75	548,18	0,71	775,55	0,0031
3,5	6,2	67869,04	237541,62	23,97	175	75,99	535,33	0,72	746,14	0,0031
4	5,98	57389,98	229559,91	24,50	175	77,62	526,60	0,73	725,05	0,0032
4,5	5,78	49285,57	221785,07	24,98	175	79,30	518,10	0,73	705,66	0,0032
5,0	5,60	42979,84	214899,22	25,40	175	80,86	510,57	0,74	688,87	0,0032



## CONCLUSÕES

O presente trabalho, considerado como um exemplo de dimensionamento que visa solucionar um problema de poluição industrial, mostra que, de posse de parâmetros obtidos de bibliografia ou de experimentos realizados e lançando mão de um processo iterativo efetuado normalmente por uma calculadora programável, pode-se chegar facilmente a resultados tecnicamente viáveis.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - GLOYNA, E.F. & ECKENFELDER, W.W. Advances in water quality improvement. Water Symposium nº 1, Univ. of Texas Press, Austin, 1968.
- 2 - HESS, M.L. Aplicações às águas residuárias em Lagoas de Estabilização, (X):7, Fac. Higiene Saúde Pública da USP, 1967.
- 3 - CENTURIÓN, R.E.B. & GUNTHER, M.A. Tratamento de despejos de laticínios, obtenção de parâmetros de projeto, em escala de laboratório, através do uso de reatores biológicos aeróbicos. XV Congresso - Interamericano de Engenharia, Buenos Aires, junho 1976.
- 4 - ECKENFELDER, W.W. & Ford. Water pollution control. Pemberton Press, Austin & New York, 1970.
- 5 - RAMALHO, R.S. Introduction to waste water treatment processes, Academic Press, Inc. New York, 1977.
- 6 - NAGAI, S. Biochemical engineering (reaction kinetics) - notas de aula.

## NOTAÇÃO UTILIZADA

### ABREVIATURAS

D.B.O. - Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )

D.Q.O. - Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )

S.V.S. - Sólidos Voláteis em Suspensão ( $\text{mg/l}$ )

### SIMBOLOGIA

A = área superficial da lagoa ( $\text{m}^2$ );

a = massa de lodo biológico produzido/massa total de Substrato removido;

a' = massa de oxigênio para produção de energia celular/massa total de Substrato removido;

- $b$  = massa de lodo biológico oxidado/dia . massa de lodo biológico no reator ( $\text{dia}^{-1}$ );
- $b'$  = massa de oxigênio requerida para a respiração endógena/massa de lodo biológico do reator . dia ( $\text{dia}^{-1}$ );
- $C_O$  = consumo de oxigênio no reator biológico ( $\text{mgO}_2/\text{dia}$ );
- $C_{O,1}$  = oxigênio necessário para respiração endógena ( $\text{mgO}_2/\text{dia}$ );
- $C_{O,2}$  = oxigênio necessário para produção de energia celular ( $\text{mgO}_2/\text{dia}$ );
- $D_p$  = densidade de potência ( $\text{HP}/\text{m}^3$ );
- $h$  = altura média da lagoa (m);
- $K$  = coeficiente de remoção de Substrato ( $\text{dia}^{-1}$ );
- $k$  = taxa de remoção de Substrato  $\left( \frac{1}{\text{mg.dia}} \right)$  ;
- $K_{T_m}$  = coeficiente de remoção de Substrato a temperatura  $T_m$  ( $\text{dia}^{-1}$ );
- $k_{t_m}$  = taxa de remoção de Substrato à temperatura  $T_m$  ( $1/\text{mg.dia}$ );
- $K_{20}$  = coeficiente de remoção de substrato a  $20^\circ\text{C}$  ( $\text{dia}^{-1}$ );
- $N$  = porcentagem de remoção (%);
- $N_a$  = taxa de transferência de oxigênio ( $\text{KgO}_2/\text{Hp.h}$ );
- $P$  = potência instalada na lagoa (Hp);
- $Q$  = vazão de efluente ( $\text{m}^3/\text{dia}$ );
- $q$  = vazão de efluente ( $1/\text{dia}$ );
- $S$  = concentração de Substrato ( $\text{mg}/1$ );
- $S_e$  = concentração de Substrato no efluente ( $\text{mg}/1$ );
- $S_o$  = concentração de Substrato na alimentação ( $\text{mg}/1$ );
- $t$  = tempo de residência (dia);
- $T_a$  = temperatura ambiente ( $^\circ\text{C}$ );
- $T_i$  = temperatura de afluente ( $^\circ\text{C}$ );
- $T_m$  = temperatura média da lagoa ( $^\circ\text{C}$ );

---

$\tau$  = taxa de aeração superficial ( $\text{KgO}_2/\text{dia}$ );

$V$  = volume da lagoa ( $\text{m}^3$ );

$v$  = volume do reator (l);

$X_{v,a}$  = concentração de S.V.S. no reator biológico ( $\text{mg/l}$ );

$X_0$  = concentração de S.V.S. na alimentação ( $\text{mg/l}$ ).

ÍNDICE

Introdução, 29.1  
Objetivos, 29.2  
Tratamento biológico através da lagoa aerada, 29.2  
Modelo matemático sugerido, 29.3  
Consumo de substrato, 29.4  
Produção de lodo biológico, 29.5  
Consumo de oxigênio, 29.6  
Dimensionamento de lagoa de estabilização mecanicamente aeradas, 29.7  
Roteiro básico, 29.7  
DBO solúvel no efluente da lagoa, 29.7.  
Condição de verão, 29.7  
Condição de inverno, 29.7  
Temperatura média ( $T_m$ ) da lagoa, 29.7  
Taxa de remoção de DBO (K), 29.8  
Tempo de detenção (t), 29.8  
Porcentagem de remoção de DBO solúvel, 29.8  
Concentração de lodo na lagoa, 29.8  
DBO de saída da lagoa, 29.8  
Taxa de aeração, 29.9  
Taxa de transferência de oxigênio, 29.9  
Potência necessária (P), 29.10  
Densidade de potência ( $D_p$ ), 29.10  
Utilização das equações de projeto para o dimensionamento da lagoa aerada, 29.10  
Diagrama de blocos, 29.11  
Programação para a calculadora HP - 97, 29.14  
Memórias, 29.14  
Exemplo de aplicação, 29.15  
Conclusões, 29.17  
Bibliografia, 29.17  
Notação utilizada, 29.17  
Abreviaturas, 29.17  
Simbologia, 29.17

# APÊNDICE

TREATABILITY STUDIES AND TOXICITY REDUCTION IN  
PULP AND PAPER MILL EFFLUENTS

FATORES PARA CORREÇÃO DA SOLUBILIDADE DE O<sub>2</sub> EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

TEMPERATURA °C	(1,024) <sup>T-20</sup>	(1,075) <sup>T-20</sup>	ALTITUDE (m)						TEMPERATURA °C
			0	300	600	900	1200	1500	
0	0.621		14.6	14.1	13.6	13.1	12.6	12.1	0
2	0.653	0.27206	13.9	13.3	12.8	12.4	11.9	11.5	2
4	0.684	0.31440	13.1	12.6	12.2	11.8	11.4	10.9	4
6	0.717	0.36332	12.5	12.0	11.6	11.2	10.8	10.4	6
8	0.752	0.41986	11.9	11.4	11.0	10.6	10.2	9.9	8
10	0.789	0.48316	11.3	10.9	10.5	10.1	9.8	9.4	10
12	0.827	0.56071	10.8	10.4	10.1	9.7	9.4	9.0	12
14	0.867	0.64797	10.4	10.0	9.6	9.3	8.9	8.6	14
16	0.909	0.74880	10.0	9.6	9.2	8.9	8.6	8.3	16
18	0.954	0.86533	9.5	9.2	8.9	8.5	8.2	7.9	18
20	1.000	1.00000	9.2	8.8	8.5	8.2	7.9	7.6	20
22	1.049	1.15562	8.8	8.5	8.2	7.9	7.6	7.3	22
24	1.100	1.33546	8.5	8.2	7.9	7.6	7.3	7.1	24
26	1.153	1.54328	8.2	7.9	7.6	7.3	7.1	6.8	26
28	1.209	1.78344	7.9	7.6	7.4	7.1	6.8	6.6	28
30	1.268	2.06097	7.6	7.4	7.1	6.9	6.6	6.4	30
32	1.329	2.38170	7.4	7.1	6.9	6.6	6.4	6.2	32
34	1.394	2.73254	7.2	6.9	6.7	6.4	6.2	6.0	34
36	1.460	3.18066	7.0	6.7	6.5	6.3	6.0	5.8	36
38	1.532	3.67564	6.8	6.6	6.3	6.1	5.9	5.6	38
40	1.600	limite	6.6	6.4	6.1	5.9	5.7	5.6	40

**TREATABILITY STUDIES AND TOXICITY REDUCTION IN**

**PULP AND PAPER MILL EFFLUENTS**



## TREATABILITY STUDIES AND TOXICITY REDUCTION IN PULP AND PAPER MILL EFFLUENTS

J. B. Galvão F<sup>o</sup>\*, V. M. Grieco\*, R. P. A. Araújo\*\*,  
 M. R. Ortolano\*, E. Bertolotti\*\* and M. L. L. C. Ramos\*

\*RIPASA S/A — Celulose e Papel, Largo São Bento 64, 16<sup>o</sup> andar,  
 CEP 01029, São Paulo, SP, Brazil

\*\*CETESB — Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental,  
 Av. Prof. Frederico Hermann Jr 345, CEP 05459, São Paulo, SP, Brazil

### ABSTRACT

A study of the liquid effluents of various production process stages and of the final effluent of the RIPASA S/A Celulose e Papel plant, by means of conventional parameters and toxicity, was undertaken. Using these parameters, the performances of the current treatment system (an aerated pond) and of pilot-scale experimental systems (using aerobic biological processes with one or two stages) were compared. The two-stage system yields better results in the improvement of final effluent quality. Biological degradation rates were also determined. It is thought that these discharges will not have an impact on the receiving water, as far as toxicity is concerned.

### KEYWORDS

Pulp and paper mill; industrial effluents; treatability; biological treatment; biological degradation rate; acute and chronic toxicity; fish; *Ceriodaphnia*; *Daphnia*; impact estimates.

### INTRODUCTION

The pollution caused by pulp and paper mill liquid discharges represents a major problem. Few other industries have such high water requirements for their manufacturing process. On average, the volume discharged is between 80 and 150 m<sup>3</sup> per ton of finished product. This wastewater is discharged into rivers, lakes, and seas, and if it does not receive proper treatment it may be an environmental hazard to such ecosystems. Even though the effluents from this industry are composed of complex substances, the methods adopted for their treatment are based on conventional systems, i.e., physical or physico-chemical treatment and biological treatment. The design of treatment systems should be based on reduced scale studies for the proper assessment of the chosen system and selection of design parameters.

More recently, in addition to concerns regarding removal of organic matter, suspended solids, etc., other parameters have also been studied concerning the choice and operation of treatment systems. Particular attention has been given to the acute and chronic toxic effects which the components remaining in the final effluent may cause in receiving waters. RIPASA, one of the largest pulp and paper companies using the sulfate process (kraft) in the State of São Paulo, has been attempting to find specific solutions to reduce the impact of its effluents on receiving waters. To this end, to reduce the organic load of the final effluent, it has installed an energy recovery and effluent recycling system called the 'Lockman System', which has entailed, in addition to the

control of gaseous effluents, a significant reduction in the volume of liquid effluents, due to the elimination of effluents generated by the scrubbing of gases which are flared off, which contain high levels of sulfur compounds.

The aim of this work was to investigate, on a pilot scale, the treatability of pulp and paper effluents, including the kinetic behavior of the aerobic process, and the reduction of effluent toxicity levels, and to assess the impact of the final effluents on the aquatic biological communities. In addition to the pilot-scale studies, the toxicity levels and main attributes of the different discharges generated by the production process were also investigated. These studies were the basis for the choice of a new treatment system to be implemented by RIPASA, replacing the current system, which is expensive and does not meet present production level needs.

### THE INDUSTRY, ITS CHARACTERISTICS AND EFFLUENTS

The RIPASA S/A Celulose e Papel Company is located at Limeira, next to the Piracicaba River, in the State of São Paulo, Brazil. RIPASA produces 657 tons/day of pulp, with 95% bleached, and 220 tons/day of paper. Most of the paper produced is of the printing type. The wood used comes from trees of the *Eucalyptus* genus, grown in several plantations of the RIPASA Group. Pulp is obtained using the kraft process, as shown in Fig. 1, and the bleaching sequence adopted is C Eo H H (chlorination, oxidizing extraction, hypochlorination I, hypochlorination II).

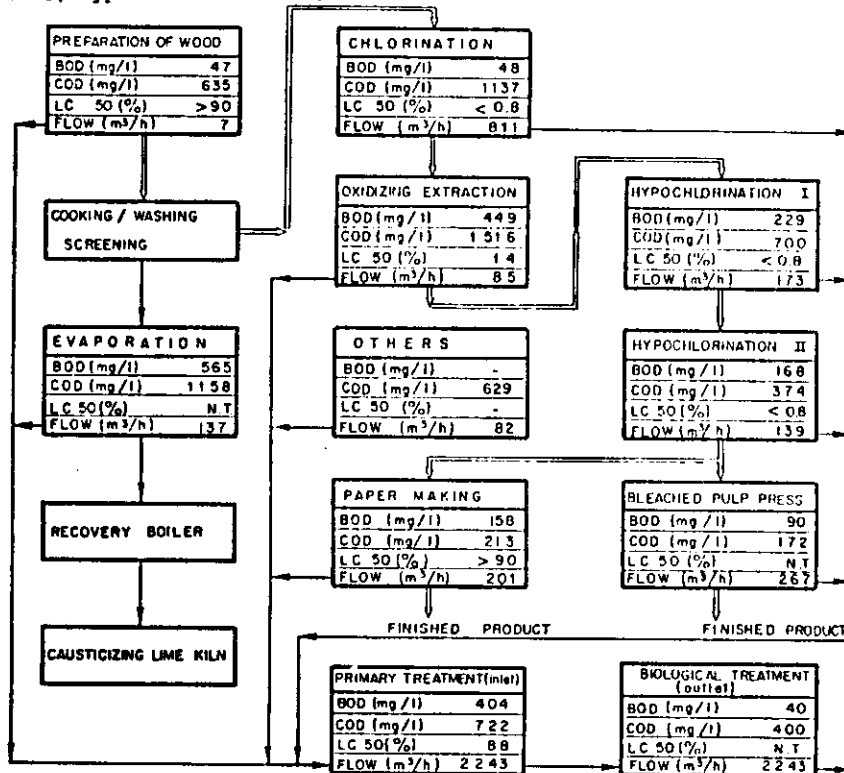


Fig. 1. Simplified flowchart of the industrial process, showing the origins and characteristics of the discharges (N.T. = non toxic)

The effluents generated by the production process derive from the wood preparation, evaporation, and bleaching stages, the bleached pulp press, and

the paper-making stage. The qualitative and quantitative attributes of the effluents can be seen in Fig. 1. These effluents are divided into two lines, depending on whether they are acid or alkaline.

After all the plant effluents are collected they are led to the treatment system, currently consisting of primary treatment followed by biological treatment in an aerated pond. During primary treatment, suspended solids are removed by two parallel rectangular settling tanks, provided with mixing and flocculation chambers (where flocculating agents can be dispensed) to remove the lignin compounds which cause colour in these effluents. Biological treatment consists of an aerated pond with a detention time of approximately 2.7 days. The effluent is sprinkled at the entrance to the pond to lower the temperature from 49°C to 40°C. To avoid short-circuiting in the pond there is plastic canvas to guide the hydraulic flow which defines four zones, the last being used as a settling zone. Oxygen is introduced by 50 aerators of 25 HP. Approximately 20 tons of BOD enter the pond daily and, in order to comply with the legal requirements for final effluents, there is a further addition of around 800 kg/hour of pure oxygen.

## TREATABILITY STUDIES

### Treatability Assays

**Introduction.** The main function of a biological treatment process is to remove the dissolved organic matter in the wastewater through cell metabolism and synthesis of new cells. Biological processes vary according to the manner in which organic matter makes contact with the microfauna and whether or not molecular oxygen is present. Biological processes used in the treatment of pulp and paper industry effluents are normally aerobic biological processes and the most frequently used of these are activated sludge and settling ponds with mechanical aeration.

**Degradation kinetics and design parameters.** For the optimization and designing of a biological system, it is necessary to know the characteristics of the effluent, the biological degradation kinetics, and the factors which influence the efficacy of the system.

Eckenfelder and Ford (1970) proposed a mathematical model of the biological process and it is recommended that the parameters for use in the model be determined in laboratory or pilot units. The parameters required are the rate of biological degradation ( $k$ ), oxygen consumption ( $a'$ ,  $b'$ ), and sludge production ( $a$ ,  $b$ ). The biological degradation rate ( $k$ ) is dependent on the effluent type and temperature and it can be determined by the following equation:

$$\frac{S_0 - S_e}{X_v \cdot t} = k \cdot S_e$$

where:  $S_0$  = initial COD or BOD (mg/l);  $S_e$  = final COD or BOD (mg/l);  $X_v$  = concentration of biological sludge in reactor (mg/l);  $t$  = detention time (days);  $k$  = biological degradation rate (1/day.mg).

