

Tratamento físico-químico para efluente de CTMP

Mariana de Bittencourt Grötzner^{1,2}, Luiz Henrique Schroeder¹, Dayane Moreira Braga¹, Sergio Henrique Saavedra Martinelli³, Olavi Pikka², Claudia Regina Xavier¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR - Rua Deputado Heitor de Alencar Furtado, 4900, CEP 81280-340 – Curitiba-PR

² Andritz Brasil Ltda – Avenida Vicente Machado, 589, CEP 80420-010 – Curitiba-PR

³ Klabin S/A – Fazenda Monte Alegre, s/nº, CEP 84275-000 – Telêmaco Borba-PR

RESUMO

O efluente gerado em indústria do setor de celulose e papel é formado por compostos orgânicos originados da degradação das moléculas de lignina, um dos constituintes básicos da madeira. Em geral, os poluentes podem ser avaliados através de análises de turbidez, sólidos, cor, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), teor de compostos lignínicos e compostos fenólicos totais (CFT). A concentração de cada contaminante varia de acordo com o processo de polpação utilizado para produção de celulose, matéria-prima e quantidade de água empregada. O processo de polpação conhecido como CTMP ou quimiotermomecânico produz polpa de alto rendimento e tem baixa geração de efluente. Sendo assim, este tipo de efluente tem maior concentração de contaminantes, quando comparado a efluentes de processos de polpação químicos. O efluente de CTMP é constituído por extrativos da madeira, acumulados em uma primeira etapa do processo de polpação referente à lavagem dos cavacos e adquire também característica de toxicidade. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de um tratamento físico-químico por coagulação-sedimentação para efluente de planta de CTMP. A eficiência do método foi avaliada para diferentes condições de pH, concentração de coagulante e tempos de sedimentação. Foram verificadas taxas de remoção dos parâmetros principais que caracterizam os poluentes presentes no efluente. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio e, para a melhor condição em termos de remoção de contaminantes, foi testado um floculante do tipo catiônico de alta massa molecular. As melhores condições do tratamento foram pH 3,0, concentração de coagulante de 750 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. Com a utilização do floculante, remoções acima de 90% foram obtidas para turbidez, sólidos suspensos voláteis e totais, enquanto que para cor, compostos lignínicos e fenólicos totais foram observadas remoções em torno de 40-50%. Já para a DQO total e solúvel, a eficiência de remoção ficou na faixa de 20 a 30%.

Palavras-chave: *tratamento, efluente, físico-químico, coagulação-sedimentação, CTMP*

1. INTRODUÇÃO

A composição básica da madeira é orgânica, sendo constituída por três principais elementos químicos: carbono, oxigênio e hidrogênio. Alguns elementos inorgânicos como sódio, potássio, cálcio e magnésio também podem ser encontrados, em menor quantidade. De uma forma geral, a estrutura da madeira é composta por macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina. Observa-se também, em menores teores, a presença de substâncias de baixa massa molecular, como extrativos¹. Sendo assim, os processos de polpação têm como premissa separar as fibras da madeira e torná-las úteis para fabricação do papel.

O processo de CTMP ou quimiotermomecânico, termo do inglês Chemio-Thermal-Mechanical Pulping, é de alto rendimento e de baixa geração de efluente. De uma forma geral, o mesmo tem como base a lavagem dos cavacos com água quente, vaporização dos mesmos para remoção de ar e pré-impregnação dos cavacos com químicos, sendo seguida por processos de cozimento brando e refinação. Os químicos são utilizados para reagir com a lignina, porém não objetivam solubilizá-la. Há interesse neste tipo de processo de polpação para produção de papel de embalagem para alimentação, papel *tissue*, *fluff* e até mesmo para papel de imprimir e escrever².

O efluente da indústria de celulose e papel, em geral, tem como característica uma coloração marrom devido à presença de compostos derivados da degradação da lignina. A estrutura da lignina possui uma estrutura aromática heterogênea formada por ligações químicas que não podem ser degradadas naturalmente. Tal efluente contém poluentes como cor, DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), SST (sólidos suspensos totais) e toxicidade³⁻⁵. A característica predominante do efluente depende principalmente do tipo de processo de polpação utilizado e também da matéria-prima. Segundo [6], a DQO típica de efluente de CTMP é 6000-9000 mg/L, já a DBO₅ típica fica em torno de 3000-4000 mg/L e SS (sólidos suspensos), 500 mg/L. Além disso, este possui toxicidade oriunda dos extrativos liberados dos cavacos durante a polpação⁷.

Diferentes métodos são capazes de remover contaminantes de efluente de fábrica de celulose e papel. No entanto, poucos são instalados nas fábricas, principalmente tratamentos terciários e avançados. O processo de sedimentação é o tratamento primário mais frequentemente utilizado para remoção de sólidos suspensos. Também tratamentos secundários, como o biológico, são implantados em unidades fabris⁷⁻⁹. Tratamento físico-químico como coagulação-floculação-sedimentação vem sendo estudado para remoção de DQO, DBO₅ e cor¹⁰.

Este trabalho teve como objetivo avaliar tratamento de efluente de polpação de CTMP com processo físico-químico de coagulação-sedimentação com sulfato de alumínio Al₂(SO₄)₃. Foram avaliadas as remoções de sólidos suspensos totais e voláteis, turbidez, cor, DQO solúvel e total, DBO₅, compostos lignínicos e fenólicos totais. Diferentes tempos de sedimentação foram testados, assim como o efeito da utilização de um floculante catiônico típico de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel.

2. METODOLOGIA

2.1 Coleta e armazenamento das amostras

O processo produtivo da CTMP foi identificado em uma indústria de celulose e papel, assim como os principais pontos de geração de efluentes. Foram estabelecidos dois pontos para coleta, que correspondiam aos pontos de maior geração. Uma proporção mássica de 1:4,5 foi determinada para mistura das amostras coletadas nos diferentes pontos, com base em balanço de massa. O efluente obtido com base nesta composição mássica foi denominado de efluente de entrada.

As amostras coletadas foram armazenadas em recipientes plásticos e preservadas a 4°C, na ausência de luz.

2.2 Análises físico-químicas

O efluente de entrada, obtido pela composição mássica definida no item 2.1, foi caracterizado quanto a: pH, sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), turbidez, cor, DQO solúvel e total, DBO₅, compostos lignínicos fenólicos totais (CFT). A determinação de todos os parâmetros foi realizada segundo [11] e [12] e as análises foram feitas em duplicata. Em seguida, o efluente de entrada foi enviado para ensaio de coagulação-sedimentação em Jar Test a fim de avaliar a eficiência de remoção de todos os parâmetros anteriormente citados, frente a variações no pH (3,0 e 4,0), concentração do coagulante sulfato de alumínio (500 e 750 ppm) e tempos de sedimentação (30 e 60 minutos). O efluente tratado denominado

de efluente de saída do tratamento físico-químico foi submetido às mesmas análises que o efluente de entrada.

Com exceção das análises de turbidez, SST, SSV e DQO total, todas as análises foram realizadas para amostra filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 µm.

Para os parâmetros analisados para efluentes de entrada e saída do tratamento físico-químico foram calculadas as taxas de remoção conforme a equação 1.

$$\text{Taxa de remoção} = \frac{P_{ini} - P_{fin}}{P_{ini}} \cdot 100 \quad (1)$$

em que:

P_{ini} – valor inicial do parâmetro medido para o efluente de entrada

P_{fin} – valor do parâmetro medido para o efluente de saída (tratado)

2.3 Tratamento físico-químico

Foram feitos ensaios de Jar Test com a finalidade de verificar a tratabilidade do efluente de CTMP pelo processo de coagulação-sedimentação. Adaptando a metodologia utilizada em [20] para escolha dos melhores parâmetro de pH, concentração de coagulante e tipo de coagulante para tratamento físico-químico, optou-se por trabalhar de acordo com o esquema apresentado na Figura 1.