The consumption of oxygen required for the process is obtained by a material balance using the parameters  $a'$  and  $b'$ , where:  $a'$  = oxygen mass used for the production of cellular energy/total mass of substrate removed; and  $b'$  = oxygen mass required for endogenous respiration/biological sludge mass in the system (day). Accordingly, the production of biological sludge by the system is associated with the parameters  $a$  and  $b$ , where:  $a$  = sludge mass produced/total mass of substrate removed; and  $b$  = oxidized sludge mass/total mass of sludge existing in the system (day).

**Pilot-scale assays.** To obtain the design parameters, and also to assess the characteristics of the effluent after treatment, two pilot-scale systems were operated, fed with the effluent from the factory after primary settling. The first system (A) consisted of two biological reactors of 1000 litres, in series, with compressed air blown in through diffusers, interconnected by a

secondary settling tank, the purpose of which was to return the settled sludge to the first reactor, keeping the sludge concentration around 300 mg/l. The detention time in each reactor was 3 days. The second system (B) consisted of a single reactor with compressed air blown in, with a detention time of 6 days. Schematics of these systems are shown in Fig. 2.

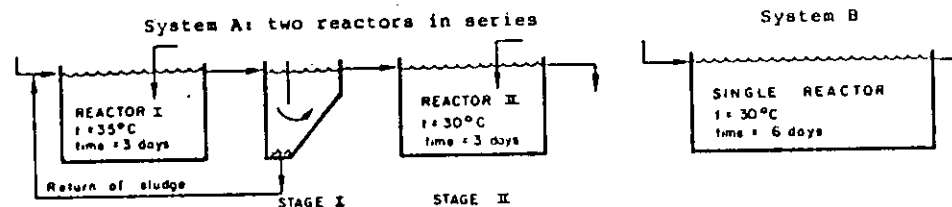


Fig. 2. Schematics of the pilot systems

After acclimatization of the biological sludge, the systems were operated continuously, and daily follow-up analyses were undertaken, by means of composite samples taken from several parts of the system (COD, BOD, suspended solids, etc.).

As regards temperature, System A was operated with a controlled temperature: 35°C for the first reactor and 30°C for the second. System B was operated at 30°C. Nutrients were added to the effluent entering the systems, to maintain a BOD:N:P ratio of 100:5:1, and the pH of the reactors was kept at around 8. The pilot scale assays, all the studies on treatability, and collection and transport of the samples were performed by RIPASA's team. Samples for the assessment of toxicity were forwarded to CETESB for testing.

**Results obtained.** For the purposes of presentation and interpretation, analytical data were considered starting from the acclimatization period, when Systems A and B reached steady state. At steady state, assays were made of total and soluble COD and BOD at the outlet of the reactors (effluents) and of total COD and BOD at the inlet (influent). The mean values of these results, for each reactor, are shown in Table 1.

TABLE 1 Means Obtained for Systems A and B

	Influent		Effluent			
	Total COD, mg/l	Total BOD, mg/l	Total COD, mg/l	Total BOD, mg/l	Filtered COD, mg/l	Filtered BOD, mg/l
System A: reactor I	723	311	432	45	311	25
decanter	432	45	350	27	-	-
reactor II	350	27	310	15	276	11
<hr/>						
System B: single reactor	723	311	406	37	284	13

For the purposes of calculating the biological degradation rate ( $k$ ), the data were grouped in ranges of influent COD, followed by a calculation of mean values for the influent total and effluent filtered COD for each reactor, as well as values of volatile suspended solids ( $X_v$ ), which are shown in Tables 2, 3 and 4. These tables also show values for  $(S_0 - S_e)/X_v \cdot t$ .

TABLE 2 Means for Reactor I of System A at 35°C

Influent COD range, mg/l	Influent COD ( $S_0$ ), mg/l	Effluent COD ( $S_e$ ), mg/l	$X_v$ , mg/l	$(S_0 - S_e)/X_v \cdot t$ , day <sup>-1</sup>
300 - 400	385	258	203	0.209
400 - 500	444	283	111	0.483
500 - 600	578	296	155	0.606
600 - 700	639	284	249	0.475
700 - 800	770	303	226	0.689
800 - 900	861	330	269	0.705

species of fish *Cheirodon notomelas* (ISO, 1982b, modified; CETESB, 1986c), on 24 h composite samples. The presence of chronic toxicity was investigated in these final effluents and in river water samples (collected upstream and downstream of the effluent discharge) using the microcrustacean *Ceriodaphnia dubia* (USEPA, 1985). The two microcrustacean genera have been easily raised and kept under laboratory conditions (Tunstall and Solinas, 1977; Schmaltz, 1979; Mount and Norberg, 1984; Lopez, 1986), they rank among the genera with the highest sensitivity to toxic substances, and they represent one of the richest food sources for other aquatic organisms, such as fish (Mount and Norberg, 1984).

The acute toxicity test results were expressed in terms of effluent concentration that causes 50% of the observed effect during the exposure time, i.e., immobility of *D. similis*, given as effective concentration (EC50, 24 hours, in %), and mortality of *C. notomelas*, given as lethal concentration (LC50, 48 hours, in %). When tests with *D. similis* showed a low percentage of the observed effects, i.e., 10% to 20% immobility of test organisms at the highest concentration, this effect was considered as 'signs of toxicity'. Chronic toxicity test results with *C. dubia* were expressed as the highest concentration of the effluent that causes no effect on reproduction and survival of test organisms, during 7 days of exposure (NOEC, in %).

Reconstituted soft water (APHA, 1985) was used as the dilution water for testing the effluents from the process and primary treatment. For testing the final effluents, after biological treatment, receiving water samples were collected upstream of the industrial discharge (Piracicaba River, hardness 20 mg/l in CaCO<sub>3</sub>, pH 6.8).

To evaluate the contribution of each effluent generated by the industrial process towards the toxicity of the final effluent, values of LC50 obtained were transformed into toxic units (TU), i.e., 100/LC50. The toxic load of each effluent was obtained by the multiplication of TU data and average flow. Organic loads were also calculated, expressed as kg/day BOD and COD.

**Impact estimates.** To assess the impact of the final effluent, the concentration of effluent in the receiving water under minimum flow conditions was estimated, always assuming complete mixing of the effluent with the receiving water. These estimates were achieved using the expression (USEPA, 1985):

$$IWC = \frac{\text{Effluent flow}}{\text{Receiving water flow (7Q10)} + \text{effluent flow}} \times 100$$

where: IWC = instream water concentration, and 7Q10 = receiving water minimum flow. Calculated concentrations were compared with NOEC values, considering that the IWC should be equal or less than NOEC to prevent chronic effects on organisms in the receiving water.

#### Toxicity Test Results

The acute toxicity of the in-plant effluents to *D. similis* and the data on pH, average flow, toxic loads, and BOD and COD loads of each effluent tested are presented in Table 5. In Table 6, the acute and chronic toxicity test results from the biological treatment effluents are shown. Water samples from the Piracicaba River, collected upstream and downstream of the final effluent discharge have not indicated chronic effects in *C. dubia*. Table 7 shows the data for the estimates of the impact of the effluents on Piracicaba River.

#### DISCUSSION OF RESULTS

The effluents from RIPASA pulp and paper mill have undergone major qualitative and quantitative changes over the years. These changes were due to the constant modification of the production process, in order to use new and better quality technologies, and to increased production levels. An analysis of previous studies indicated a considerable reduction of specific organic loads had taken place. The 45 kg of BOD per ton of cellulose produced in 1977

TABLE 5 Acute Toxicity to *Daphnia similis*, Loads, and Flows of Various Process Effluents

Process effluent	EC50, %	TU	pH	Flow, m <sup>3</sup> /d	Toxic load, TU.m <sup>3</sup> /d	BOD load, kg/d	COD load, kg/d
Wood preparation	>90.0	<1.1	6.4	168	185	8	107
Evaporation	NT	0	7.3	3,288	0	1,867	3,807
Chlorination	<0.8	>125	2.2	19,464	2,433,000	9,518	22,131
Oxidizing extraction	14.0	7.1	11.2	2,040	14,484	916	2,093
Hypochlorination I	<0.8	>125	9.6	4,152	519,000	951	2,906
Hypochlorination II	<0.8	>125	9.4	3,336	417,000	560	1,248
Paper machine	>90.0	<1.1	6.0	4,824	5,306	762	1,028
Bleached pulp press	NT	0	7.0	6,408	0	576	1,103
Treatment influent	88.0	1.14	7.1	53,832	61,368	21,748	38,867

NT = non toxic

TABLE 6 Acute\* and Chronic\*\* Toxicity of Effluents from Treatment Systems Studied

Sampling points	24 h EC50, %						48 h LC50, %			NOEC, %		
	1986		1987				1987		1987			
	8/12	11/12	20/1	28/1	5/3	2/4	20/1	28/1	20/1	28/1	5/3	2/4
Primary treatment inlet	TS	88	TS	-	NT	-	-	-	-	-	-	-
Primary treatment outlet	>37	TS	TS	-	TS	-	-	-	-	-	-	-
Aerated pond outlet (current system)	NT	TS	-	NT	TS	NT	-	NT	-	NT	<5	50
Pilot system A reactor I outlet	TS	-	NT	-	-	-	NT	-	50	-	-	-
Pilot system A reactor II outlet	NT	-	NT	-	-	-	NT	-	NT	-	-	-
Pilot system B outlet	NT	-	NT	-	-	-	NT	-	10	-	-	-

\* with *D. similis* (24 h EC50) and *C. notomelas* (48 h LC50); \*\*with *C. dubia* (NOEC); NT = non toxic; TS = signs of toxicity

TABLE 7 Effluent Impact Estimates for Piracicaba River

Effluents	Average flow, m <sup>3</sup> /s	7Q10, m <sup>3</sup> /s	IWC, %	NOEC, %	Potential for instream chronic toxicity*
Aerated pond (current)	0.55	21.6	2.5	5	No
Pilot system A	0.55**	21.6	2.5	NT***	No
Pilot system B	0.55**	21.6	2.5	10	No

7Q10 = receiving water minimum flow; IWC = instream waste concentration; \*When IWC > NOEC there is no potential for chronic effects on receiving water organisms; \*\*Estimated flow, if system is implemented in the future; \*\*\*No evidence of chronic toxicity;

decreased to less than 30 kg of BOD per ton of cellulose produced in 1986. Table 5 shows the contribution of each industrial process stage in terms of organic load, expressed as COD and BOD. This table shows that bleaching is responsible for around 55% of the organic load of the final effluent, expressed as BOD. It further shows that effluents had various toxicity levels, with the highest toxicity levels being found at the chlorination and hypochlorination I and II stages, which confirms literature data (Howard and Walden, 1965; Betts and Wilson, 1966). McLeay et al. (1986), reviewing the toxicity to aquatic organisms of pulp and paper mill effluents, pointed out that replacement of the chlorination stage by chlorine dioxide in the bleaching process may increase the acute toxicity of effluents of industries using the bleaching kraft process.

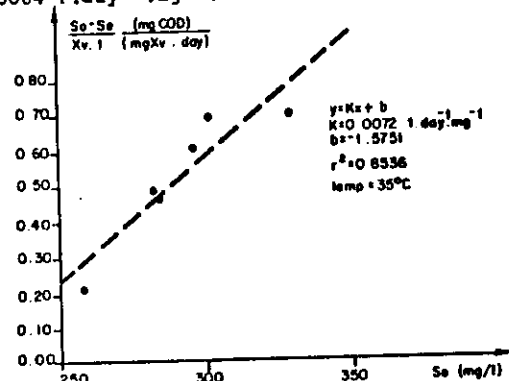
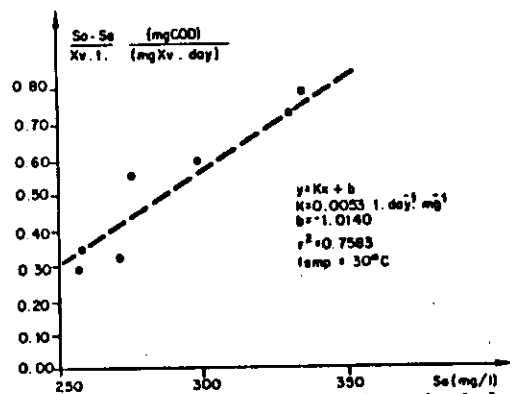
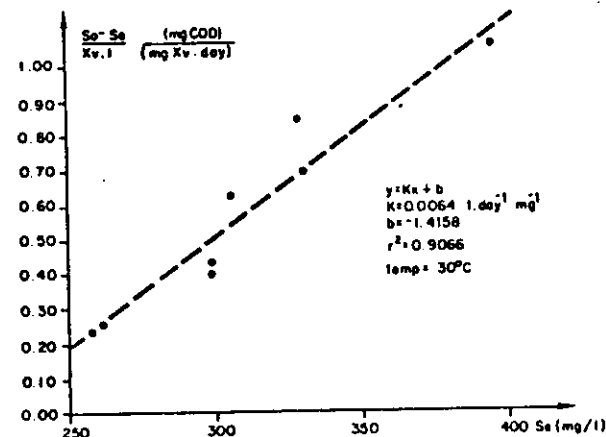
TABLE 3 Means for Reactor II of System A at 30°C

Influent COD range, mg/l	Influent COD (So), mg/l	Effluent COD (Se), mg/l	Xv, mg/l	(So - Se)/Xv.t, day <sup>-1</sup>
250 - 300	291	257	39	0.291
300 - 350	329	271	60	0.322
350 - 400	372	275	57	0.567
400 - 450	426	295	72	0.597
450 - 500	474	334	58	0.805

TABLE 4 Means for Single Reactor of System B at 30°C

Influent COD range, mg/l	Influent COD (So), mg/l	Effluent COD (Se), mg/l	Xv, mg/l	(So - Se)/Xv.t, day <sup>-1</sup>
400 - 500	444	261	233	0.262
500 - 600	569	239	228	0.395
600 - 700	639	299	267	0.424
700 - 800	774	305	254	0.615
800 - 900	855	331	254	0.688

Figs 3, 4 and 5 show the linear regression of plotted points of (So - Se)/Xv.t values (ordinates) versus Se (abscissae). The angular coefficient represents the biological degradation rate and  $r^2$  the determination coefficient. The degradation rates found were as follows: System A - reactor I,  $K_{35} = 0.0072 \text{ l.day}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ , reactor II,  $K_{30} = 0.0053 \text{ l.day}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ; System B - single reactor,  $K_{30} = 0.0064 \text{ l.day}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ .

Fig. 3. Graphic determination of biological degradation rate ( $K_{35}$ ) for reactor I of System AFig. 4. Graphic determination of biological degradation rate ( $K_{30}$ ) for reactor II of System AFig. 5. Graphic determination of biological degradation rate ( $K_{30}$ ) for single reactor of System B

## EVALUATION OF TOXICITY

The toxicity of pulp and paper mill effluents has been widely investigated for the last twenty years. The acute toxicity level of effluents from this type of industry may vary from non toxic to highly toxic, depending mainly on the wood, the type of process, and the equipment employed, as well as on the treatment system adopted for each mill (Howard and Walden, 1965; Walden, 1976; Walden and Howard, 1977; Mattula et al., 1981; McLeay et al., 1986).

Sublethal effects may be detected in aquatic organisms as a consequence of extended exposure to these effluents (McLeay et al., 1986).

The final effluents from this industry are highly complex, and some of the substances they contain have already been identified and quantified. It is known that the main constituents responsible for the toxicity of these effluents are: resins, fatty acids, chlorinated phenolic compounds, and an extensive group of neutral compounds (Rogers, 1973; Rogers et al., 1975, 1979; Covillard, 1981). Furthermore, other variables may represent a hazard to aquatic organisms, such as pH, dissolved oxygen, colour, suspended solids (Hicks and DeWitt, 1971; Howard et al., 1979; McLeay et al., 1979; Graves et al., 1981). Toxicity tests have been used to evaluate the toxicity of in-plant effluents and their contribution to the final effluent, as well as the efficiency of the treatment system. These tests have been used together with other parameters to characterize industrial effluents and have proved useful for the control of these effluents in some countries, through various approaches (Anon., 1975; Pessah and Cornwall, 1980; Karbe, 1984; USEPA, 1984, 1985). In Brazil, the literature on toxicity evaluation and the impact of pulp and paper effluents on tropical ecosystems is very scarce (Rocha, 1985). Previous investigations undertaken at mills located in the State of São Paulo, Brazil (CETESB, 1977a, 1979, 1986a) indicate that treated effluents from kraft pulp and paper mills using *Eucalyptus* as the fibrous raw material may or may not cause an acute toxic effect on organisms and that the intensity of this toxic effect is not uniform.

## Toxicity Tests

The toxicity of the effluents from in-plant processes and the final effluent before and after primary treatment was evaluated using 24 h composite samples with the microcrustacean *Daphnia similis* (ISO, 1982a, modified; CETESB, 1986c). The final effluent acute toxicity after biological treatment was evaluated with *D. similis* using the same method and also using the indigenous

There was also an attempt to verify, using data from Table 5, the existence of a correlation between effluent toxicity to *D. similis* and the physico-chemical analyses. These correlations were based on pH and toxic units data for the various processes and also on toxic loads, BOD, and COD data. The results indicated no significant correlation ( $P = 0.05$ ) between the variables analysed. However, it should be stressed that the pH may modify the toxicity of substances present in effluents (Alabaster and Lloyd, 1980). The absence of correlation between the toxicity and chemical variables tested was also evidenced by the results of loads in the treatment system influent, where it could be seen that, after interaction of different process effluents, there was a tendency towards addition for BOD and COD, but this was not observed for toxicity, which is probably due to antagonism between the substances.

The identification of toxicity for each stage of cellulose pulp production may help in the selection of protective measures when the effluent treatment systems prove inefficient in removing toxicity. Such identification may reduce the costs of the search for a process to solve this problem, since effluent toxicity is seldom correlated with the physico-chemical variables used in the design and operation of industrial wastewater treatment systems.

RIPASA's current system operates under non-optimized conditions and to achieve the required reduction in the level of organic compounds it is necessary to supplement the aerated pond with pure oxygen. The residual organic load of the system amounts to around 2,300 kg BOD per day, with the overall efficiency reaching 90%, of which 15% is derived from primary treatment, through the removal of suspended solids. Approximate average values for the treatment system final effluent are: 40 mg/l of BOD and 400 mg/l of COD, and a pH around 7.5-8.0. Regarding the data on toxicity, raw and final effluents showed both 'signs of' and 'absence of' acute toxicity. Data from the literature show that aerated pond systems, when well dimensioned and well operated, are efficient in reducing acute toxicity, especially regarding fish (Rogers et al., 1975; Zanella and Bergen, 1980; McLeay et al., 1986). The data for the present treatment system (primary treatment plus an aerated pond), show that the toxicity of the effluent to *D. similis* was reduced on two occasions (Table 6). Considering the occurrence of acute toxicity signs in some of the samples of final effluent tested and the observations made by McLeay et al. (1986) that acute toxicity tests could be inadequate for monitoring residual or sublethal toxicity of industrial effluents or receiving water samples, some tests were performed with *C. dubia*. Table 6 shows that the present treatment system (aerated pond) indicated chronic toxicity in two of the three samples tested, even though it had only indicated 'signs of' or 'absence of' acute toxicity to fish and *Daphnia*. These variations in the results could be due to changes in the process and/or the type of wood used, and also failure of this treatment system in removing chronic toxicity, which deserves further investigation.

The current treatment system is to be replaced because of its failure to cope with current production levels, its high operational costs and its sensitivity to variations in organic loads. For optimization and design of the new system, a method of aerated pond dimensioning based on experimental parameters was used (Meichez et al., 1979). Pilot-scale studies indicated that when the effluents from the primary treatment are submitted to an aerobic treatment process, 6 days are enough to remove 88% and 95% of the BOD in the single-stage and two-stage systems, respectively, while removals of COD were 44% and 57%, respectively (data from Table 1). In designing of the treatment system it became clear that physico-chemical analyses, both of effluents generated during the production process and of the final effluent, are not sufficient for selection of alternative solutions. It is not possible to predict effluent toxicity, or even the removal of toxicity, by means of physico-chemical data. For this reason, toxicity played a major role in this study.

Concerning the pilot systems, treatment by System A removed acute and chronic toxicity, while System B only removed acute toxicity. Therefore, comparing the treatment systems studied, the two-stage system seems more capable of removing the toxicity of industrial wastewater. Jank et al. (1975) undertook some studies to evaluate the efficiency of activated sludge in the removal of toxicity from a pulp and paper mill effluent, and their conclusion was that the two-stage activated sludge system was more efficient in the reduction of

toxicity compared with the single-stage system. As regards reduction of the organic load of the effluent and the treatability potential, a biological degradation rate ( $K$ ) was determined, which is dependent on the type of substrate available in the industrial wastewater. The values found in this study, expressed in COD, are close to those obtained by previous studies reported by RIPASA and CETESB (CETESB, 1977b). Concerning parameters of oxygen consumption and sludge production, data from previous studies were adopted (CETESB, 1977b):  $a' = 0.71$  and  $b' = 0.10 \text{ day}^{-1}$ ;  $a = 0.63$  and  $b = 0.07 \text{ day}^{-1}$ . These values are compatible with the values for pulp and paper mills using the kraft process with bleaching (Ramalho, 1977). Even though degradation rates ( $k$ ) found in this study may differ when compared at the same temperature, it was demonstrated that as the substrate is exhausted, degradation of the remaining organic matter becomes more difficult, therefore leading to decreasing  $K$  values, as more biological reactors are connected. It was also shown that, although treated effluent filtered COD values were relatively high (around 55% of the influent COD values), the effluent BOD values were low (between 11 and 15 mg/l), which also indicates the difficult biological degradation of the organic substances which this type of wastewater contains. It is probable that some complex lignin compounds, responsible for the colour of the wastewater from this type of industry, may be extremely resistant to biological degradation. Pulp and paper mill effluents, even when submitted to colour removal processes, achieved removal rates of 72% BOD and 51% COD, after biological treatment at pilot scale (CETESB, 1977b; Grieco et al., 1979). These values, when compared to those obtained from this study, suggest that the levels of COD removal seem to be reaching the limits for conventional biological processes.

Besides the research regarding effluent treatability and toxicity there was special concern regarding the environmental impact of the wastewater on the receiving water. The impact evaluation was based on the fundamental principle that a certain toxic effect is a function of the toxicity of the effluent and of its estimated concentration in the receiving water. Therefore, by determining these variables, it becomes possible to evaluate the environmental hazards and to take the necessary measures to prevent toxic effects (USEPA, 1985). At present, this approach seems to be the most promising to be adopted by the State of São Paulo (CETESB, 1986a) since it does not set general discharge standards but leads to a more precise estimate of the potential toxic effects which aquatic organisms in different receiving waters will be subjected to.

In this way, the prediction of the impact of the effluents studied on the receiving water (Piracicaba River) was based on chronic toxicity data using *C. dubia*. In the case of RIPASA's current treatment system, the results chosen were those which showed the highest chronic toxicity (Table 7). As regards the diluting capacity of the receiving water, minimum flow conditions were considered (7010). The results obtained (Table 7) show that the industry's final effluents, after the treatment processes under study, will probably cause no chronic toxic effects in the organisms of the receiving water. Tests with *C. dubia* and samples from the receiving water, upstream and downstream of the discharge outlet, showed no chronic toxicity to this organism. Further supplementary studies are anticipated, with a continuing monitoring programme with the purpose of verifying the variation of toxicity of the treatment system effluent, as a function of variation in the quality of the wood used and changes in the production process.

## CONCLUSIONS

- Samples from production process effluents showed different levels of acute toxicity, but the effluent as a whole showed low toxicity levels for the organisms tested.

- Final effluent samples collected from RIPASA's current treatment system do not cause a significant acute toxic effect in *Daphnia similis* or *Cheirodon notomelas*, but they do cause chronic toxicity in *Ceriodaphnia dubia*, which shows the importance of using these tests when acute toxicity is not observed. Concerning organic matter, BOD values were 40 mg/l and COD was around 400 mg/l, a removal of 90% of the BOD and 53% of the COD.

- The two-stage pilot system seems to be the best in terms of removal of chronic and acute toxicity, according to the samples studied. Removals of BOD and COD were 95% and 57%, respectively.

- Final effluents, both from the pilot system and from the current system, will probably cause no impact on the receiving water organisms, in terms of chronic toxicity.

- Biological degradation rates, based on COD, showed the difficulty of assimilation of the wastewater organic matter. The soluble organic matter had a COD/BOD ratio of 20, which suggests we are approaching the limiting conditions as regards the removal of organic material, since BOD mean values were around 11 to 13 mg/l when the wastewater was treated for 6 days by an aerobic biological process (aerated pond).

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors particularly wish to thank Elenita Gherardi Goldstein for her review and valuable comments. We also thank Pedro Antonio Zagatto and Marisa Cury for their help with this paper. We acknowledge RIPASA's operational team who kindly provided data and information on the industrial process.

#### REFERENCES

- Alabaster, J.S. and Lloyd, R. (Eds) (1980). Water Quality Criteria for Freshwater Fish. Butterworths, London.
- Anon. (1975). Pollution Eau. Décrets et arrêtés du 28 octobre. No. 75-249. France.
- APHA (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16th ed. APHA/AWWA/WPCF, New York.
- Betts, J.L. and Wilson, G.G. (1966). New methods for reducing the toxicity of kraft mill bleaching wastes to young salmon. J. Fish. Res. Board Can., 23 (6), 813-824.
- CETESB (1977a). Programa bioensaios - Relatório parcial no. 3. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, SP.
- CETESB (1977b). Sistema de tratamento dos resíduos líquidos industriais da RIPASA S/A Celulose e Papel. Vol. II - Tratamento biológico. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, SP.
- CETESB (1979). Programa bioensaios - Relatório final anual. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, SP.
- CETESB (1986a). Avaliação da toxicidade de efluentes de indústrias de papel e celulose. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, SP.
- CETESB (1986b). Avaliação da toxicidade das águas, sedimentos dos rios e efluentes industriais de região de Cubatão. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, SP.
- CETESB (1986c). Desenvolvimento de métodos para o estabelecimento de critérios ecotoxicológicos. Relatório final. 1983. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, SP.
- Covillard, D. (1981). Evaluation des impacts environnementaux dus aux rejets d'une usine de pâte kraft sur le Salmo salar ouaniche à l'aide d'une nouvelle méthode: le graphe de cohérence. Environ. Poll. (ser. B), 2, 145-161.
- Eckenfelder, W.W. and Ford, D.C. (1970). Water Pollution and Control: Experimental Procedures for Process Design. The Pemberton Press, Texas.
- Graves, W.C., Burton, D.T., Richardson, L.B. and Margrey, S.L. (1981). The interaction of treated bleached kraft mill effluent and dissolved oxygen concentration on the survival of the developmental stages of the sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). Water Res., 15, 1005-1011.
- Grieco, V.M., Lorenti, V.P.A., Campos, A.F.C.M. and Gomes, A.J. (1979). Remoção de cor em efluentes de fabricas de celulose e papel que utilizam processo kraft. 12º Congresso Anual da Associação Brasileira de Celulose e Papel, São Paulo, SP.
- Hattula, M.L., Wasenius, V.M., Reunanen, H. and Arstila, A.V. (1981). Acute toxicity of some chlorinated phenols, catechols and cresols to trout. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 26, 295-298.
- Hicks, D.B. and DeWitt, J.W. (1971). Effects of dissolved oxygen on kraft pulp mill effluent toxicity. Water Res., 5, 693-701.
- Howard, T.E. and Walden, C.C. (1965). Pollution and toxicity characteristics of kraft pulp mill effluents. TAPPI, 48 (3), 136-141.
- Howard, T.E., Malick, J. and Walden, C.C. (1979). Effluent color and algal impact. Pulp Paper Can., 80 (9), 291-295.
- ISO (1982a). Water Quality: Determination of the Inhibition of the Mobility of Daphnia magna. Straus (Cladocera, Crustacea). International Organization for Standardization, Paris, Ref. No. 6341 - 1982 (E).
- ISO (1982b). Water Quality: Determination of the Acute Lethal Toxicity of Substances to a Freshwater fish (Brachydanio rerio (Hamilton-Buchanan), Teleostei, Cyprinidae) - Part 1: Static Method. International Organization for Standardization, Paris (Draft International Standard ISO/DIS 7346/1, ISO/TC147).
- Jank, B.E., Bisset, D.W., Cairns, V.W. and Metikosh, S. (1975). Toxicity removal from kraft bleaching effluent with activated sludge. Pulp Paper Can., 76 (4), 51-56.
- Karbe, L. (1984). Biological monitoring of water in the Federal Republic of Germany. Regulatory approaches and methods for effluent testing and assessment of receiving waters. Proceedings of the International Workshop on Biological Testing of Effluents, Duluth, Minnesota, pp. 123-132.
- Lopez, J.S. (1986). Daphnia pulex bio-assay for toxicity control of effluent from kraft pulp mill in Spain. 19º Congresso Anual de Celulose e Papel, Semana do Papel, da Associação Brasileira de Celulose e Papel, São Paulo, SP.
- McLeay, D.J., Walden, C.C. and Mumro, J.R. (1979). Effect of pH on toxicity of kraft pulp and paper mill effluent to salmonid fish in fresh and sea water. Water Res., 13, 249-254.
- McLeay, D.J., McKague, A.B. and Walden, C.C. (1986). Aquatic Toxicity of Pulp and Paper Mill Effluent. A Review. D.J. McLeay & Assoc. Ltd, W. Vancouver, BC.
- Meiches, L.A.M., Grieco, V.M. and Centurión, R.E.B. (1979). Sistemática de dimensionamento para lagoas aeradas. 10º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Manaus, AM.
- Mount, D.I. and Norberg, T.J. (1984). A seven-day life-cycle cladoceran toxicity test. Environ. Toxicol. Chem., 3, 425-434.
- Pessah, E. and Cornwall, G.M. (1980). Use of toxicity tests in regulating the quality of industrial wastes in Canada. In: Aquatic Toxicology. ASTM STP 707, J.G. Eaton, P.R. Parrish and A.C. Hendricks (Eds), American Society for Testing and Materials, pp. 130-141.
- Ramalho, R.S. (1977). Introduction to Wastewater Treatment Processes. Academic Press, New York.
- Rocha, A.A. (1985). Poluição por resíduos líquidos de fábrica de papel e celulose, tipo kraft. Eng. Sanit., 24 (1), 116-120.
- Rogers, I.H. (1973). Isolation and chemical identification of toxic components of kraft mill wastes. Pulp Paper Mag. Can., 74 (9), 111-116.
- Rogers, I.H., Davis, J.C., Kruzynski, G.M., Mahood, H.W., Servizi, J.A. and Gordon, R.W. (1975). Fish toxicants in kraft effluents. TAPPI, 58 (7), 136-140.
- Rogers, I.H., Mahood, H., Servizi, J. and Gordon, R. (1979). Identifying extractives toxic to aquatic life. Pulp Paper Can., 80 (9), 94-98.
- Schwartz, J.F. (1979). Can *Daphnia* replace fish for bioassays? Pulp Paper Can., 80 (7), 72-76, 225-228.
- Tunstall, E.W. and Solinas, M. (1977). *Daphnia pulex* pulls its weight in pulp mill toxicity tests. Pulp Paper Can., 78 (4), 84-89, 93-97.
- USEPA (1984). Technical Support Document for Water Quality-based Toxics Control (draft). Office of Water Enforcement and Permits (EN-336), United States Environmental Protection Agency, Washington DC.
- USEPA (1985). Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents to Freshwater and Marine Organisms: Environmental Monitoring and Support Laboratory, 3rd ed., Cincinnati (EPA/600/4-85/013).
- Walden, C.C. (1976). The toxicity of pulp and paper mill effluents and corresponding measurements procedures. Water Res., 10, 639-664.
- Walden, C.C. and Howard, T.E. (1977). Toxicity of pulp and paper mill effluents: a review of regulations and research. TAPPI, 60 (1), 122-125.
- Zanella, E.F. and Berben, S.A. (1980). Evaluation of methodologies for the determination of acute toxicity in pulp and paper effluents. TAPPI, 63, 77-82.

ANAEROBIC TREATMENT OF PULP AND PAPER  
MILL WASTEWATERS

# ANAEROBIC TREATMENT OF PULP AND PAPER MILL WASTEWATERS

John W. Lee, Jr.  
Director, Industrial Water and  
Wastewater Engineering  
CH2M HILL  
Bellevue, Washington  
U.S.A.

David L. Peterson  
Department Manager, Industrial  
Waste and Wastewater Engineering  
CH2M HILL  
Bellevue, Washington  
U.S.A.