Para cada condição testada no ensaio de Jar Test foi utilizado 1 L de efluente. Soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) foram usadas para ajuste de pH e o efluente foi agitado a 120 rpm por 1 minuto com posterior agitação lenta, a 20 rpm por 15 minutos. Ao terminar a agitação lenta, coletou-se efluente tratado após tempos de sedimentação de 30 e 60 minutos^{10,13,14}.

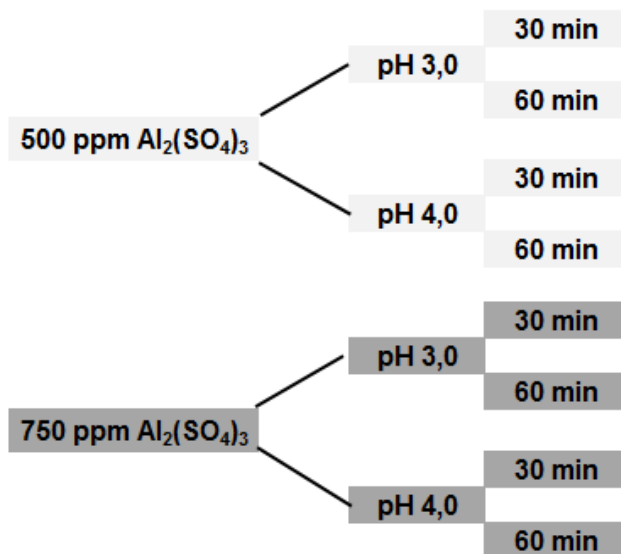


Figura 1 – Esquema do tratamento físico-químico realizado em Jar Test

Para a melhor condição verificada com o esquema apresentado na Figura 1 foi realizado um tratamento com a utilização de um agente floculante catiônico de alta massa molecular. A quantidade de floculante utilizada foi de 5 mg/L¹⁵.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 a seguir apresenta as características referentes ao efluente de CTMP obtido da composição mássica descrita em 2.1, isto é, efluente de entrada utilizados nos ensaios de Jar Test.

Tabela 1 – Características físico-químicas do efluente de CTMP

Parâmetros	Efluente de entrada
SST (mg/L)	1110 ± 64
SSV (mg/L)	935 ± 57
Turbidez (NTU)	855 ± 171
Cor UV ₄₄₀	6,95 ± 1,13
DQO solúvel (mg/L)	8567 ± 82
DQO total (mg/L)	11462 ± 285
DBO ₅ (mg/L)	7674 ± 967
Compostos Lignínicos UV ₂₈₀	49 ± 11
Compostos Fenólicos Totais UV ₂₁₅ (mg/L)	1286 ± 23
pH	5,80 ± 0,02

Nos dados mostrados na Tabela 1, observa-se que o efluente em estudo possui uma alta carga de poluentes orgânicos e uma biodegradabilidade de 0,85. Entretanto, o tratamento físico-químico justifica-se devido à conhecida toxicidade deste tipo de efluente, conforme reportado na literatura^{2,6,16}. Além disto, observa-se que aproximadamente 85% dos sólidos presentes são voláteis, isto é, possuem característica orgânica.

3.1 Remoção de sólidos (SST e SSV) e turbidez

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as remoções de turbidez e sólidos SST, respectivamente. Nelas é possível notar que as remoções de turbidez e sólidos SST atingiram valores de eficiência de 81%. Para remoção de SSV foi observado o valor máximo de 90%. A melhor eficiência de remoção foi obtida com a condição de pH 3,0, concentração de sulfato de alumínio de 750 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos.

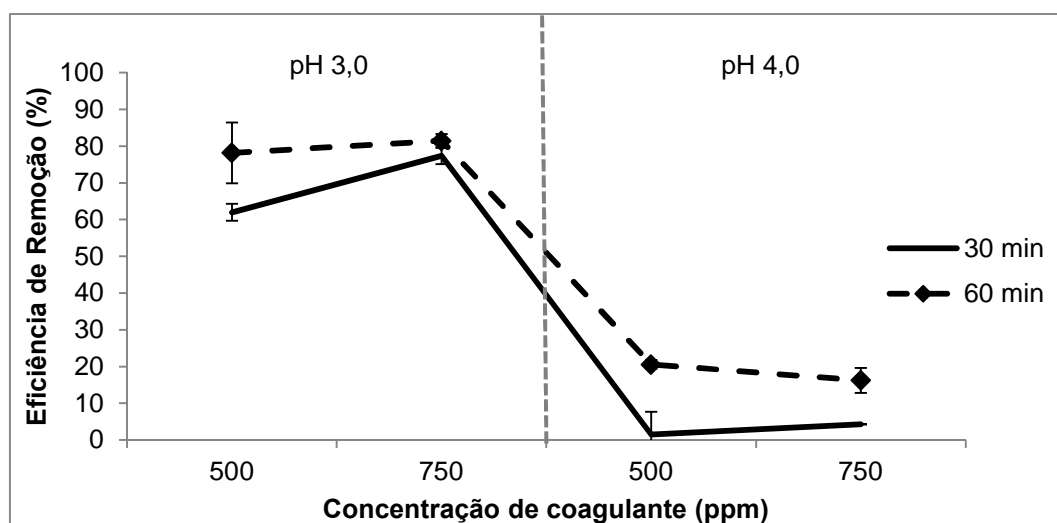


Figura 2 – Remoção de Turbidez

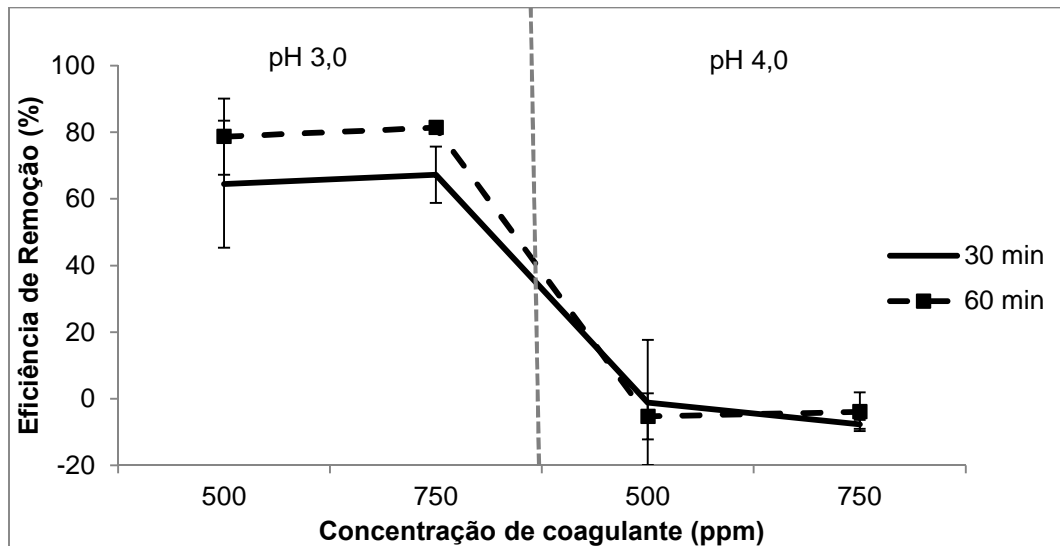


Figura 3 – Remoção de Sólidos SST

Ainda com base nas Figuras 2 e 3, verifica-se uma diferença de até 75% de remoção de turbidez para os pH 3,0 e 4,0, mostrando-se o maior pH como a condição mais desfavorável.