A. Ray Stickney  
Project Manager, Industrial Wastewater Treatment  
Canviro Consultants, Division of  
CH2M HILL Engineering, Ltd.  
Waterloo, Ontario  
Canada

## ABSTRACT

Secondary treatment of pulp and paper mill wastewaters for biochemical oxygen demand (BOD) removal worldwide has traditionally been accomplished, and particularly in North America, by aerobic treatment processes, including aerated stabilization basin and activated sludge. In recent years, however, interest in applying anaerobic processes to treat pulp and paper mill effluents has increased, with at least 37 full-scale installations currently operating, in startup, or under construction. This paper discusses:

- Characteristics of pulp and paper mill effluents that are well-suited to anaerobic biodegradation
- Factors to be considered in using anaerobic processes to treat pulp and paper mill wastewaters, including treatment kinetics, biogas production, nutrient and alkalinity requirements, pH conditions, treatment inhibition, and toxicity
- Various anaerobic treatment process configurations that have been applied to pulp and paper wastewater, including anaerobic lagoon, anaerobic filter, upflow anaerobic sludge blanket, anaerobic contact, anaerobic fluidized bed, and various hybrid systems
- A summary of full-scale anaerobic treatment systems currently operating or under construction at pulp and paper mills worldwide, including location and type of mill, wastewater characteristics, loading rates, and actual or design performance data

## INTRODUCTION

Renewed interest in aerobic processes in North America is perhaps the most exciting industrial waste treatment development to occur since the wide application of the activated sludge process to meet industry categorical effluent

standards mandated by the Clean Water Act of 1972 (PL 92-500). The use of anaerobic processes for stabilization of biodegradable organics allows waste treatment to be coupled with energy production, affording the opportunity to minimize operating costs and even the potential for some return on capital investment. Both the characteristics and quantity of biodegradable organic compounds in pulp and paper mill effluents make anaerobic treatment an economically attractive alternative to the aerobic treatment processes traditionally used.

Anaerobic digestion of municipal sewage sludge has been practiced routinely since the 1930s. Until the present decade, however, anaerobic treatment of industrial wastewaters has been limited primarily to the poultry and red meat packing and vegetable processing industries. Anaerobic lagoons were first used in Australia in 1940, but little full-scale use was made in the food processing industry in the United States until 1955.<sup>(1)</sup>

The potential for anaerobic treatment of high strength, readily degradable organic wastes has long been recognized in theory, if not in practice. In anaerobic processes, organics are oxidized to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and reduced to methane (CH<sub>4</sub>). Since an electron acceptor (i.e., oxygen) is not provided, the energy conservation required for the simultaneous oxidation and reduction process gives it several unique advantages, but it also has some limitations compared with aerobic treatment. The advantages are:

- Lower production of biosolids per unit of organics (i.e., BODs, COD, TOC) removed—typically one-third to one-fifth that of aerobic treatment of similar substrates.
- Lower requirement for inorganic nutrients (nitrogen and phosphorus) as a consequence of less biosolids produced—anaerobically produced biomass is typically about 11 percent nitrogen and 2 percent phosphorus.
- No aeration is required, significantly reducing overall treatment system power requirements.
- The methane produced is recoverable as a by-product fuel source—typically 0.35 std m<sup>3</sup>/kg COD removed.
- Anaerobic systems can be left dormant without feed for long periods of time (12 to 18 months) without severe deterioration in biomass properties, and can be brought back into service at normal treatment efficiency within very short periods of time (typically 1 to 3 days).
- Very high active biomass densities (1 to 3 percent and higher) can be achieved under favorable conditions in anaerobic reactors.
- Increased resistance to organic shock loads.



Limitations of the process include:

- Lower substrate removal rates per unit of biomass—typically one-fourth to one-tenth those for aerobic treatment of similar substrates.
- Both the lower substrate removal rates and the lower sludge yields can result in significantly longer times for initial-system startup and for recovery after an upset (4 to 6 months).
- The lower biosolids yield, typically 0.04 to 0.08 pound TSS per pound COD removed, makes biosolids retention increasingly critical as waste strength declines, in order to maintain adequate biomass in the treatment system.
- The chemically reduced conditions necessary for anaerobic processes produce compounds, including hydrogen sulfide, mercaptans, organic acids, and aldehydes, that are both malodorous and corrosive.
- Sensitivity to certain inhibitory and toxic compounds, such as oxidants ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ , and  $Cl_2$ ),  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $SO_3^{2-}$ , and high concentrations of certain wood extractives, including resin acids.

Attempts in the 1950s and 1960s to use anaerobic processes to treat pulp and paper mill effluents, as well as other industrial wastes, gained anaerobic treatment a tarnished reputation because it did not perform as anticipated. Many of the problems resulted from a lack of understanding of the biochemistry and microbiology of anaerobic processes and from inexperience with translating these fundamental concepts into reliable, large-scale system designs.

Continued research and development in the 1970s and early 1980s resulted in significant advances in the state of the art of anaerobic treatment technology. These advances led to the successful use of full-scale anaerobic treatment systems in the pulp and paper industry. In 1978, Inland Container Corporation converted one of two existing aeration basins at a waste paper recycle mill into an anaerobic lagoon, thus achieving the first successful full-scale pulp and paper application of anaerobic treatment in North America and perhaps the world.<sup>(1)</sup> A full-scale anaerobic contact system to treat selected effluents from a sulfite mill was successfully started up and placed into operation at Hylte Bruks, Sweden, in late 1983<sup>(2)</sup>; a similar system was developed for a semi-chemical pulp waste paper mill in Spain<sup>(4)</sup>; and for a sulfite pulp mill and cellulose derivative manufacturing facility in Sweden<sup>(3)</sup> in 1984. An anaerobic contact system put into operation by Niagara of Wisconsin in 1986 was the first high-rate, full-scale anaerobic facility at a North American pulp and paper mill.<sup>(6)</sup>

The first full-scale operation of upflow anaerobic sludge blanket technology in the pulp and paper industry occurred at two waste paper recycle mills in the Netherlands in 1983.<sup>(7)</sup> The application of anaerobic treatment technologies in the pulp and paper industry is continuing to expand, such that at least 37 full-scale systems were operating or under construction at the beginning of 1989.

## APPLICABILITY OF ANAEROBIC TREATMENT TO PULP AND PAPER WASTEWATERS

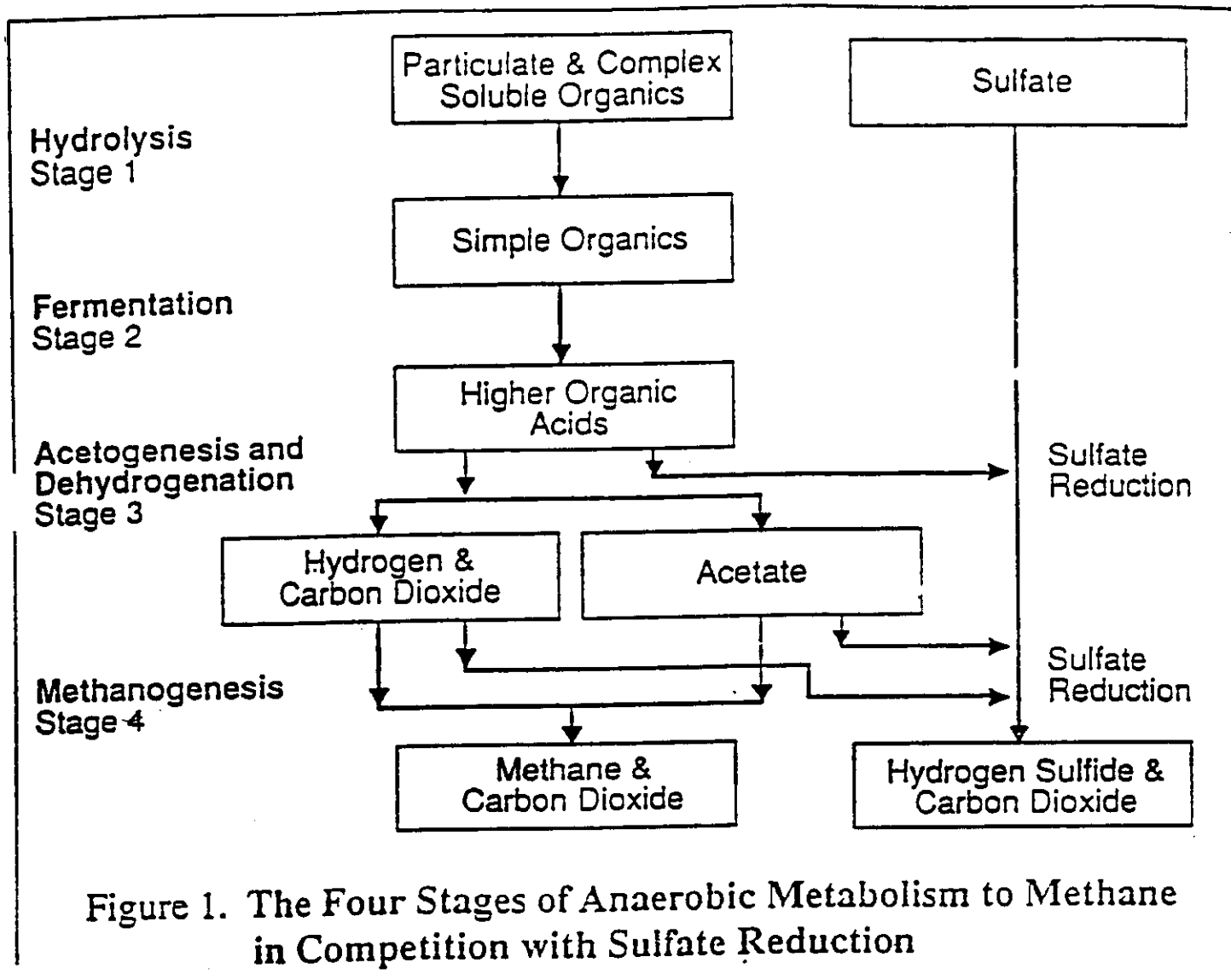
### Biochemical and Microbiological Considerations

Anaerobic biodegradation is a multistage process involving three basic groups of bacteria. Complex organic compounds are sequentially converted, through a series of intermediate compounds, to methane and carbon dioxide, as indicated by the four-step process shown in Figure 1.

Complex, high molecular weight, soluble organic compounds, (i.e., carbohydrates, lipids, and proteins) and particulates must first be hydrolyzed (Stage 1) to simple organics (i.e., simple sugars, amino acids, glycerol, and fatty acids). These simple organics are converted by acid-forming bacteria to higher organic acids (such as propionic and butyric acid), and to acetic acid, hydrogen, and carbon dioxide in a fermentation or acidogenic phase (Stage 2). The higher organic acids are subsequently converted to acetic acid and hydrogen (Stage 3) by acetogenic bacteria. The acidogenic and acetogenic bacteria belong to a large, diverse group that includes both facultative and strict anaerobes.<sup>(1)</sup> The wastewater characteristics determine which bacteria predominate.

The final step (Stage 4) to produce methane is carried out by three groups of methane bacteria: *Methano-bacterium*, *Methanosarcina*, and *Methanococcus*. These strict anaerobes are capable of metabolizing formic acid, methanol, and carbon monoxide, as well as acetic acid, hydrogen, and carbon dioxide, to methane.

In anaerobic processes where inorganic sulfur is a constituent of the wastewater, the sulfate-reducing bacteria, *Desulfovibrio*, are also of importance.<sup>(1)</sup> Sulfate and/or sulfite is present in most effluents from acid sulfite, neutral sulfite semi-chemical (NSSC), kraft, chemimechanical (CMP), and chemithermomechanical (CTMP) pulp mills, and where aluminum sulfate is used as a sizing agent for paper production. The sulfur-reducing bacteria use sulfate and sulfite as electron acceptors in the metabolism of organic compounds to produce hydrogen sulfide and carbon dioxide as end products. Sulfur reduction can become a significant factor in the performance and operation of anaerobic treatment of pulp and paper mill effluent. The



hydrogen sulfide produced can be both toxic and corrosive. As shown in Figure 1, the sulfur-reducing bacteria use the same organic compounds as do the methane bacteria, reducing methane yield per unit of substrate removed.

#### Wastewater Characteristics and Treatability

The pulping of wood or other cellulosic materials, whether it is done mechanically or chemically, results in the solubilization of organic materials such as lignin and various wood extractions, including carbohydrates, acetic and other organic acids, methanol and other low molecular weight alcohols, and a small amount of inorganic ash. Typical chemical characteristics for wastewaters from a hardboard mill using thermomechanical pulping (TMP) are summarized in Table 1.

Lignin is quite refractory to biological degradation. Carbohydrates, uronic acids (composed of xylose units, i.e., wood sugars), and the acetyl groups (organic acids),

however, are very easily metabolized under both aerobic and anaerobic conditions. As indicated in Table 1, these compounds make up 40 to 60 percent of the total organics released into pulp and paper mill effluents.

**Table 1**  
**Characteristics of TMP Hardboard Pulp Mill Effluents<sup>(9)</sup>**

Parameter	Chemical Characterization (As Percent Total Dry Solids)			Total Mill Effluent
	Whitewaters			
Total Lignin	16.1	23.0	17.3	25
Carbohydrates	42.0	46.8	56.1	15
Uronic Acids	7.5	8.3	7.8	8
Acetyl Groups	2.2	2.6	2.5	4
Ash	6.0	5.2	5.5	30
Uncharacterized	24.0	14.1	22.8	15

1989 Environ...

**Table 2**  
**Pulp and Paper Mill Process Streams Suitable for Anaerobic Treatment<sup>(10)</sup>**

Thermomechanical Mills	Kraft Mills
Final Effluent	Woodroom
Chip Wash	Stripper Feed
Clarifier Effluent	Contaminated Hot Water
Chemithermomechanical Pulp	Evaporator Condensate
Thermomechanical Pulp	
Thermomechanical Pulp Linerboard	
	Sulfite Mills
Non-Sulfur Semi-Chemical Mills	Neutral Sulfite Semi-Chemical Spent Liquor
Controlled Effluent	Final Effluent
Clarifier Effluent	Clarifier Effluent
	Combined Sewer Effluent
	Acid Condensate (hardwood)
	Washer (softwood)

Environment Canada's Wastewater Technology Centre recently conducted a screening study of 42 in-plant waste streams from 21 Canadian pulp and paper mills, to assess their potential amenability to anaerobic treatment.<sup>(8)</sup> The screening process consisted of chemical characterization (COD, BOD<sub>5</sub>, VSS, and sulfate) and an anaerobic serum bottle technique to demonstrate biodegradability. Twenty-three (55 percent) of the various effluent streams (Table 2) from kraft sulfite, mechanical, and semi-chemical mills, were found to be suitable for anaerobic treatment. With adaptation and/or removal of inhibitory factors, other process streams may also be effectively treated under anaerobic conditions.

Chemical, biochemical, and physical properties of some mechanical chemimechanical, chemical pulping, and pulp bleaching effluents that have been successfully anaerobically treated in pilot studies or at full-scale are summarized in Tables 3, 4, and 5. A significant fraction of the organics in these effluents are either organic acids or alcohols. As illustrated in Figure 1, anaerobic degradation of these compounds bypasses the first two stages (hydrolysis and acidogenesis), and they are converted, through acetogenesis and dehydrogenation (Stage 3), to the methane precursors (acetate, hydrogen, and carbon dioxide). Formic acid, acetic acid, and methanol are converted directly to methane by the methanogenic bacteria.

**Table 3**  
**Characteristics of Mechanical and Chemimechanical Pulping Effluents**

Parameter *	Pulping Process		
	TMP Ref. (11)	CTMP Ref. (12)	CTMP Ref. (13)
Total COD	5,600	7,210	6,000 - 9,000
Total BOD <sub>5</sub>	2,800	2,800	3,000 - 4,000
BOD / COD <sub>5</sub>	0.50	0.39	0.44 - 0.50
Carbohydrates	1,230	2,700	1,000
Acetic Acid	-	235	1,500
Methanol	-	25	-
TSS	810	303	500
VSS	660	-	-
Total Nitrogen (as N)		12	-
Total Phosphorous (as P)		2.3	-
Total Inorganic Sulfur (as S)		72	167
pH	4.2		

\* Units of all parameters are mg/l, except pH.

**Table 4**  
**Characteristics of Chemical Pulping Condensates**

Parameter *	Acid Sulfite Condensate		Kraft Foul Condensate		
	Ref. (14)	Ref. (15)	Ref. (16)	Ref. (17)	Ref. (18)
Total COD	4,000 - 8,000	9,800 - 27,100	16,000	1,202	10,000 - 13,000
Total BOD <sub>5</sub>	2,000 - 4,000	3,700 - 5,110	10,700	568	5,500 - 8,500
BOD <sub>5</sub> /COD	0.5	0.19 - 0.38	0.67	0.47	0.55 - 0.65
Total Volatile Acids (as HAC)**	3,650	--	16	5.4	30 - 300
Methanol	250	--	--	421	7,500 - 8,500
Ethanol	--	--	--	5.8	--
2-Propanol	--	--	--	18.2	--
Furfural	250	--	--	--	--
Acetone	--	--	--	5.1	--
TSS	--	--	0	16	0
Total Nitrogen (as N)	--	--	306	--	350 - 600
Total Phosphorous (as P)	--	--	1.0	--	0.02 - 1.55
Total Inorganic Sulfur (as S)	800 - 850	840 - 1270	91	5.9	120 - 375
pH	2.5	2.8 - 5.9	10.2	8.0	9.5 - 10.5
Alkalinity (as CaCO <sub>3</sub> )	--	--	1,060	31	2,130 - 2,660
Temperature (°C)	25-50	--	--	--	55 - 60

\* Units of all parameters are mg/l, except pH and temperature.  
\*\*Includes acetic and formic acid.