Para os resultados de remoção de sólidos, observa-se um aumento no teor de sólidos SST e SSV para pH 4,0. Com base em observação visual, percebeu-se que, após calcinação, as amostras de saída da condição de pH 4,0 apresentam um residual maior em relação a amostra do efluente de entrada do tratamento.

3.2 Remoção de DQO

As Figuras 4 e 5 demonstram as eficiências de remoção da DQO total e solúvel do efluente de CTMP. Nelas pode-se constatar que a melhor remoção de DQO total foi de 27% e de DQO solúvel, 21%. A melhor condição para a remoção de DQO total e solúvel pode ser verificada nas Figuras 4 e 5.

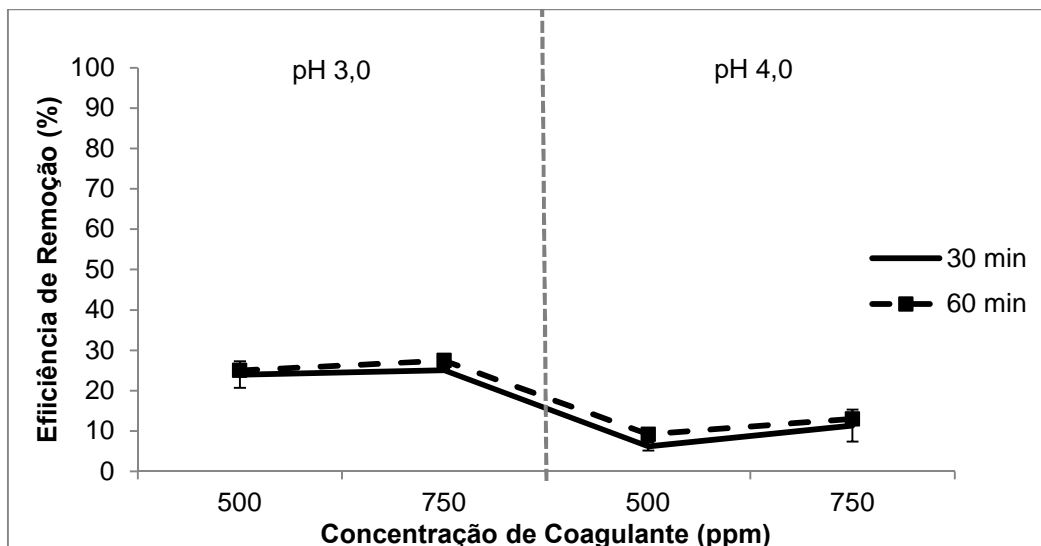


Figura 4 – Remoção de DQO total

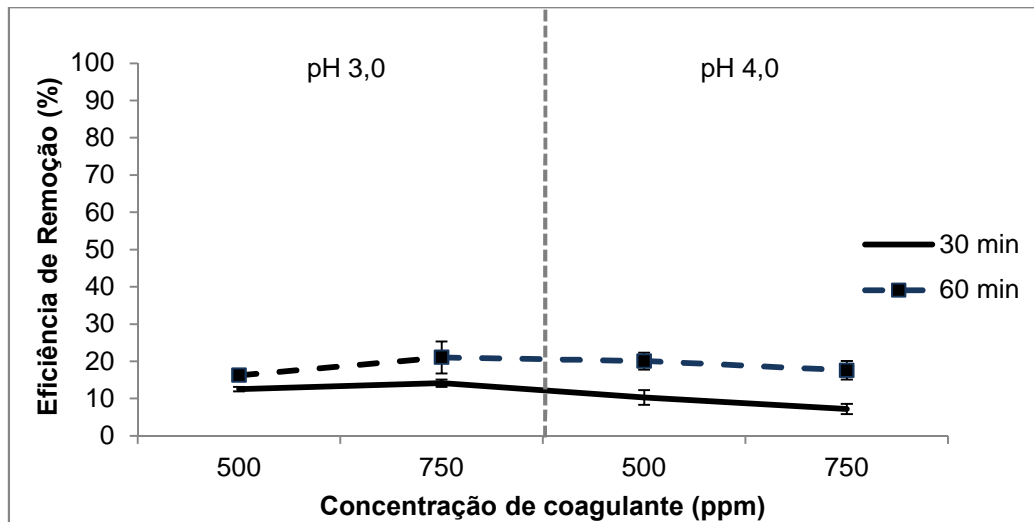


Figura 5 – Remoção de DQO solúvel

A condição de pH 3,0 e concentração de coagulante de 750 ppm apresentou melhor remoção de DQO total e solúvel. Segundo os desvios padrão calculados, nota-se na Figura 4 que não há diferença significativa entre os tempos de sedimentação de 30 e 60 minutos. Entretanto para remoção de DQO solúvel, o tempo de 60 minutos mostrou-se mais eficiente, conforme indicado na Figura 5.

O fato da remoção da DQO solúvel ser 6% menor em relação a total, para a melhor condição, deve-se a presença de sólidos, uma vez que a DQO total é analisada para amostra não filtrada. Além disto, é possível notar na Figura 4 uma diferença de 20% na eficiência de remoção de DQO total quando comparados os pH 3,0 e 4,0.

3.3 Remoção de cor

A eficiência de remoção de cor está demonstrada na Figura 6. Nesta, está indicado que a melhor eficiência de remoção de cor foi de 48%, também para pH 3,0 e concentração de coagulante de 750 ppm. Com base nos desvios padrão calculados, verifica-se que não há diferença significativa entre os tempos de sedimentação de 30 e 60 minutos.

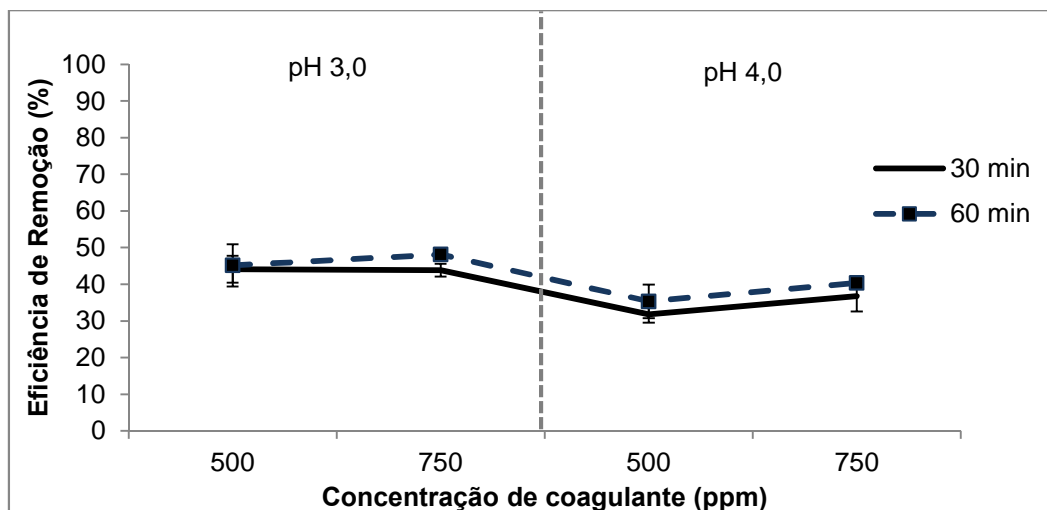


Figura 6 – Remoção de cor

A eficiência de remoção de aproximadamente 50% demonstra satisfatória eficiência de tratamento físico-químico para remoção de cor.

Com base nos resultados obtidos de eficiência de remoção dos diferentes parâmetros, pH 3,0, concentração de coagulante de 750 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos é a condição ótima para o tratamento físico-químico do efluente de CTMP em estudo. Nestas condições, verificou-se remoções de 42% e 46% para compostos lignínicos e CFT, respectivamente. Também houve remoção de DBO₅, a qual se mostrou abaixo de 20% para todas as condições testadas.

A fim de verificar o efeito da utilização de um floculante no tratamento de efluente de CTMP, foi utilizado um polímero catiônico de alta massa molecular, típico de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel. Foi possível verificar o efeito positivo do teste, conforme apresentado na Tabela 2. Nesta tabela está demonstrada uma comparação na eficiência de remoção (ER) de parâmetros para pH 3,0, concentração 750 ppm e tempo de sedimentação de 60 min quando foi utilizado floculante catiônico de alta massa molecular.

Tabela 2 – Incremento na eficiência de remoção por adição de floculante

Parâmetro	ER (%) – sem adição de floculante	ER (%) – com adição de floculante
SST mg/L	81	93
SSV mg/L	90	95
Turbidez NTU	81	97
Cor UV ₄₄₀	48	58
DQO solúvel mg/L	21	23
DQO total mg/L	27	32
Compostos Lignínicos UV ₂₈₀	42	41
Compostos Fenólicos Totais UV ₂₁₅ mg/L	46	46

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se observar que houve uma melhora significativa na remoção de sólidos SST e SSV e turbidez com a utilização do floculante. Isto indica o efeito positivo do floculante na remoção de sólidos presentes e justifica sua aplicação no tratamento em estudo. Notou-se também incremento de 10% na remoção de cor e de 5% na remoção de DQO total de efluente de CTMP tratado por coagulação-sedimentação.

4. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que as condições ótimas do tratamento físico-químico proposto para efluente de CTMP foram: pH 3,0, concentração de coagulante sulfato de alumínio de 750 ppm e tempo de sedimentação de 60 minutos. Além disso, a adição de um floculante, polímero catiônico de alta massa molar, tipicamente utilizado em estação de tratamento de efluentes de indústria de celulose e papel, incrementou as eficiências de remoção dos parâmetros estudados.

REFERÊNCIAS

1. Sixta, H. "Handbook of Pulp". Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2006.
2. Vena, P.F. "Thermomechanical Pulping (TMP), Chemithermomechanical Pulping (CTMP) and Biothermomechanical Pulping (BTMP) of Bugweed (*Solanum mauritianum*) and *Pinus patula*". Dissertação de mestrado, Universidade de Stellenbosch, Stellenbosch, África do Sul, 2005.

Proceedings of the ABTCP 2013

The 46th ABTCP International Pulp and Paper Congress, October, 8-10. 2013, Sao Paulo Brazil © 2013
ABTCP

3. Ko, C. H., Hsieh, P.H., Chang, M.W., Chern, J.M., Chiang, S.M., Tzeng, C.J. "Kinetics of pulp mill effluent treatment by ozone-based processes". *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 875-881, 2009.
4. Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C., Chomsurn, C. "Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents". *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1-2, p. 250-257, 2007.
5. Liu, B., Gao, B., Xu, X., Hong, W., Su, Y., Yue, Q. "Treatment of pulp and paper wastewater by using the mimic enzyme prepared from iron-based biomimetic compound". *Desalination*, v. 278, n. 1-3, p. 36-41, 2011.
6. Pokhrel, D., Viraraghavan, T. "Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review". *Science of The Total Environment*, v. 333, n. 1-3, p. 37-58, 2004.
7. Liu, H.W., Lo, S.N., Lavallée, H.C. "Mechanisms of removing resin and fatty acids in CTMP effluent during aerobic biological treatment". *Tappi Journal*, v.79, n.5, p.145-154, 1996.
8. Springer, A. M. "Industrial Environmental Control Pulp and Paper Industry". Second. Atlanta, USA: Tappi Press, 1993.
9. Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. "The treatment of pulp and paper mill effluent: a review". *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 275-286, 2001.
10. Buzzini, A. P., Patrizzi, L.J., Montheo, A.J., Pires, E.C. "Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor". *Journal of Environmental Management*, v. 85, n. 4, p. 847-857, 2007.
11. APHA-AWWA-WPCF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater: 20th Edition*, American Public Health/American Water Works 1998.
12. Ceçen, F. "The use of UV-VIS measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents". 7th International Water Association Symposium on Forest Industry Wastewaters. Seattle- Washington, USA, 2003.
13. Meyer, S.A.S. "Aproveitamento de água residuária tratada e lodo físico-químico da produção de painéis de MDF para fins de reuso". Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2012.
14. Abdessamed, D., Nezzal, G. "Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse". *Desalination*, v. 152, n. 1-3, p. 367-373, 2003.
15. Wong, S.S., Teng, T.T., Ahmad, A.L., Zuhairi, A., Najafpour, G. "Treatment of pulp ad paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation". *Journal of Hazardous Materials*, B 135, p. 378-388, 2006.
16. Habets, L.H.A. and Vegt, A.L. "Anaerobic treatment of bleached TMP and CTMP effluent in the BIOPAQ UASB system". *Water Science Technology*, v.24, n. 3-4, p. 331-345, 1991

UTILIZAÇÃO DE REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA PREDIÇÃO DA QUALIDADE DO EFLUENTE TRATADO DE UMA FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT

Caux, L. S.^{1,2}, Dias, F. V.^{1,2}, Machado, G. F. M.^{1,2}, Sá, E. R.², Oliveira, V. C.², Dalvi, L. C.¹

¹ Celulose Nipo-Brasileira S.A., Brasil

² Universidade Presidente Antônio Carlos – UNIPAC, Brasil

RESUMO

Assim como o consumo específico de água a elevação das concentrações de DQO nos efluentes tratados, aliado à questão da cobrança pelo uso da água se torna um dos grandes desafios para os produtores de celulose. Desta forma, ferramentas que possibilitem a predição da qualidade do efluente final são muito importantes para nortear a operação dos sistemas de tratamento de efluentes. Muitos modelos estatísticos de previsão são utilizados na otimização de processos, contudo as redes neurais artificiais (RNA) surgem como alternativa ao procedimento estatístico em processos de elevada complexidade. As RNAs têm sido utilizadas com sucesso na modelagem de diversos sistemas incluindo o tratamento biológico de efluentes. Neste trabalho foi demonstrada a modelagem de variáveis do sistema de tratamento de efluentes a partir de uma série histórica de dados. Os resultados apresentaram excelente desempenho com possibilidade de predição de variáveis como DQO, SST e temperatura do efluente final com 20 horas de antecedência. A relação da qualidade do efluente com o processo de obtenção de celulose foi obtida com a utilização do ritmo de produção como variável de entrada fazendo assim uma conexão direta com a produção de celulose. Em linhas gerais os resultados foram centrados no fato de que previsão da qualidade dos efluentes tratados é possível e essencial para a garantia do atendimento à legislação ambiental.

Keywords: Tratamento de efluentes, Indústria de celulose, Redes Neurais.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação ambiental tem sido objeto de discussão tanto no contexto industrial quanto urbano. Como todas as formas de vida dependem da água para sobreviver o impacto da atividade humana sobre as comunidades ribeirinhas tem forçado a administração pública e privada a desenvolver alternativas para que a potabilidade da água seja mantida. O descarte de efluentes com elevada concentração de matéria orgânica em corpo hídrico leva a consequências como a mortandade de peixes e desaparecimento de microrganismos aquáticos, tornando o corpo receptor inviável para consumo humano (SALVIANO, 2002) além de elevar o custo do tratamento da água em função da necessidade de inserção de processos específicos.