**Table 5**  
**Characteristics of Pulping and Bleaching Liquors**

Parameter *	NSSC Pulping <sup>(12)</sup>			Alkaline Semi-Chemical and Wastepaper Recycle Mill Effluent <sup>(4)</sup>	Bleached Kraft Caustic Exct. <sup>(17)</sup>
	Spent Liquor	Chip Wash	Paper Mill Effluent		
Total COD	39,800	20,600	5,020		1,124 - 1,753
Total BOD <sub>5</sub>	13,300	12,000	1,600		128 - 184
BOD <sub>5</sub> /COD	0.33	0.58	0.32	11,300 - 54,700	0.11
Carbohydrates	6,210	3,210	610	5,300 - 19,500	--
Acetic Acid	3,200	820	54	0.36 - 0.47	0
Methanol	90	70	9	--	40 - 76
Ethanol	5	990	--	--	0
TSS	253	6,095	800	--	37 - 74
Total Nitrogen (as N)	55	86	11	--	--
Total Phosphorous (as P)	10	36	0.6	200 - 18,900	--
Total Sulfur (as S)	868	315	97	--	--
Oil	--	--	--	--	10.1
Alkalinity (as CaCO <sub>3</sub> )	--	--	--	500	275 - 755
Temperature (°C)	--	--	--	--	--
				31.5 - 39.0	

Units of all parameters are mg/l, except pH and temperature.

## FACTORS TO BE CONSIDERED IN APPLYING ANAEROBIC PROCESSES TO TREAT PULP AND PAPER WASTEWATERS

Some of the factors to be considered in applying anaerobic processes to treat process effluents from pulp and paper mills include:

- Treatment process kinetics (i.e., substrate removal, production of excess biomass, temperature)
- Production rate and composition of the biogas produced
- Requirements for inorganic nutrients
- Effects of pH and alkalinity on treatment performance
- Inhibition and toxicity effects

### Treatment Kinetics

**Substrate Removal.** The rate of organics removal (i.e., kg BOD, COD, TOC removed per day) depends upon the quantity of viable biomass available to facilitate metabolism and an intimate contact of the biomass with the substrate. The relationship of substrate removal to biomass is often termed the food-to-microorganism or food-to-biomass (F/M) ratio. Under conditions where the quantity of viable biomass is large compared with the amount of degradable organics applied (and therefore not a factor limiting substrate removal), treatment efficiency can be related to F/M by the following equation:

$$(1) \quad \frac{F_r}{M_v} = K \left( \frac{S_e}{S_0} \right)$$

Where:

- $F_r$  = Substrate removed (kg/d)
- $M_v$  = Volatile biomass in contact with the substrate (kg)
- $K$  = Substrate removal rate constant (kg/kg-d)
- $S_e$  = Soluble effluent substrate (i.e., BOD<sub>5</sub>, degradable COD) concentration (mg/l)
- $S_0$  = Total influent substrate (i.e., BOD<sub>5</sub>, degradable COD) concentration (mg/l)

The value of  $K$  for anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents is in the range of 2 to 5 kg BOD<sub>5</sub> removed/kg VSS/day at 35°C.<sup>(16)</sup>  $K$  values fall within the range of 7 to 17 for aerobic treatment of similar wastes.<sup>(19)</sup> To achieve similar treatment efficiencies, anaerobic systems need approximately 3 to 4 times the biomass of aerobic systems. For this reason, the focus of anaerobic treatment application in pulp and paper and in other industries has been as a pre-treatment step for organic load reduction rather than a single-stage system to achieve high-quality effluent. Subsequent aerobic polishing can achieve low soluble substrate concentrations in the final effluent as well as very high overall treatment efficiencies, approaching 99 percent.<sup>(20)</sup>

**Biomass Yield.** The yield of biomass produced from aerobic as well as anaerobic degradation of organic matter is expressed by the following equation:

$$(2) \quad VSS_p = a(F_r) - b(M_v)$$

Where:

- $VSS_p$  = Quantity of excess volatile biomass produced (kg/d)
- $a$  = Quantity of volatile biomass initially synthesized from soluble substrate (kg/kg)
- $F_r$  = Substrate removed (kg COD, BOD<sub>5</sub>, TOC removed/day)
- $b$  = Fraction of biomass endogenously metabolized (kg/kg-day)
- $M_v$  = Quantity of volatile biomass in contact with the substrate (kg)

This equation is often arranged by dividing through by  $M_v$  to relate the sludge age ( $\theta_c$ ), or average length of time the biomass remains in the system, to  $F_r/M_v$ .

$$(3) \quad \frac{1}{\text{Sludge Age } (\theta_c)} = \frac{VSS_p}{M_v} = a \left( \frac{F_r}{M_v} \right) - b$$

The values assigned to the biosolids synthesis and endogenous constants "a" and "b" depend largely on substrate composition. In the literature reviewed for this paper, no data were found where values for the constants "a" and "b" had specifically been determined for pulp and paper mill effluents. Based on data developed from other wastes containing organic acids and carbohydrates (two constituents found in wood extractives from both mechanical and chemical pulping), the biosolids yield coefficients are expected to be in the following ranges<sup>(21)</sup>:

	Synthesis Coefficient, a (mg VSS <sub>a</sub> /mg COD <sub>r</sub> ) <sup>a</sup>	Endogenous Coefficient, b (mg VSS <sub>d</sub> /mg VSS <sub>d</sub> day) <sup>a</sup>
Carbohydrates	0.10 - 0.18	0.02 - 0.03
Acetic Acid	0.04 - 0.06	0.011 - 0.015
Mixed Organic Acids	0.04 - 0.06	0.015

<sup>a</sup> VSS<sub>p</sub> - VSS produced, VSS<sub>d</sub> - VSS destroyed, COD<sub>r</sub> - COD removed.

These values for the synthesis and endogenous coefficients for anaerobic conditions are on the order of one-third of those found for pulp and paper mill wastes treated aerobically.<sup>(19)</sup> Thus, for similar sludge age operating conditions, the excess biomass yield is on the order of one-third of that of aerobic processes.

**Temperature.** The metabolic rate of all biological systems is affected by temperature. The treatment efficiency of anaerobic processes compared with aerobic processes is particularly sensitive to operation below optimum tempera-

tures, because of the significantly lower substrate removal rate constants discussed above.

Considering the relatively high temperatures of many pulp and paper mill process streams (50 to 85°C), operation of anaerobic treatment systems in the optimum range of 55 to 60°C for thermophilic bacteria has been investigated, but as yet has not been found to be effective. To the authors' knowledge, all of the full-scale anaerobic systems currently treating pulp and paper mill effluents are operating in the mesophilic temperature range, where the optimum temperature is 32 to 36°C. The reduction in treatment efficiency with decreasing temperature can be determined from the following Arrhenius relationship for chemical reactions:

$$4) \quad \frac{K_2}{K_1} = \theta^{T_2 - T_1}$$

Where:

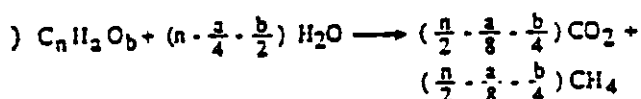
$K_1$  and  $K_2$  = Substrate removal rate coefficient at temperatures  $T_1$  and  $T_2$  (degrees C)

$\theta^T$  = Temperature coefficient

Although no data were found in the literature for a value of  $\theta^T$  for anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents, it is assumed to be about 1.05, based on the classic sewage sludge anaerobic digestion studies of Fair and Moore in 1937, which correlated gas production and retention time with temperature.<sup>(1)</sup>

#### Biogas Production and Composition

Methane and carbon dioxide gas produced from anaerobic metabolism of organic compounds can be estimated by the following equations developed by Buswell.<sup>(42)</sup>



At standard conditions of temperature (273°K) and pressure (1 ATM), 0.35m<sup>3</sup> methane will be produced for every kg of COD removed. Methane is insoluble in water, while carbon dioxide is very soluble and readily converted to bicarbonate alkalinity, depending upon the pH and the cations available for ionic balance. Thus, the carbon dioxide content of the biogas will depend both on the chemical composition of the substrate and on the reactor pH. The carbon dioxide content will decrease with increasing pH.

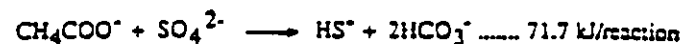
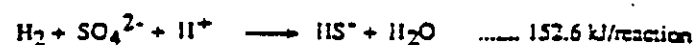
In addition to potential hydrogen sulfide toxicity, the amounts of sulfate and sulfite present in pulp mill effluents can significantly affect the overall economics by reducing methane gas generation. This is due to anaerobic bacterial reduction of sulfate and sulfite (two inorganic sulfur com-

pounds present in many process effluents from chemical and chemimechanical pulping). While sulfur-reducing and methanogenic bacteria compete for the same energy sources (acetic acid and hydrogen produced by acid-forming and acetogenic bacteria), the sulfur reducers are energetically favored, as indicated by the comparison of energy yield at standard conditions<sup>(23)</sup> (see below).

#### Methanogenesis:



#### Sulfate Reduction:



Two kg COD are required to reduce one kg of sulfate or sulfite (as sulfur). Thus, methane yield is reduced by 0.7 m<sup>3</sup> for every kg of sulfur reduced.

#### Nutrient Requirements

Inorganic nitrogen and phosphorus are required as macro-nutrients for biomass synthesis in all biological treatment processes. The necessary quantities are in proportion to the net biomass produced, considering both initial biomass synthesis and endogenous respiration. For anaerobic biomass, the nitrogen requirement is approximately 11 percent of the net cell weight, based on an empirical cell composition of C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Phosphorus is approximately 2 percent of the biomass.<sup>(22)</sup>

Pulp and paper mill effluents are characteristically devoid of phosphorus and nitrogen, unless these inorganic elements are used in the pulping process (i.e., ammonia-based acid sulfite) or paper making (ammonium sulfate sizing). The lower biosolids yield resulting from anaerobic treatment can reduce the requirement for supplemental nitrogen and phosphorus addition to one-third or less of that required for aerobic treatment.

In addition to nitrogen and phosphorus, several other inorganic constituents are required in trace quantities for optimum functioning of anaerobic processes. These micronutrients include iron and nickel (1 to 5 ppm), cobalt, molybdenum and selenium (approximately 0.05 ppm). Some or all of these trace nutrients may be available in adequate amounts in the raw water supplied to pulp and paper mills, and as a result of piping and equipment corrosion. However, for effective anaerobic treatment of distillate effluents, such as condensate from spent pulping liquor evaporation, micronutrient addition is essential.

## pH and Alkalinity

The optimum pH range for maximizing methane production is generally between 7.0 and 7.5, although acclimation to pH conditions outside this range over a long period of time is possible. Methane gas production will begin to drop below a pH of 6.5 to 6.8 as a result of methane bacteria growth inhibition. Below pH 6.0 and above 8.5 to 9, methane gas production may cease altogether.

Bicarbonate alkalinity is the primary buffer for maintaining pH, since carbon dioxide is released as an end product of anaerobic degradation. Alkalinity addition (lime, soda ash, or caustic) is necessary unless cations that can react with carbon dioxide to form a bicarbonate buffer are released during metabolism. Degradation of organic acid salts (i.e., sodium acetate) releases cations when the organic acids are metabolized. Alcohols, aldehydes, and carbohydrates are neutral compounds without the cations. Alkalinity from another source must provide the buffer necessary to neutralize the organic acids produced during acidogenic metabolism of these compounds. Bicarbonate alkalinity in the range of 1,000 to 1,500 mg/l ( $\text{CaCO}_3$ ) normally is adequate to maintain a near-neutral pH. The composition of pulp and paper mill effluents can include organic acids, salts of organic acids, alcohols, aldehydes, ketones, and carbohydrates. The necessity for supplemental alkalinity will depend on the combination of process streams treated and the volatile acid concentrations maintained in the anaerobic digester.

## Inhibition and Toxicity

Historically, anaerobic processes have been identified as being more sensitive than aerobic treatment to conditions or chemical constituents that are inhibitors or that are toxic. In general, however, there is no significant difference in toxicity sensitivity between aerobic and anaerobic processes. Compounds that are aerobically degradable usually can be decomposed under anaerobic conditions as well.<sup>(24)</sup>

Anaerobic bacteria have considerable capacity to acclimate to operating conditions and compounds otherwise considered to be inhibitory or toxic. However, because the growth rate of anaerobic compared with aerobic bacteria is much slower, toxic or inhibitory effects can last much longer.

The inhibitory or toxic compounds and conditions that are of potential concern in anaerobic treatment of pulp and paper process wastewaters include:

- Inorganic sulfur compounds (sulfate, sulfite, and sulfide)
- Oxidants, including hydrogen peroxide

- Volatile organic acids
- Heavy metals
- Wood extractives, including resin acids
- Organic additives, such as DTPA, a strong chelating agent

The toxicity of inorganic sulfur compounds increases in the order of sulfate  $\leq$  thiosulfate  $\leq$  sulfite  $\leq$  sulfide.<sup>(25)</sup> Sulfate can be tolerated up to concentrations as high as 5 g/l.<sup>(26)</sup> Soluble  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations above 50 mg/l can be inhibitory, but with some acclimation, soluble sulfides up to 200 mg/l can be tolerated.<sup>(27)</sup>

Hydrogen sulfide dissociates in water in two steps. The species present depends on pH, as indicated in Figure 2. Undissociated  $\text{H}_2\text{S}$  is the most toxic sulfide species. Inhibition can be minimized by increasing pH, within the optimum performance limits, to accommodate a higher concentration of total sulfide ( $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ ). In the alternative, inorganic sulfur must be removed, as discussed in a later section of

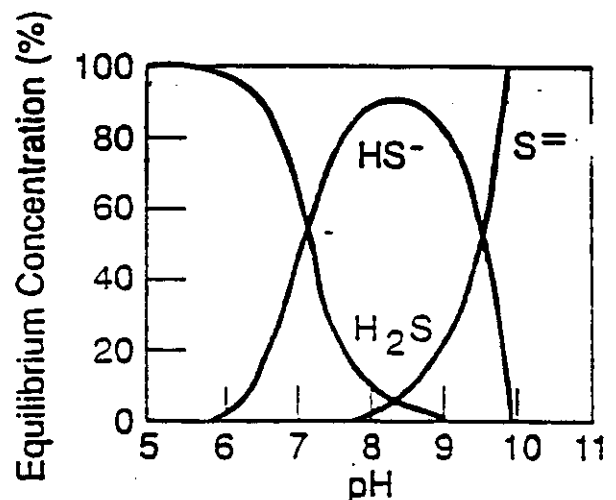


Figure 2. Sulfide Species as a Function of pH.

this paper. There is evidence that organic sulfur compounds in pulp and paper effluents, particularly lignosulfonates, do not decompose under anaerobic conditions.<sup>(28)</sup> Thus, it is only the reduction of inorganic sulfur to hydrogen sulfide that is of concern.

Methanogenic bacteria are strict anaerobes, requiring a highly reduced environment with optimal redox conditions of less than  $E_h = 510$  MV.<sup>(29)</sup> Thus, oxygen and other oxidants present in the feed to anaerobic systems are toxic to the methanogens. Hydrogen peroxide, frequently used

to bleach mechanical pulps, is of particular concern. While known to be toxic to bacteria in general (indeed, hydrogen peroxide is used for sterilization and disinfection), the obligate anaerobic bacteria lack the catalase enzyme necessary for peroxide decomposition. Thus, the methanogenic bacteria are especially sensitive to the presence of hydrogen peroxide.

The facultative acidogenic bacteria, however, do produce the catalase enzyme. Physical separation of the acidogenic and methanogenic phases of anaerobic metabolism (Figure 1) into two sequential stages is one method of peroxide detoxification.<sup>(13)</sup> Both the biocatalytic action of the acidogenic bacteria and the chemical reaction with reduced compounds cause peroxide to be decomposed. When anaerobic treatment is followed by activated sludge aerobic polishing, waste-activated sludge (which also contains facultative acid-forming bacteria) can be combined with a hydrogen peroxide-laden effluent in a detoxification pretreatment stage, prior to single-stage anaerobic treatment.<sup>(13)(6)</sup>

Volatile acids can be toxic by virtue of their acidity above about 2,000 mg/l, if adequate pH conditions are not maintained.<sup>(1)</sup> As long as the volatile acids are neutralized, higher levels can be effectively treated, after some acclimation, until the soluble cations become inhibitory at concentrations exceeding 4,000 to 7,000 mg/l.<sup>(1)</sup>

Heavy metals, while known to be toxic to anaerobic processes by reacting with enzymes to block metabolism, are generally not a concern in anaerobic treatment of pulp and paper effluents because they precipitate in the presence of sulfide. Iron and nickel, in fact, are two metals that frequently must be added to satisfy micronutrient demands.