A CENIBRA é uma fábrica de celulose Kraft branqueada de Eucalipto com capacidade de 1.200.000 toneladas de celulose ao ano. Está localizada no estado de Minas Gerais, na Bacia Hidrográfica do Rio Doce (BHRD), considerada a terceira maior do estado com cerca de 83.400 km² abrangendo 228 municípios entre Minas Gerais e o estado do Espírito Santo. A BHRD representa aproximadamente 15% do PIB de Minas Gerais tendo como principais atividades econômicas a agricultura (pecuária de leite e corte, café, cana de açúcar e hortifrutigranjeiros), mineração (ferro, bauxita, manganês, ouro, pedras preciosas e rochas calcárias) e indústria (siderurgia, metalurgia, química, alimentícia, álcool, têxtil e papel e celulose). Devido à importância desta bacia é importante que a qualidade da água superficial seja preservada.

Os efluentes gerados no processo de fabricação de celulose apresentam intensa coloração e elevada concentração de matéria orgânica. De acordo com a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008, o efluente de fabricação de celulose somente poderá ser lançado em corpos hídricos após tratamento com média anual inferior a 15 Kg.tsa⁻¹ de DQO, forçando as empresas a um acompanhamento rigoroso e constante de suas emissões.

O branqueamento da celulose é em geral a maior fonte de efluentes na fábrica. O material dissolvido nos efluentes consiste de várias classes de compostos orgânicos que podem ser divididos quanto à sua massa molar. O material orgânico de alta massa molar (AMM>1000 DA) é composto basicamente por fragmentos da lignina oxidada, com elevado teor de estruturas

olefínicas e grupos carboxílicos (SOARES, 1998), oligossacarídeos ou polissacarídeos decorrentes principalmente das hemiceluloses. Estes compostos são responsáveis por grande parte da DQO, AOX e cor dos efluentes. O material orgânico de baixa massa molar ($BMM < 1000$ DA) pode ser classificado em três grupos: ácidos, compostos fenólicos e compostos neutros. Os compostos fenólicos e alguns dos ácidos são produtos de degradação e fragmentos oxidados da lignina (DAHLMAN e MÖRCK, 1993). Outros compostos como resinas e ácidos graxos, terpenos e esteróis são resíduos de extrativos carreados para o branqueamento junto com a polpa (RODRIGUES, 2011). Muitos desses compostos, especialmente os organoclorados, são de difícil biodegradação, e podem causar toxicidade aguda ou crônica, eutrofização e conseqüentes modificações nas comunidades de plantas e animais.

Por ser versátil, apresentar elevado poder de remoção da matéria orgânica, incluindo alguns compostos fenólicos, e um baixo índice de sólidos o processo biológico por lodo ativado é um dos tratamentos mais indicados para efluentes das indústrias de celulose. Neste processo os microorganismos são responsáveis pela estabilização da matéria orgânica e possuem uma demanda nutricional para suas atividades metabólicas. No efluente doméstico tal condição é usualmente satisfeita, enquanto no descarte industrial pode haver deficiência de um determinado nutriente, reduzindo a eficiência da estação (VON SPERLING, 1997). Em geral, os efluentes da indústria de celulose são deficitários em nitrogênio e fósforo e para que o tratamento remova o máximo de carbono orgânico é necessário que os nutrientes estejam presentes em concentrações acima da mínima requerida pelos microorganismos. Para se obter a boa estabilização e boa floculação bacteriana, a relação $DBO_5:N:P$ deve se situar entre 100:5:1 e 100:3,5:0,7, dependendo das condições de operação, sendo a primeira relação normalmente utilizada para processos convencionais e a segunda para processos com aeração prolongada.

O monitoramento do efluente na alimentação da estação de tratamento e do efluente final representa uma estratégia operacional importante. Alternativas para o acompanhamento da qualidade dos efluentes de forma automatizada têm sido apresentadas na literatura (CAUX, et al., 2011), contudo, alguns parâmetros como a DBO_5 e microbiologia do lodo ainda dependem da análise laboratorial. O descarte do efluente da CENIBRA após tratamento é realizado na calha central do Rio Doce, um rio Classe 2¹, desta forma a preocupação no controle destas descargas é constante. O monitoramento do efluente acontece por amostragens laboratoriais e pelo acompanhamento em instrumentos *on-line* e apesar de atender à legislação ambiental esta estratégia é reativa quanto à instabilidade inerente ao processo de produção de celulose, assim, modelos preditivos podem auxiliar na antecipação de tais ocorrências facilitando a tomada de decisão e intervenção no processo.

Muitos modelos estatísticos de previsão são utilizados na otimização de processos dentre eles as séries temporais e modelos de regressão (FREIMAN e PAMPLONA, 2005). Através de dados históricos as séries temporais reconhecem um padrão enquanto os modelos de regressão consideram que a variável a ser predita tem um relacionamento de causa e efeito com variáveis independentes. As redes neurais artificiais (RNA) surgem como alternativa ao procedimento estatístico, onde são exigidas relações lineares e não lineares complexas entre as variáveis de entrada e saída (ESQUERRE, 2003; MORAIS, 2011). As RNAs são sistemas computacionais inspirados no funcionamento dos neurônios biológicos e caracterizados pela capacidade de aprendizagem e generalização de padrões existentes em um conjunto de dados, o sistema pode ser alimentado por diversas variáveis (ESQUERRE, 2003; LUCKS, 2009). Esta técnica vem sendo muito utilizada para predições que podem servir para tomada de decisão (BORSATO, 2009).

As redes de múltiplas camadas (MLP – *Multilayer Perceptron*) têm sido utilizadas com sucesso na modelagem de sistemas de tratamento de efluentes (ESQUERRE, 2003). Por se tratar de um sistema biológico, as estações de tratamento de efluentes por lodos ativados apresentam alguns desafios para seus operadores: os efeitos dos efluentes brutos sobre a microbiologia e a previsão da qualidade dos efluentes tratados são essenciais para a garantia do atendimento à legislação ambiental. Desta forma, ferramentas que possibilitem a predição das variáveis de saída são muito importantes para nortear a operação dos sistemas de tratamento de efluentes. Como os sistemas de tratamento biológico de efluentes são de difícil modelagem fenomenológica e, uma vez que a CENIBRA possui uma extensa base de dados com informações das variáveis de entrada e saída, a modelagem via RNA representa uma

¹ De acordo com a classificação prevista na DN COPAM/CERH nº1

alternativa para otimizar e antecipar ocorrências no tratamento de efluentes. Neste sentido este trabalho pretende utilizar a modelagem por RNA para predição de características do efluente final da CENIBRA como DQO, temperatura e sólidos suspensos totais. Para tal serão utilizados dados históricos tratados estatisticamente por técnicas multivariadas.

2. MÉTODOS

O tratamento estatístico dos dados e arquitetura da RNA foi realizada no *software* Statistica® 11. Foram utilizados dados históricos disponíveis no sistema corporativo da CENIBRA. Os dados foram primeiramente avaliados e os *outliers* foram removidos considerando o critério descrito na Equação 1, onde μ é a média e σ o desvio padrão.

$$\mu - 3\sigma < X_i < \mu + 3\sigma \quad (1)$$

Após a remoção dos *outliers* as variáveis foram classificadas entre variáveis de entrada e saída. Foram utilizadas como variáveis de entrada a demanda química de oxigênio (DQO_e), temperatura (T_e), sólidos sedimentáveis (Ss_e), sólidos suspensos totais (SST_e) e vazão (Q_e) do efluente de alimentação da estação de tratamento biológico além do tempo de retenção (tr) hidráulico da estação, idade do lodo (Θ_c), oxigênio dissolvido (OD) e produção de celulose (P). Foram utilizadas também como variáveis de entrada os dados referentes ao efluente de baixa carga orgânica, DQO_{BC} , temperatura (T_{BC}), sólidos sedimentáveis (Ss_{BC}) e sólidos suspensos totais (SST_{BC}). Este efluente não passa pela estação de tratamento, contudo, é misturado ao efluente tratado antes do descarte no Rio Doce. As variáveis de saída foram DQO_f , T_f , Ss_f e SST_f do efluente após tratamento e mistura com o efluente de baixa carga (efluente final). A Figura 1 mostra a representação esquemática do sistema de tratamento de efluentes da CENIBRA.

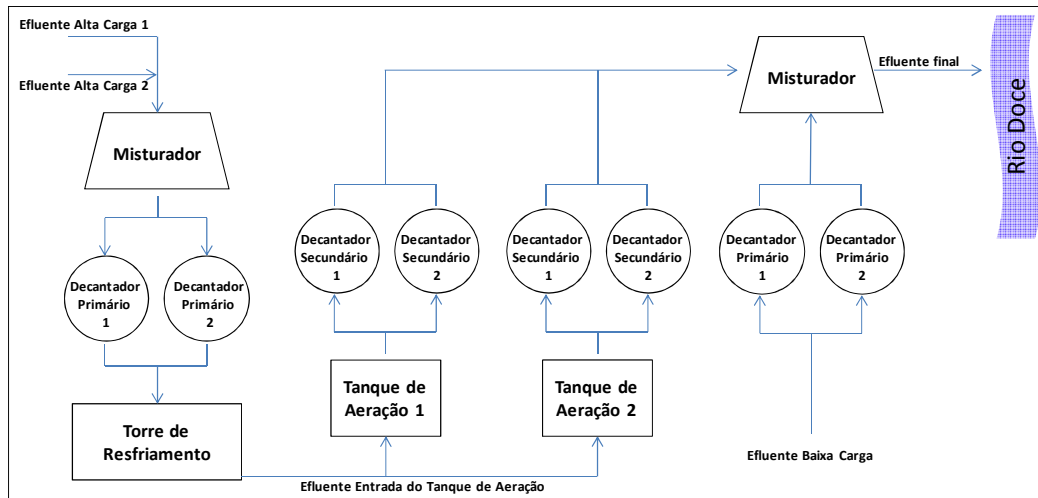


Figura 1. Representação esquemática da estação de tratamento de efluentes da CENIBRA

Antes do treinamento da RNA os dados foram avaliados estatisticamente pela análise descritiva (média, máximo, mínimo e desvio padrão), agrupamentos e componentes principais (PCA). Após a remoção dos *outliers* foi utilizado o método de Hotelling T^2 na análise de PCA para verificar a possibilidade de permanência de dados espúrios. Para a análise multivariada os dados foram previamente normalizados de acordo com a Equação 2.

$$Z_i = \frac{(X_i - \mu)}{\sigma} \quad (2)$$

A forma como a rede é estruturada depende do algoritmo de treinamento utilizado, contudo a arquitetura da rede é livre podendo ser modificada pelo projetista. O modelo de rede escolhido para treinamento foi MLP com uma camada de entrada, uma camada de neurônios ocultos e uma camada de saída e alimentação em único sentido (*feedforward*). A rede *feedforward* de

camada única é capaz de resolver problemas multivariados com múltiplas funções acopladas. A representação esquemática do modelo escolhido é apresentado na Figura 2.

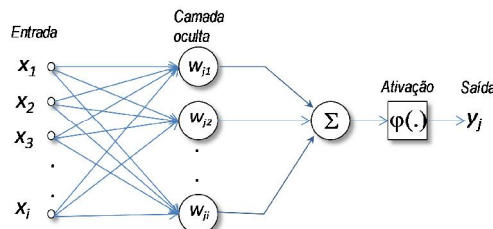


Figura 2. Modelo de rede MLP

O treinamento foi realizado no software Statistica® 11 no módulo *Automated Neural Networks* utilizando o algoritmo de treinamento *BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)*. A função de ativação foi definida pelo *software* e ajustada de acordo com desempenho durante o treinamento. As funções de ativação disponíveis no *software* estão descritas abaixo.

(3)

—

(4)

—

(5)

(6)

(7)

—

(8)

—

(9)

Foram treinadas 5000 redes com mínimo de 5 e máximo de 20 neurônios na camada oculta. Não existe uma regra específica para o número de neurônios e treinamento, contudo, uma rede com número elevado de neurônios em relação à quantidade de dados disponíveis para treinamento pode levar a perda de sua habilidade de generalização. Redes superdimensionadas tem como consequência uma boa representação apenas do conjunto de treinamento e esse comportamento é chamado *overfitting*. Após treinamento foram retidas as cinco melhores RNAs de acordo com testes de eficiência e validação. O erro da rede foi computado pela soma de quadrados, Equação 10, onde y_i e t_i são valores preditos e observados respectivamente. As redes utilizadas para validação externa foram escolhidas dentre as cinco melhores com base na análise de resíduos.

(10)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Já são conhecidas, tanto no meio acadêmico quanto no industrial, as relações de biodegradabilidade da matéria orgânica presente nos efluentes de indústrias de celulose; hipóteses de sua recalcitrância já foram comprovadas em várias situações. Assim, é plausível afirmar que existe uma dificuldade natural para a remoção da DQO através de sistemas biológicos de tratamento de efluentes. Portanto, aliado às questões de cobrança pelo uso da água, a elevação das concentrações de DQO nos efluentes tratados se torna um dos grandes desafios para os produtores de celulose. Desta forma, além do conhecimento minucioso da variabilidade do processo é necessário controle operacional eficiente para que esta elevação seja antecipada de forma rápida e simples.

O conhecimento das variáveis e sua variância no processo é muito importante para que se possa iniciar qualquer proposta de controle. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos na análise descritiva dos dados após a remoção dos *outliers* (Equação 1). Observa-se que apesar da remoção de parte dos dados a amplitude dos dados foi mantida preservando grande parte da variância necessária para o modelamento do sistema.

Tabela 1: Estatística descritiva dos dados

Variável	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
DQO_e , mg.L ⁻¹	965,8	594,0	1356,0	133,3
DQO_{BC} , mg.L ⁻¹	112,1	40,0	189,0	26,4
DQO_f , mg.L ⁻¹	218,0	104,0	361,0	48,1
Q_e (Efl. Ent.), m ³ .h ⁻¹	3389	1968	4518	483
Q_{BC} , m ³ .h ⁻¹	1758	1065	2445	242
Q_f , m ³ .h ⁻¹	5197	3647	6557	526
Ss_e , mg.L ⁻¹	18,2	1,0	63,0	15,3
Ss_{BC} , mg.L ⁻¹	10,4	2,0	26,0	5,5
Ss_f , mg.L ⁻¹	0,4	0,0	1,0	0,2
SST_e , mg.L ⁻¹	109,2	35,5	219,0	36,8
SST_{BC} , mg.L ⁻¹	268,4	37,1	575,0	107,7
SST_f , mg.L ⁻¹	46,6	10,4	87,0	14,7
T_e , °C	36,3	32,8	40,0	1,2
T_{BC} , °C	34,6	31,2	37,4	1,2
T_f , °C	36,4	32,3	39,9	1,4
tr, h	20,3	15,3	27,8	2,5
P, tsa.h ⁻¹	147,3	124,8	162,3	7,9
OD, mg.L ⁻¹	2,3	0,0	4,6	0,8
Θ_c , dias	4,7	2,9	7,2	0,9

Na análise de componentes principais (Figura 3a) ficou evidente que os dados estão agrupados de forma homogênea sem a separação de grupos específicos. A existência de tais grupos seria indício da contribuição de fatores externos como sazonalidades climáticas, induzindo ao modelamento da RNA com base em uma série temporal. A Figura 3a mostra ainda que a maior parte da informação está concentrada em uma nuvem central de dados. Os pontos mais distantes desta nuvem podem ainda ser interpretados como *outliers*. A Figura 3b confirma a hipótese da permanência de *outliers* nos dados após tratamento, contudo estes dados representam uma pequena fração dos dados e sua retirada pode comprometer a robustez do modelamento devido à redução na variância amostral (perda de informação).

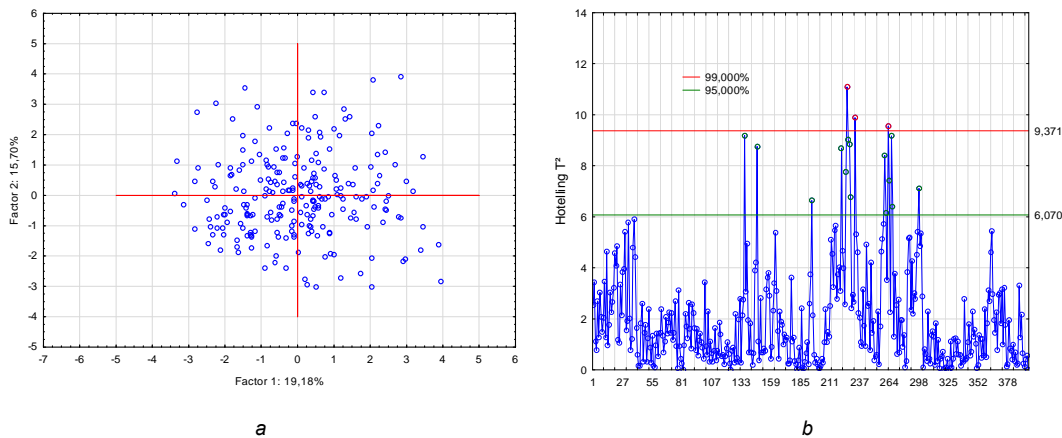


Figura 3. Análise de componentes principais (a) e método de Hotelling T² para verificação de *outliers* (b).

Considerando o número de variáveis do processo e a interação entre elas a análise de agrupamento representa uma técnica estatística importante. A análise de agrupamentos (Figura 4c) mostrou que a DQO do efluente final possui relação direta com as características do efluente de alimentação da estação de tratamento como DQO_e , Ss_e e SST_e . Uma relação mais distante pode ser observada com a DQO_{BC} , condições operacionais da planta de tratamento (OD, tr e Θ_c) e ritmo de produção da fábrica, P.

Na Figura 4d foi demonstrado os dois primeiros fatores da análise de PCA representando 34,9 % da variância total. Esta análise mostra um grande número de variáveis agrupadas no quadrante positivo do Fator 1 e Fator 2, onde se encontra a DQO_f . Em relação ao fator 2 pode-se observar que Q_{BC} , tr e OD possuem um relação inversa com a DQO de saída.

Mesmo utilizando técnicas estatísticas multivariadas a interpretação dos dados não pode ser realizada de forma direta em função do número de variáveis e da complexidade do processo de tratamento de efluentes por lodo ativado. Estes e outros fatores tornam o modelamento empírico dos reatores biológicos laboriosa e muitas vezes ineficiente. Por isso, a predição dos dados utilizando modelos em RNA constitui uma ferramenta importante. Além do bom ajuste dos dados preditos em relação aos observados esta técnica permite um novo aprendizado da rede baseado no erro de predição.

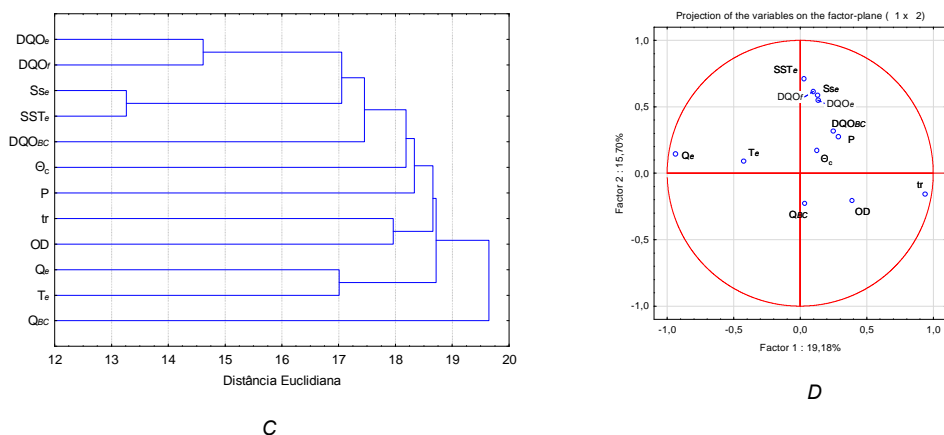


Figura 4. Análise de agrupamento (c) e PCA (d) para variáveis avaliadas.

Após análise dos dados e treinamento da rede, o melhor desempenho foi encontrado para predição da DQO_f foi obtido em uma rede composta por onze variáveis de entrada (DQO_e e Q_e , Q_{BC} , Ss_e , SST_e , T_e , OD , Θ_c , tr e P) dezanove neurônios na camada oculta (MLP 11-19-1). A função de ativação da camada oculta foi a tangente hiperbólica e da camada de saída a função exponencial. A Figura 5e mostra a relação entre os dados preditos e observados no treinamento da rede que apresentou coeficiente de correlação de 0,8343. Na Figura 5f (validação externa) pode-se observar que o modelo proposto é eficiente para a predição dos valores de DQO_f . Considerando as variáveis de entrada e o tempo de retenção hidráulico da estação o modelo possibilita a predição da DQO_f com aproximadamente 20 horas de antecedência, oferecendo assim maior tempo para análise e intervenção no processo.

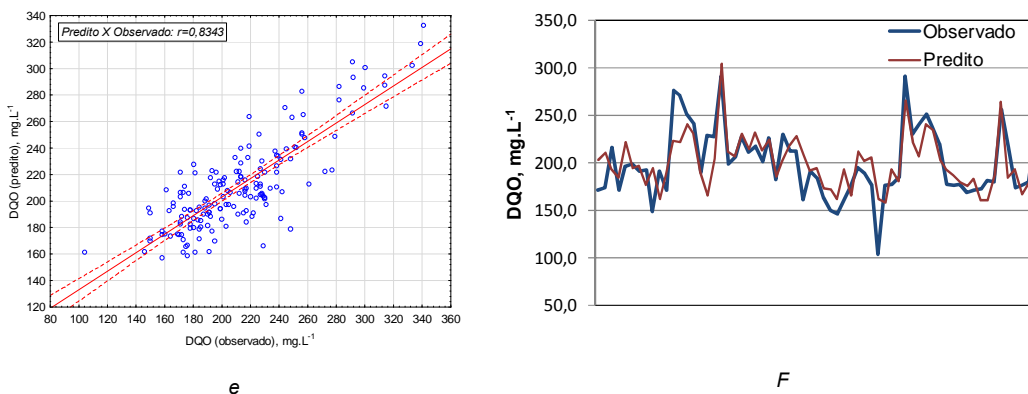


Figura 5. Predição dos dados de DQO de saída do efluente pela rede MLP 11-19-1

A Figura 6g mostra a relação entre os valores preditos e observados no treinamento da rede para predição da temperatura do efluente final (T_f) que apresentou coeficiente de correlação de 0,70. O modelo proposto é composto por seis variáveis de entrada (Q_e , Q_{BC} , T_e , T_{BC} , tr e P), oito neurônios na camada oculta (MLP 6-8-1). A função de ativação da camada oculta foi a tangente hiperbólica e da camada de saída a função exponencial. A tendência apresentada na

Figura 6h (validação externa) mostra que o modelo foi eficiente na previsão da mudança no perfil de temperatura do efluente, demonstrando a grande capacidade das RNAs na predição de dados mesmo àqueles que podem sofrer grandes interferências de agentes externos.

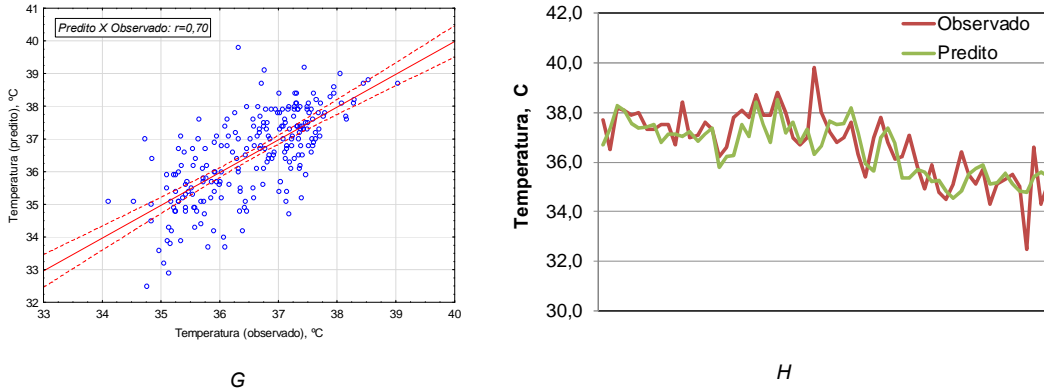


Figura 6. Predição dos dados de temperatura de saída do efluente pela rede MLP 6-8-1.

O modelo proposto para a predição dos sólidos suspensos totais no efluente final (SST_f) também apresentou bom desempenho conforme pode ser observado na Figura 7j. A Figura 7i mostra a relação entre os dados preditos e observados durante o treinamento da rede. O modelo proposto é composto por quatorze variáveis de entrada, onze neurônios na camada oculta (MLP 14-11-1). A função de ativação da camada oculta foi à logística e da camada de saída à função exponencial.

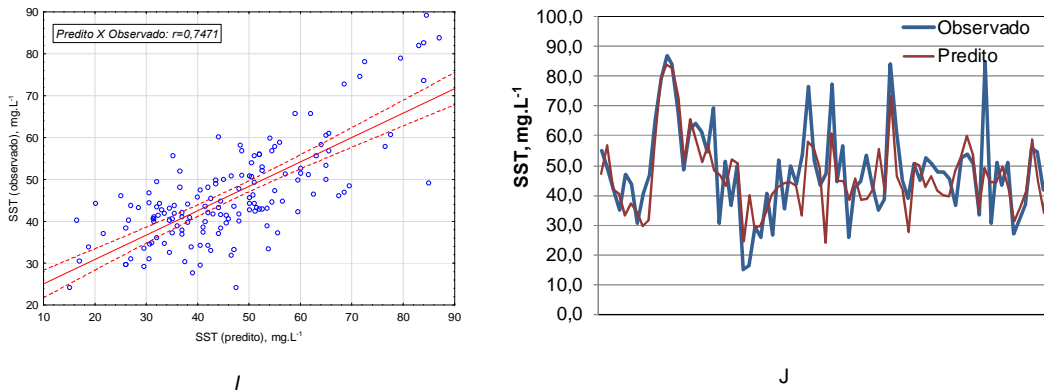


Figura 7. Predição dos dados de SST do efluente de saída pela rede MLP 14-11-1.

Neste trabalho, os parâmetros selecionados para a predição através de RNA são típicos da legislação ambiental vigente no país e, necessariamente, foram cristalizados nos programas de automonitoramento das empresas de Minas Gerais. Entretanto, é interessante destacar a especial dificuldade de predição, e a significância ambiental, de dois deles: DQO e SST. O primeiro por não serem conhecidos todos os mecanismos físicos, químicos e biológicos envolvidos em sua remoção. O segundo por haver hipóteses, por vezes comprovadas, de ser claramente influenciado por variáveis essencialmente biológicas, sendo a toxicidade a mais obscura delas.

Perdas de sólidos através dos efluentes tratados são ocorrências comuns em sistemas biológicos de tratamento de efluentes; a toxicidade dos efluentes brutos sobre a microbiologia destes sistemas é um fenômeno bastante conhecido, difícil, contudo, de ser utilizado como uma variável operacional de entrada em virtude dos longos períodos necessários para sua medição, seja em sua forma aguda ou crônica. Sendo assim, a possibilidade de se prever as perdas, baseando-se em variáveis instrumentais de entrada e garantindo o atendimento aos limites legislados, pode ser a diferença na determinação da viabilidade ambiental de empreendimentos desta natureza.

4. CONCLUSÃO

A modelagem de variáveis do sistema de tratamento de efluentes apresentou excelente desempenho no treinamento e na validação externa da rede. Os algoritmos obtidos no modelamento podem ser implementados para predição dos resultados de DQO e SST do efluente final com elevado grau de confiança e aproximadamente 20 horas de antecedência. A temperatura do efluente final também pode ser predita com a mesma antecedência se a temperatura do efluente de baixa carga for considerada como uma variável categórica. Foi observado também que as características do efluente de alimentação da estação de tratamento biológico influenciam a DQO do efluente final de forma mais pronunciada quando comparada a outras variáveis utilizadas no modelamento. A variável produção de celulose (P) foi utilizada em todos os modelos como variável de entrada com peso importante em todos, demonstrando a relação direta do processo com a qualidade do efluente. Em linhas gerais os resultados deste trabalho estão centrados no fato de que previsão da qualidade do efluente tratado é possível e essencial para a garantia do atendimento à legislação ambiental.

REFERÊNCIAS

1. Borsato, D. *et al.* "Aplicação de redes neurais artificiais na identificação de gasolinas adulteradas comercializadas na região de Londrina" *Química Nova*, vol.32, num. 9, pp. 2328-2332, Nov. (2009)
2. Caux, L. S; Fonseca, M. O; Dalvi, L. C; Guimarães, C. C. J. "Alternativa para controle da ETE através dos resultados de DQO e DBO obtidos em analisador on line de TOC" 44º Congresso e Exposição internacional de Celulose e Papel – ABTCP, Outubro 2011 - São Paulo, Brasil.
3. Dahlman, O.; Mörcck, R. "Chemical composition of the organic material in modern bleached kraft mill effluents", *Berlings, Arlo*, p 135-150,1993.
4. Esquerre, K. P. S. O. R "Aplicação de técnicas multivariadas e de redes neurais na modelagem de um sistema de tratamento de efluentes industriais" Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, 2003, Campinas, Brasil.
5. Ferreira, A. A.; Lira, E.G. "Utilização de redes neurais artificiais para previsão de séries temporais" *Sistema de gerenciamento de conferências, CONNEPI*, n. 5, Maceió, 2010.
6. Menezes, F. C. "Uso de redes neurais artificiais na predição da dosagem do sulfato de alumínio e do hidróxido de sódio no processo de coagulação" *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia*, 2011, Salvador, Brasil.
7. Moraes, J. T. G. "Análise de componentes principais integrada a redes neurais artificiais para predição de matéria orgânica" *Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia*, 2011, Salvador, Brasil.
8. Rodrigues, C. L. S. "Mecanismos de remoção de compostos orgânicos no sistema de lodos ativados de uma fábrica de polpa Kraft branqueada de eucalipto". *Dissertação mestrado – Universidade Federal de Viçosa*, 2011, Viçosa, Brasil.
9. Salviano, O. C. "Modelagem e simulação de um tratamento de efluentes orgânicos através de redes neurais" *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas*, 2002, São Paulo, Brasil.
10. Soares, C.H.L., Durán, N. "Degradation of low and high molecular mass fractions of Kraft E1 effluent by *Trametes villosa*." *Environmental Technology*, New York, vol. 19, pp.883-891, (1998)
11. Von Sperling, M. "Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias– Lodos Ativados" v.04. Minas Gerais: ABES, 1997.