Wood extractives (including resin acids) at high concentrations, and organic chelating agents such as DTPA, used for stabilizing hydrogen peroxide in bleaching of mechanical pulps, have been reported to be inhibitory or toxic to anaerobic organisms.<sup>(13)</sup> These organic compounds have been detoxified by precipitation with aluminum, iron, and calcium salts.<sup>(13)</sup>

In summary, toxicity mitigation can be achieved by several approaches, including removal of toxic constituents from process streams before biological treatment, addition of antagonistic compounds, dilution of nontoxic concentrations, and acclimation of the microorganisms.

## ANAEROBIC TREATMENT PROCESS CONFIGURATIONS AND THEIR APPLICATION IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY

Five basic anaerobic treatment process configurations and hybrid combinations of these basic configurations have been used successfully to treat various pulp and paper mill effluents in full-scale application or treatability demonstrated in pilot plant studies. These process configurations are:

- Anaerobic Lagoon
- Anaerobic Contact
- Upflow Anaerobic Sludge Blanket
- Anaerobic Biofilter
- Anaerobic Fluidized Bed

### Anaerobic Lagoon

Anaerobic lagoons are the oldest of the engineering anaerobic treatment processes, having been first used in the food processing industry in Australia in the 1940s. An anaerobic lagoon system is schematically depicted in Figure 3.

The influent is initially mixed with inorganic nutrients and micronutrients and is neutralized as necessary to maintain adequate pH conditions in the lagoon reactor. The lagoon is commonly a single cell, but can be configured as multiple cells in series or parallel. The lagoon commonly is an earthen construction and is covered with a synthetic membrane to maintain anoxic conditions, to collect biogas generated from anaerobic degradation of organics, and to control odors. An anaerobic biomass develops in the lagoon and remains partially suspended from mixing produced by the generated biogas. Mixing and contact with the biomass can be enhanced with intermittent use of low speed mixers and solids recycle. Solids settling, however, is an important feature that can be designed into anaerobic lagoons to provide the time necessary to hydrolyze and degrade particulate material.

Biogas is collected from under the membrane cover normally at multiple points and at a slightly negative pressure to hold the membrane against the water surface. This prevents gas from lifting the cover and forming an airlock, which in a strong wind can put further lift forces on the cover, causing failure.



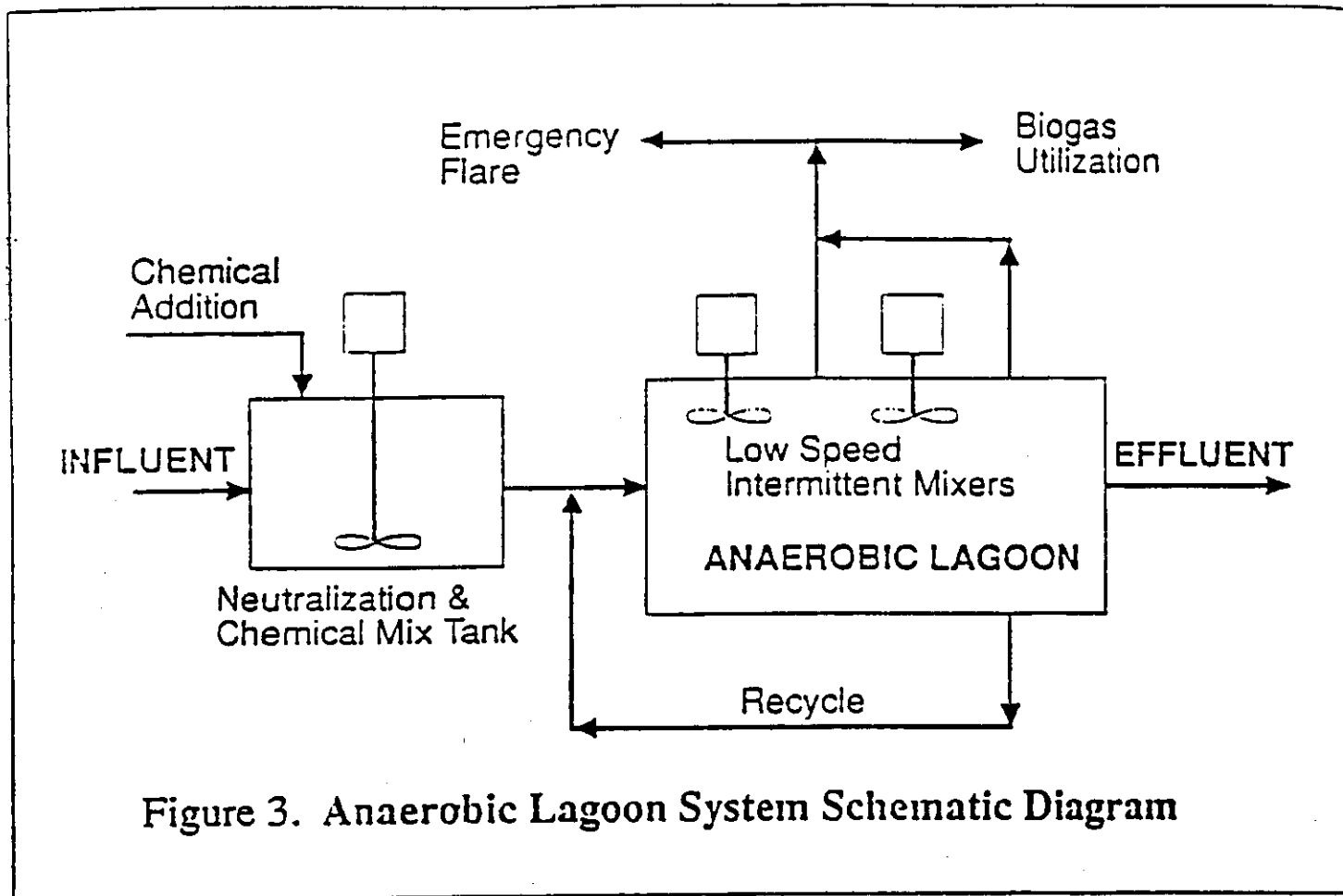


Figure 3. Anaerobic Lagoon System Schematic Diagram

While as yet not widely used in the pulp and paper industry, the anaerobic lagoon concept has several advantages over other anaerobic treatment process configurations, including:

The ability to degrade suspended solids (TSS), since particulate that settles can be held in the reactor for months (or years). Anaerobic lagoons are potentially good applications for high-strength process streams from mechanical and chemical pulping, which also have high fiber content.

For effluent treatment systems that include activated sludge treatment, waste-activated sludge can be combined with the feed to the anaerobic lagoon for anaerobic digestion of these solids. Thus, the total quantity of biological sludge requiring disposal from a combined anaerobic/aerobic treatment system is reduced.

Equalization of waste characteristics (organic loading, pH) due to the large volume of the reactor.

Simplicity of operation.

Frequently lower capital and operating costs compared to other alternatives.

The primary disadvantages are:

- Large land areas can be required. For most pulp and paper applications, minimum hydraulic retention times of 7 to 10 days would be required to achieve BOD<sub>5</sub> reductions in the range of 75 to 90 percent.
- Heat loss considerations given the large surface area.
- Solids removal from the lagoon may be required at some time, depending upon the quantity of inorganic solids and the degradability of the suspended material in the influent.
- Gas collection from larger surfaces is more difficult.

Inland Container Corporation has had an anaerobic lagoon in operation since 1979 in Newport, Indiana. This treatment facility also has an aerobic polishing step following the anaerobic lagoon. Published operating data for this system are summarized in Table 6. To the authors' knowledge, this is the first full-scale application of any anaerobic technology at a North American pulp or paper mill and perhaps in the world.

A similar anaerobic lagoon and aerobic polishing system was installed in 1987 at Sonoco Products Company's recycle and paperboard mill in Hartsville, South Carolina. The first 18 months (July 1987 through December 1988) of operating data indicate that, when the effect of lower wintertime temperature is taken into account, equilibrium conditions were attained about 10 to 12 months after startup. The range of monthly average performance reported for 1988 is included in Table 6. These are the only full-scale anaerobic lagoon systems operating in the pulp and paper industry of which the authors are aware.

On a pilot scale, ADI International, Fredericton, New Brunswick, Canada, has demonstrated low-rate anaerobic lagoon treatability of a variety of paper mill effluents, including kraft and sulfite evaporator condensates, soda and neutral sulfite semi-chemical spent liquor, acid sulfite spent liquor, bleachery effluents, boardmill effluent, and paper mill whitewaters.<sup>(32)</sup>

### Anaerobic Contact

The anaerobic contact process is an outgrowth of the anaerobic lagoon. To reduce reactor volume, the biomass concentration is increased by separating and returning solids from the effluent. In this respect, the anaerobic contact process is very similar to activated sludge.

Figure 4 is a schematic diagram of the process. After chemical addition to provide essential nutrients, and neutralization if needed for pH control, the influent and biomass are brought into intimate contact in a completely mixed reactor. Efficient mixing and solids separation are critical to successful process operation. Mixing induced by biogas generation is usually supplemented by side-mounted or top-entering low-speed mechanical mixers or mechanically recirculated biogas. A positive pressure (normally 12 to 20 inches H<sub>2</sub>O) in the reactor results in supersaturation of dissolved gases in the effluent. Degassing and reprecipitation of the biomass are essential for efficient gravity separation.

Because of the low cell yield inherent to anaerobic metabolism, solids separation is the Achilles heel of this process and efficient separation becomes increasingly more critical with reduction in waste strength. Both conventional gravity and lamella plate separators have been successfully used for effluent solids separation. The shorter hydraulic residence time of the lamellas minimizes the adverse effects of gas generation from continued anaerobic activity, which conventional clarifiers afford a better opportunity for solids thickening and maintenance of higher biomass concentration in the reactor.

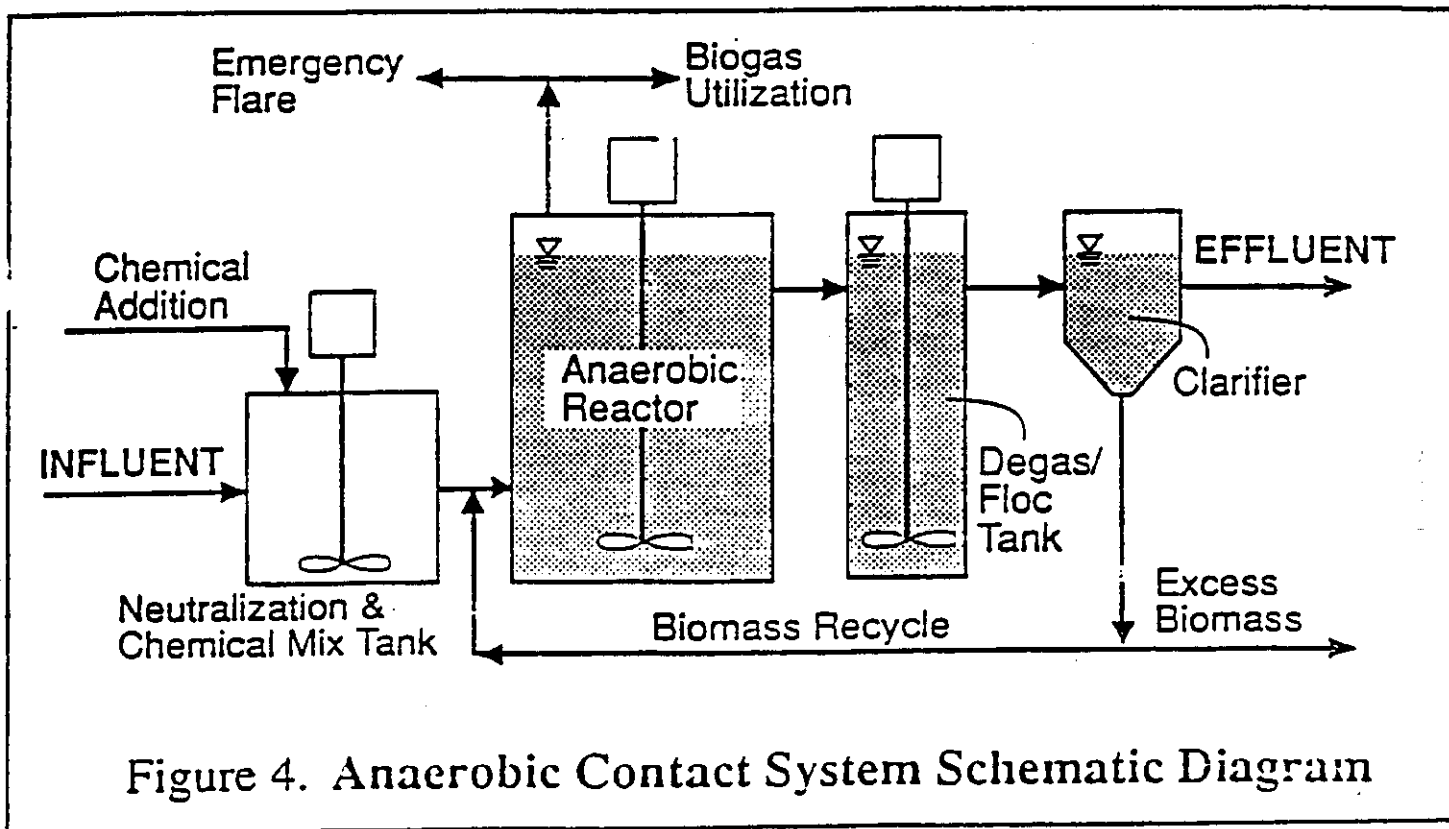


Figure 4. Anaerobic Contact System Schematic Diagram

**Table 6**  
**Full-Scale Anaerobic Lagoon Systems With Aerobic Polishing**

Mill Name	Inland Container Corporation	Sonoco Products Company
Mill Location	Newport, Indiana	Hartsville, South Carolina
Startup Date	1979	1987
Wastewater Source	recycled paper	recycled paper
Anaerobic Volume (mg)	5	24
Influent Flow (mgd)	0.69	4
Retention Time (days)	7.2	6
Temperature	109-118	72-103 (90)*
BOD <sub>5</sub> — Influent (mg/l)	1,898	597-901 (702)*
— Anaerobic Effluent (mg/l)	297	275-451 (356)*
— Aerobic Effluent (mg/l)	89	21-97 (38)*
— Anaerobic Removal (%)	84.4	38.1-60.8 (49.2)*
— Overall Removal (%)	95.3	89.2-97.1 (94.8)*
Biogas Production (m <sup>3</sup> /kg BOD <sub>5</sub> Removed)	—	0.81
Methane Content (%)	—	65-75
Data Period/ Reference Source	Jan. 1980 (30)	Jan-Dec 1988 (31) (39)

\* Annual Average

The anaerobic contact process was the first attempt at a high-rate process in the United States, with startup of a system at a meat packing plant in Albert Lea, Minnesota, in 1959.<sup>(1)</sup> The Swedish Sugar Company developed anaerobic contact technology in the late 1960s and early 1970s to treat wastewaters from their beet sugar plants. This technology was sold to other industries, and with startup of an anaerobic contact system at Hylte Bruks, Sweden, in 1983, it became the first high-rate anaerobic process used in the pulp and paper industry.<sup>(3)</sup> An anaerobic contact system designed by CI2M ILL.L. for a groundwood and coated paper mill in Niagara, Wisconsin, and placed into operation in 1986, was the first high-rate anaerobic treatment facility to be used in a North American pulp and paper mill.

There are currently at least seven full-scale anaerobic contact systems in operation at pulp and paper mills worldwide, and at least three more are under construction. Table 7 summarizes the location, type of mill, waste characteristics, and actual or anticipated performance.

Purac AB, a Swedish company, now licenses the technology developed by the Swedish Sugar Company. Infilco Degremont, Inc., a worldwide supplier of water and wastewater treatment equipment, also currently has licensed anaerobic contact technology operating in the pulp and paper industry.

Because suspended solids in the feed as well as biosolids produced from anaerobic metabolism of soluble organics are separated from the effluent and returned to the reactor, the anaerobic contact process can provide the sludge age necessary for hydrolysis of degradable organic particulate material. This is one advantage of anaerobic contact over other high-rate anaerobic processes that makes it particularly well-suited to pulp and paper mill effluents with relatively high TSS concentrations, such as mechanical pulping whitewaters. In other high-rate anaerobic processes, including the UASB, anaerobic filter, and anaerobic fluid bed, biomass produced from degradation of soluble substrate is held in the reactor principally as dense granules or biofilms on an inert medium. The retention time of influent suspended particulate is normally not much longer than the reactor hydraulic residence time and generally is too short for hydrolysis of the cellulose fibrous material from wood pulping.

Reactor volatile solids concentrations reported for anaerobic contact systems operating in the pulp and paper industry have ranged from 3,000 to 5,000 mg/l<sup>(6)</sup> to over 10,000 mg/l<sup>(14)</sup>, resulting in volumetric loadings in the range of 1 to 2 kg BOD<sub>5</sub> removed/m<sup>3</sup>/d at BOD<sub>5</sub> removal efficiencies greater than 90 percent and at optimum temperatures of 35±5°C. These volumetric loading rates are perhaps 20 to 50 percent of those that can be achieved by other high-rate anaerobic treatment configurations.

**Table 7**  
**Full-Scale Anaerobic Contact Process Facilities**

MIB Location	Wastewater Source	Start-Up Date	Design Influent Conditions					Reactor Loading Rate (kg COD/m <sup>3</sup> ·d)	Performance			References	
			Flow (mgd)	RODg (mg/l)	COD (mg/l)	TSS (mg/l)	S (mg/l)		Removals ROD (%)	Removals COD (%)	Gas Production (m <sup>3</sup> /d)		CH <sub>4</sub> Content (%)
Hyte Bruks AB, Sweden	TMP, Groundwood Magnesia, Deink	1983	2.3	1,300	3,500	520	-	2.5	71	67	7,500	60-70	(33)
SAICA, Zaragoza, Spain	Wastepaper Alkaline Cooked Slurw	1984	1.3	10,000	30,000	-	-	4.8	94	66	40,800	70-75	(33)
MoDe Cell AB, Drottning, Sweden	Sulfite Condensate, CTMP	1984	3.4	4,000	10,000	-	700	4.3	95	63	50,400	55-90	(33)
Hannover Paper Alfred, Germany	SEL	1984	0.4	3,000	6,000	-	50	4.2	97	85	2,900	70-90	(14)
Niagara Of Wisconsin, Wisconsin	CTMP	1986	1.4	2,500	4,800	3,200	-	2.7	96	77	-	-	(6)
SCA Ostrand, Ostrand, Sweden	CTMP	1987	1.0	3,700	7,900	-	-	6.0	50	40	4,000	-	(33)
E. Holtmann & Cie AG, Karlsruhe, Germany	Sulfite	1988 <sup>1</sup>	1.0	4,000	6,400	-	-	4.0	-	-	8,100 <sup>2</sup>	70-80 <sup>2</sup>	(33)
Modern Karton, Istanbul, Turkey	Wastepaper Alkali Wheatstraw	1988 <sup>1</sup>	0.7	7,000	20,000	-	-	-	-	-	-	-	(33)
Alaska Pulp Corporation, Sika, Alaska	Sulfite Condensate, Bleach Caustic Extract, Pulp Whitewater	1988 <sup>1</sup>	4.3	3,500	10,000	-	-	3.0	85	49	20,100 <sup>2</sup>	65	(33)

\* Methane yield

<sup>1</sup> Under construction

<sup>2</sup> Expanded performance

- No data available.

Thus, anaerobic contact may be at some disadvantage compared with other high-rate systems where onsite space is limited.

### Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)

Development of the UASB process in the 1970s by Lettinga and co-workers at the University for Agriculture at Wageningen in the Netherlands was a major advance in high-rate anaerobic treatment technology.<sup>(34)</sup> In an upflow reactor, anaerobic bacteria form dense granules that settle and remain in a bed at the bottom of the reactor. The suspended solids concentration of the sludge bed is commonly 8 to 13 percent dry solids, with a volatile content of 60 to 90 percent.

The UASB is schematically described in Figure 5. After chemical addition to provide nutrients and neutralization as needed, the influent is distributed over the bottom of the reactor to maintain even flow distribution in the sludge bed, typically 1 to 2 meters (3 to 6 feet) deep. Mixing of the bed to bring the granules into contact with the soluble organics is achieved by hydraulic flow distribution and turbulence resulting from biogas generation.

Above the bed, a more flocculant sludge blanket forms typically 3,000 to 10,000 mg/l dry solids in consistency. At the top of the reactor, a three-phase separator is necessary to separate the biogas and entrained solids from the liquid. The design of these integral gas/liquid/solids separator varies among suppliers of UASB technology. A recycle flow is normally used to maintain a constant hydraulic loading on the reactor and to dilute influent waste as needed.

The UASB has several advantages compared with other high-rate anaerobic systems. If the reactor is seeded with adapted granular sludge from another full-scale plant treating a similar waste, startup can be very rapid. Depending on the quantity of biosolids and acclimation to the waste, startup time can be as short as a few days. Reactors seeded with granular sludge equivalent to 10 to 15 percent of the design biomass typically achieve full load operation within 3 to 6 weeks from initial startup. Startup of anaerobic contact and anaerobic filters may take 3 months or longer to reach full load capability, and anaerobic lagoons can take up to 1 year.

Because of the dense nature and consequent settleability of the granular sludge, the washout rate of biosolids in

UASB can be very low. For this reason, the UASB process can anaerobically treat much lower waste strengths than those normally considered feasible—as low as 400 mg/l BOD<sub>5</sub>.<sup>(17)</sup> The ability of the high biomass concentration in the reactor to withstand organic or toxic shock loads with minimum adverse effect on performance, as well as with no requirement for mechanical mixing in the reactor, are also advantageous features of the UASB.

Granulation of the sludge is the most critical factor in UASB performance. If the wastewater characteristics are such that granules will not form or that granulation is lost due to toxicity or some other condition adversely affecting growth of the sludge bed, the biomass will be lost, and system performance will be severely hampered. High concentrations of influent TSS also can have an adverse effect on the performance of the sludge bed. This is particularly a problem if biogas production is not adequate to keep the bed sufficiently mixed to allow suspended material to pass through the bed. In general, the suspended solids content

of the feed should not exceed 10 percent of the total COD concentration.<sup>(35)</sup>

With commercialization in the late 1970s and early 1980s, the UASB has been used increasingly in a wide variety of industries, including pulp and paper. Since startup in 1983 of the first full-scale systems at Ceres and Roermond Papier, waste paper recycle mills in the Netherlands, there are currently at least eleven UASB treatment facilities operating worldwide and another eleven under construction, in startup, or in initial phases of operation, four of which are in Canada. The location, type of mill, waste characteristics, and actual or design performance are summarized in Table 8. Loading rates for these installations are typically in the range of 3.5 to 5.0 kg BOD<sub>5</sub> removed/m<sup>3</sup>/day at optimum operating temperatures of 35 ± 5°C.

UASB technology is offered by several suppliers including: Paques B.V., the Netherlands, and their North American licensee, Paques Lavalin; Gist Brocades, the

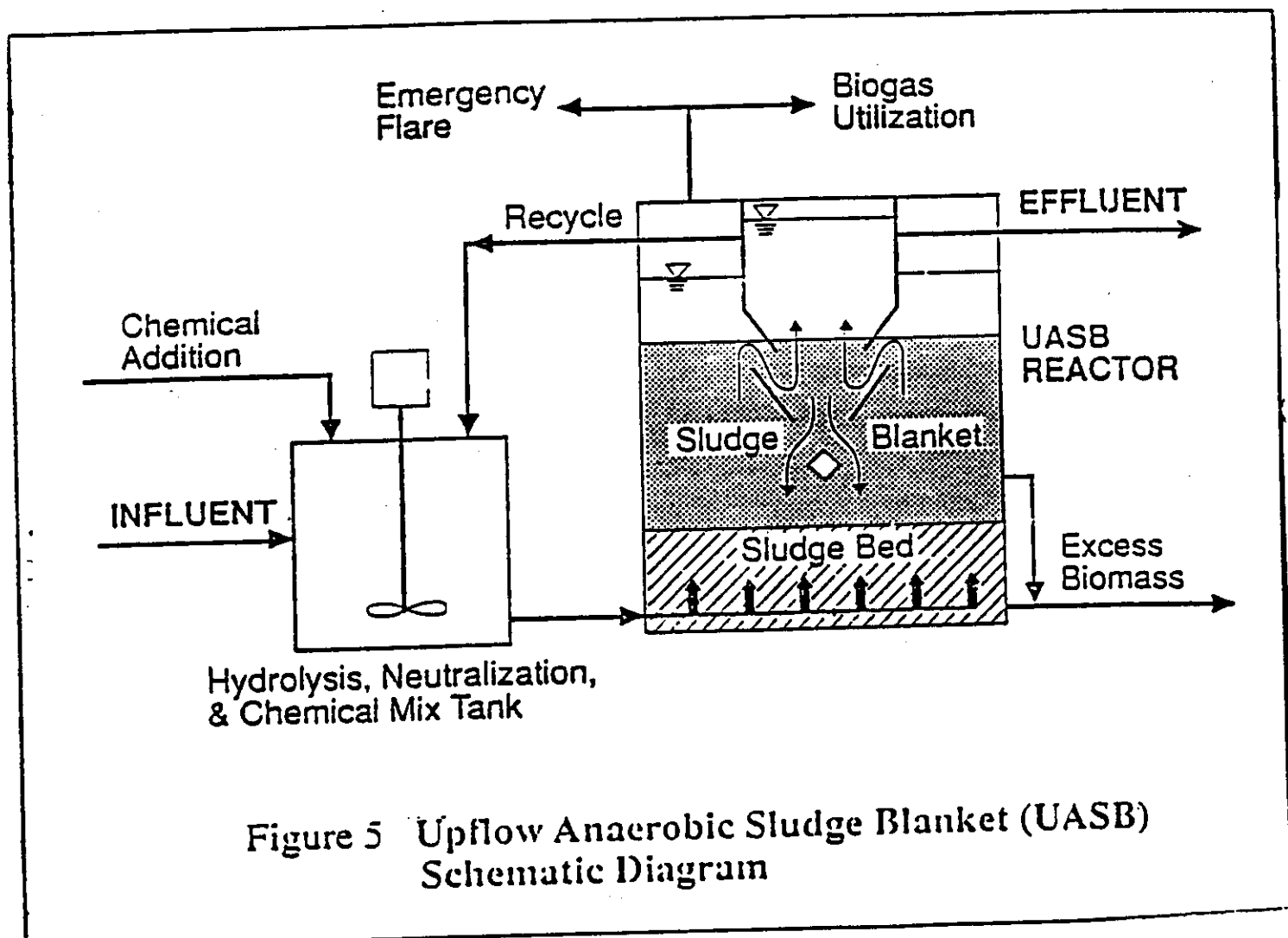


Figure 5 Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Schematic Diagram

## **TRABALHO TÉCNICO**





## **TRABALHO TÉCNICO**

Luiz Antonio Barbante Tavares

23/mai/95

Nikkey Palace Hotel, ABTCP

# **Fechamento de Circuito de Águas e Recuperação de Fibras em Máquinas de Papel**

## **1. INTRODUÇÃO**

Na fabricação de papel, em geral, há um excesso de água de processo que contém vários tipos de substâncias dissolvidas (como carboidratos, lignina, e substâncias resinosas) e em suspensão (fragmentos de fibras e outros compostos inorgânicos como caulim e carbonatos). Estes materiais são originários de compostos da madeira utilizada para a produção de celulose, de produtos químicos utilizados como matéria-prima e aditivos na fabricação de papel e de contaminantes de todos os tipos que foram incorporando-se nas diversas etapas do processo produtivo.

Quando este material alcança o tratamento de efluentes ele forma grande quantidade de um lodo difícil de ser disposto no ambiente, além de provocar perdas de calor e materiais que poderiam ser reaproveitados no processo.

Portanto, o sistema de águas de uma máquina de papel deve ser projetado de forma a reutilizar os efluentes assim que forem gerados e tão logo quanto for possível. Desta forma, pode-se reaproveitar os sólidos, o residual de produtos químicos e o calor, além de evitar que se misture com outros fluxos aumentando o volume e dificultando o tratamento.

O estudo dos circuitos de água, no entanto, não contempla apenas o excesso de águas de processo mas, também as águas de resfriamento e refrigeração que, uma vez recuperadas, deixarão de integrar os efluentes, reduzindo o volume a tratar, bem como, reduzindo o consumo de água fresca.

Por fim, um plano de ação para redução de cargas poluidoras deve envolver, também, uma análise dos lançamentos ocasionais e de emergência, identificando as causas e propondo procedimentos e modificações para eliminar ou reduzir a frequência destas ocorrências.

## **2. UM BREVE HISTÓRICO**

No período entre 1970 e 1973, as indústrias suecas de produtos de base florestal desenvolveram um extensivo estudo com o objetivo de avaliar a situação em que encontravam-se as fábricas de celulose e papel em relação a poluição ambiental. Em primeiro lugar, contemplou a pesquisa das mais recentes tecnologias disponíveis para proteção do meio ambiente e, em segundo plano, promoveu o levantamento das condições de emissão de poluentes existentes nas indústrias da época.

A figura a seguir foi um dos resultados desta pesquisa e alertou as fábricas a respeito da efetiva contribuição poluidora das máquinas de papel identificando um aspecto potencial para redução das emissões da indústria de celulose e papel, inclusive com possibilidades de melhoria de eficiência e redução do custo operacional. É importante informar que neste trabalho o sistema de água branca das máquinas de papel foi estudado separadamente dos sistemas existentes nas fábricas de celulose, isto é, nos casos de plantas integradas os sistemas de água da máquina de papel e os da fábrica de celulose foram considerados independentes entre si.

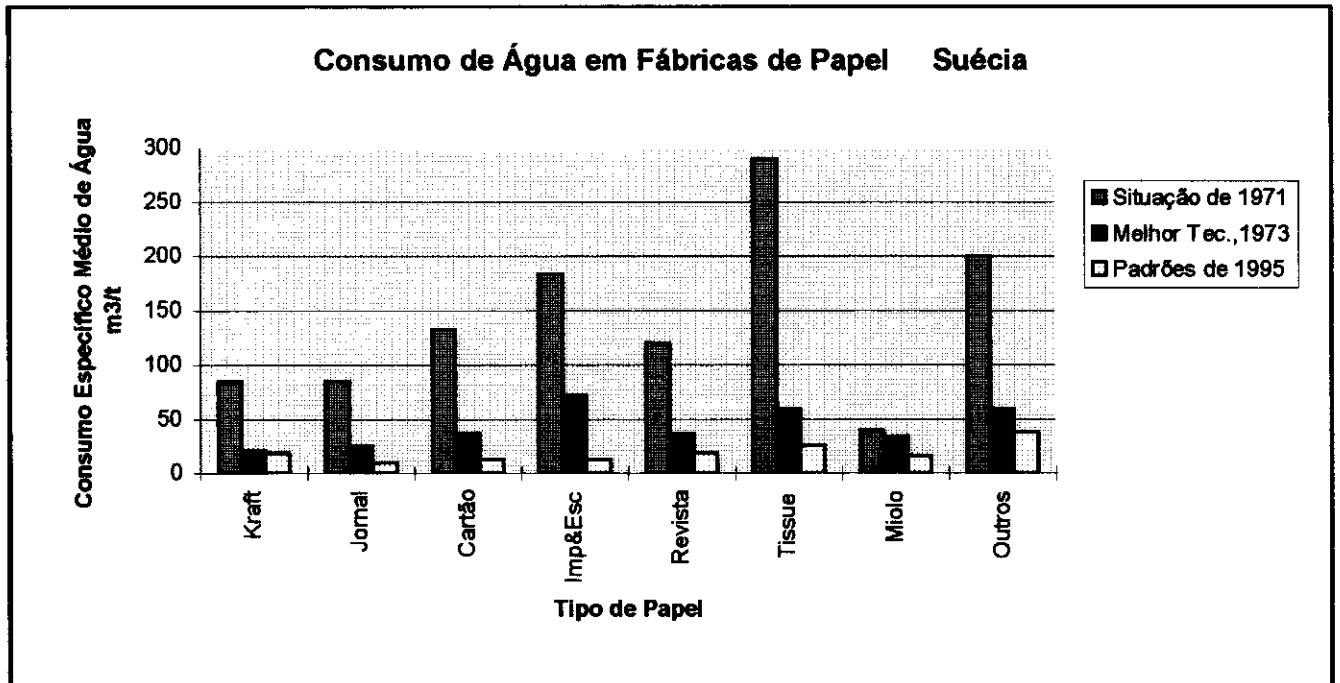
Para os principais tipos de papel, a pesquisa compara o consumo específico médio de água realmente verificado nas indústrias em 1971 e uma situação teórica assumindo a melhor tecnologia disponível em 1973, isto é, os valores que poderiam ser alcançados através da aplicação geral dos





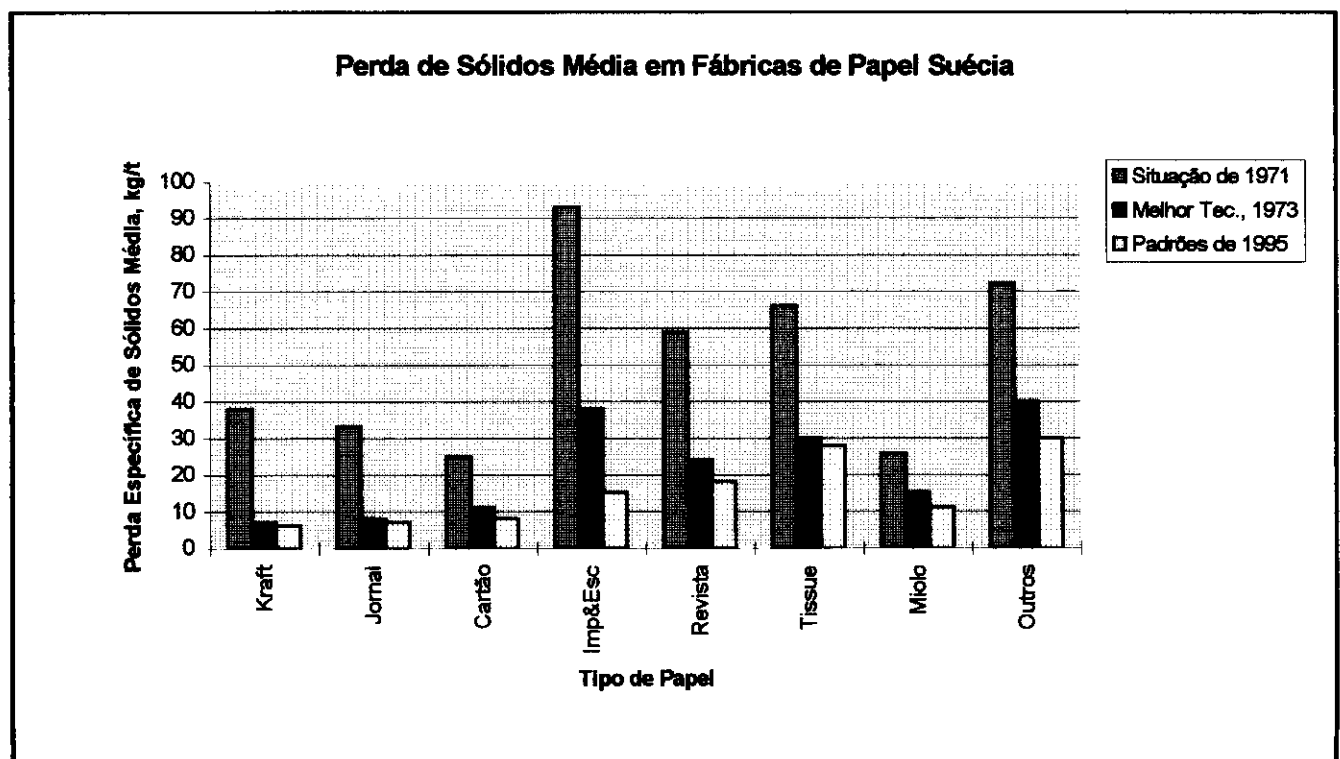
melhores processos e equipamentos existentes naquele momento. Este mesmo estudo pondera que a condição teórica de utilização da melhor tecnologia, no entanto, deve ser considerada como base para novos projetos mas não genericamente como objetivo para as indústrias existentes que poderiam ter seus processos inviabilizados ou torna-los economicamente impraticáveis uma vez que máquinas antigas poderiam necessitar modificações radicais.

Mesmo assim, a análise dos dados indica que melhorias consideráveis poderiam ser alcançadas com programas de redução de lançamentos por máquinas de papel através de modificações economicamente defensáveis.



Para efeito de mostrar a evolução da tecnologia, acrescentamos à figura dados que podemos aceitar como padrões para 1995, isto é, valores para novas instalações considerando os compromissos existentes entre carga de lançamento e a eficiência de produção e qualidade do produto.

Da mesma forma, a perda específica média de sólidos secos foi levantada e analisada considerando as mesmas premissas anteriores. Os resultados obtidos, bem como, os padrões atuais de perda de sólidos estão indicados na figura a seguir.



### **3.PROBLEMAS COM FECHAMENTO DE CIRCUITOS EM MÁQUINAS DE PAPEL**

A recirculação dos fluxos em excesso, no entanto, podem gerar problemas de ordem operacional, de manutenção e de qualidade no produto final.

O fechamento de circuitos, em geral, provocam enriquecimento da água branca com finos (fragmentos de fibras e cargas de baixa granulometria), compostos químicos, contaminantes e microorganismos, bem como, o aquecimento dos sistemas e das águas.

Os problemas operacionais decorrentes da excessiva reutilização de águas podem reduzir a eficiência de produção da máquina introduzindo problemas de andamento que podem se apresentar das seguintes formas:

- Redução da retenção no processo através da deterioração da ação dos agentes químicos de retenção
- Desaguamento retardado devido a formação de compostos coloidais com prejuízo do teor seco na saída da secção de formação
- Formação de espuma e aumento do teor de ar no sistema
- Depósitos de materiais e microorganismos (build-up) em todo o processo produtivo
- Desprendimento de partículas acumuladas causando "picking" e quebra da folha
- Aumento do desgaste dos equipamentos e tubulações devido ao aumento da concentração de cargas e contaminantes

Frequentemente ocorrem ainda problemas de qualidade do papel, dentre eles:

- Enfraquecimento do efeito de colagem
- Queda da alvura do papel e deterioração de outras propriedades ópticas e mecânicas
- Aparecimento de manchas devido a presença de ar e de contaminantes no sistema
- Contaminação do produto com substâncias incompatíveis com seu uso final

Além destes problemas, o estudo para fechamento de circuitos deve ser suficientemente abrangente, envolvendo todos os departamentos produtivos envolvidos de forma a evitar que problemas sejam transferidos de uma secção para outra.

Estes problemas, é claro, manifestam-se mais acentuadamente quanto mais crítico é o tipo de papel a produzir. Por exemplo, o LPB (Liquid Packaging Board), o LWC (Light Weight Coated Paper) em meio alcalino e papéis de baixa gramatura produzidos em altas velocidades dentre outros podem apresentar maior sensibilidade ao fechamento de circuitos.

### **4.TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS PARA FECHAMENTO DE CIRCUITOS**

Naturalmente, quando o assunto é fechamento de circuitos, é normal que se pense apenas em redução do volume dos lançamentos e, em alguns casos, a redução da quantidade de sólidos suspensos também é considerada. No entanto, alguns lançamentos de pequeno volume e baixo teor de sólidos podem ter um grande efeito poluidor quando contêm substâncias que representam alto consumo de oxigênio. A limpeza de grandes tanques de estocagem de amido, por exemplo, pode aumentar a carga biológica do efluente dificultando e encarecendo o seu tratamento.

Desta forma, é possível perceber que este assunto pode ser muito abrangente, deixando claro que o problema de fechamento de circuitos e recuperação de fibras é complexo em seus diversos aspectos e que sempre deve ser analisado de forma global com visão de causa e efeito.

Entretanto, para melhor entendimento e sistematização, dividiremos suas técnicas da seguinte forma:

### a) Procedimentos para redução de lançamentos

É comum que, quando o assunto é fechamento de circuitos e recuperação de fibras, se pense em grandes investimentos em equipamentos e sistemas de controle para implementar tal programa.

Grave erro! É possível obter significativas reduções de carga apenas com o treinamento do pessoal e o estabelecimento de normas e procedimentos como, por exemplo, os que seguem:

#### - Calibração dos sistemas de resfriamento e refrigeração

Normalmente estes sistemas são dimensionados para atender situações de pico e, portanto, a demanda de água é superior as necessidades médias. É possível ajustar a vazão de água apenas para atender as reais necessidades dos sistemas.

#### - Ajuste do rejeito da depuração centrífuga

Manter a vazão de elutrição na melhor relação entre consumo de água e eficiência de limpeza.

#### - Inspeção periódica de filtros e equipamentos

Manter a operação dos sistemas na sua melhor eficiência evitando lançamentos ocasionais como rompimento de elementos filtrantes, entupimentos, desgastes e etc.

#### - Procedimentos para limpeza de tanques e sistemas

Reutilizar as águas de limpeza e na sua impossibilidade, reduzir o impacto de seu lançamento no tratamento de efluentes, como por exemplo, a estocagem da solução de "boil-out".

#### -Ajuste da vazão de água de serviço das bombas de vácuo de anel líquido

Manter o fluxo de água dentro dos parâmetros de projeto para garantir o desempenho com o menor consumo de água

#### -Redução da carga biológica dos efluentes do processo

Utilizar um micro-talco (combinação de bentonita e agentes de retenção) para sequestrar e eliminar as impurezas do sistema principalmente no caso de papéis a base de pastas mecânica, termomecânicas e aparas. Este processo retira do sistema substâncias altamente poluidoras incorporando-as no produto final, ou seja, os contaminantes são retirados e vendidos na forma de papel.

### b) Redução do consumo de água fresca

A redução do consumo de água fresca pode ser obtida através de algumas medidas, dentre elas:

- Aquisição de equipamentos com menor demanda de água fresca como, por exemplo, chuveiros de melhor eficiência, selos mecânicos, sistemas refrigerados a ar, bombas de vácuo tipo turbina, etc.

- Substituição de água fresca por água clarificada tratada em equipamentos que não interfiram no processo como, chuveiros de telas e feltros, sistemas de elutrição e diluição, chuveiros para condução da folha, etc.

- Utilização de água de resfriamento para diluir produtos químicos e aditivos ou mesmo de água branca onde não houver interferência no processo.

- Utilização de água de resfriamento como água de selagem através de bombas "boosters"

- Recirculação de água de quente através de torres de resfriamento impedindo que água fresca seja utilizada apenas como agente de controle de temperatura. Esta é uma medida típica para fechamento do circuito de água de serviço do sistema de vácuo de máquinas de papel. Neste caso, é importante ressaltar a necessidade de um filtro adequado para retirar pequenas partículas e filamentos de feltros que eventualmente podem ser incorporados ao processo, bem como, um perfeito controle de temperatura da água para manter a eficiência das bombas de vácuo em níveis aceitáveis.

- Tratamento microbiológico de sistemas fechados de resfriamento (torres) evitando ou reduzindo a utilização de água de "make-up"

### c) Sistemas de recuperação de fibras

Há uma série de métodos e equipamentos para recuperação de fibras, alguns de tecnologia muito antiga outros mais recentes. Estes sistemas já foram apresentados e discutidos detalhadamente em outros trabalhos inclusive com a comparação das vantagens e desvantagens de cada um deles.

#### **-Sistema de água de refrigeração**

A este sistema seriam dirigidos todos os fluxos de água quente ou morna originados em sistemas ou equipamentos que não fossem passíveis de contaminação por óleo, como sistemas de ar condicionado, condensadores de vapor e etc. Esta água poderia ser utilizada como água quente para limpeza de feltros ou em outros locais necessários.

#### **-Sistema de água de resfriamento**

A este sistema seriam dirigidos todos os fluxos de água quente ou morna originados em sistemas ou equipamentos que poderiam provocar contaminação por óleo, como sistemas hidráulicos e de lubrificação. Equipando o sistema com um alarme de detecção de óleo, esta água poderia ser reutilizada em locais menos críticos do processo, onde não houvesse inconvenientes com paradas nos eventuais casos de vazamento de óleo.

### **5.TENDÊNCIAS E NOVAS TECNOLOGIAS**

Há algum tempo já vêm sendo procurada a solução de "efluente zero" mas, uma tecnologia apropriada, de emprego generalizado e que contemplaria um compromisso ambiental e econômico está longe de ser obtida e empregada. É claro, no entanto, que todos os esforços devem ser empregados na busca de uma solução ambiental adequada que perpetue a indústria sem interferir no futuro do planeta.

Na verdade, algumas instalações já estão sendo reportadas como "efluente zero" e, para papéis menos críticos como miolo e capa de segunda com material fibroso reciclado, já é possível planejar fábricas com nenhum lançamento líquido. Para isto, é necessário empregar sistemas e equipamento para tratamento da água em série utilizando os diversos processos disponíveis, como flotação, filtração e sedimentação.

No entanto, algumas novas tecnologias estão surgindo com o objetivo de reduzir os lançamentos e, em algumas vezes, com oportunidade de ganhos econômicos

Dentre estas iniciativas, estão sendo desenvolvidas e pesquisadas as seguintes tecnologias:

#### **-Processo de Evaporação (ZEDIVAP)**

Este processo vêm sendo desenvolvido em laboratório e em escala piloto pela Enso e A. Ahlstrom na Finlândia e uma unidade industrial está sendo instalada. O processo consiste da evaporação de águas de processo quentes procedentes da fábrica de papel e planta de pasta mecânica para reutilização na máquina de papel como água limpa. O efluente é concentrado e a energia utilizada na concentração é recuperada em uma planta de tratamento de lodos ou através da queima em caldeira. Este projeto ainda não permite efluente zero, mas pode ser um caminho para a eliminação dos lançamentos.

#### **-Reutilização de Caulim**

Uma planta industrial para recuperação de caulim já está sendo montada no Reino Unido que tomará a Caledonian Paper a primeira fábrica de papel a alcançar a separação efetiva do latex e do caulim utilizado na fabricação de papel revestido. O processo consiste de um tratamento químico para sedimentação do caulim e de uma separação mecânica através de um clarificador de lamela. O caulim é recuperado pelo fundo do decantador e o efluente contendo o latex é queimado em um leito fluidizado juntamente com grandes quantidades de casca. Os produtos químicos utilizados no processo de separação e purificação ainda são confidenciais.

#### **-Simuladores de processo**

As empresas, agora com poderosas ferramentas de simulação de processos, estão projetando novas instalações cada vez mais adequadas em relação a proteção ambiental. Estas ferramentas, através de seus modelos químicos e algoritmos complexos, permitem prever os diversos fluxos do processo, bem como, o comportamento químico de seus compostos em relação a sequência de etapas em que passam durante a produção. Desta forma, outros processos como ultrafiltração e osmose reversa podem ser estudados para verificar a possibilidade de eliminar compostos de baixo peso molecular como metanol, etanol, ácidos fórmico e acético, normalmente encontrados nos efluentes de fábricas de papel e de difícil separação.

É importante lembrar, no entanto, que estes equipamentos, além de recuperar fibras e finos integrantes da água branca, têm a função de gerar água clarificada de boa qualidade para posterior reaproveitamento em chuveiros, pontos de elutrição e diluição, e outros pontos de consumo.

Estes recuperadores podem ser divididos em grupos, de acordo com seu princípio operacional, conforme a tabela a seguir:

## PROCESSOS PARA RECUPERAÇÃO DE FIBRAS

TIPO DE EQUIPAMENTO	FILTRAÇÃO	FLOTAÇÃO	SEDIMENTAÇÃO
TIPOS DE EQUIPAMENTOS	Filtro de discos Filtro de tambor Peneira estática Filtro de membrana	Flotador circular Flotador retangular	Decantador cilíndrico Decantador cônico
CARACTERÍSTICAS			
-dimensões	Compactos	Compactos	Grandes
-agentes flocladores químicos	Desnecessário	Necessário	Necessário
-sensibilidade a variações do processo	Baixa	Alta	Alta
-consistência da fibra recuperada	Alta	Baixa	Baixa
-desempenho com massa altamente refinada (80-90 SR)	Baixo	Bom	Bom

Por último, podemos ainda recuperar fibras e evitar lançamentos de grande quantidade de água e sólidos, através de sistemas eficientes de depuração centrífuga e depuração com peneiras pressurizadas. A utilização de vários estágios em cascata, assegura mínima perda de fibras com bom efeito de limpeza da massa e retirada dos contaminantes.

### d) Reutilização de águas de processo

Para reaproveitamento de águas de processo, isto é, água branca e água clarificada, é importante que esta água tenha a qualidade adequada ao dispositivo onde se deseja empregá-la. No caso de utilizar-se água clarificada para alimentação de chuveiros, é imprescindível verificar a especificação dos bicos para evitar entupimentos. Mesmo assim, é recomendável que se instale um filtro de água branca (espiral rígido ou peneira) para garantir a qualidade da água em para casos de ruptura de telas ou momentos de mal desempenho do sistema de recuperação de fibras.

Dependendo do processo, a água branca ou a água clarificada, deve ser estocada em volume suficiente para evitar que esta seja descartada durante a operação normal e em momentos de quebras prolongadas da folha, seja necessário empregar grandes quantidades de água fresca para diluição dos refugos gerados. Da mesma forma, e operando de forma equilibrada com a estocagem de água branca, o sistema de refugo de uma máquina de papel deve contemplar um volume suficiente de estocagem de refugos para evitar descartar esta matéria-prima rica em fibras nos momentos de mal andamento.

Mesmo após todos os esforços para a máxima reutilização da água branca e principalmente no caso de fábricas integradas, onde a máquina de papel recebe a matéria-prima fibrosa na forma de uma suspensão, é usual encontrar-se um grande volume de água branca não reaproveitável no processo. Este excesso, em alguns casos, ainda pode ser utilizado no processo de lavagem na fábrica de celulose. Tal procedimento, no entanto, deve ser estudado cuidadosamente para que não provoque deterioração da qualidade da celulose uma vez que a água contém produtos químicos (sulfato de alumínio, cola de breu, colóides, etc) que podem interferir no processo de produção.

### e) Reutilização de águas de resfriamento e refrigeração

Águas de resfriamento e refrigeração também podem ser utilizadas como substituto da água fresca. É importante, no entanto que alguns cuidados sejam tomados. O ideal é separar os fluxos em dois sistemas: