



Estudo de tecnologias para o tratamento de efluentes na indústria de celulose

Bruna Holanda de Oliveira
Mariana Ibrahine Gomes
Tatiana de Oliveira Magdalena

Projeto de Final de Curso

Orientador:

Prof. Estevão Freire, D.Sc.

Junho de 2012

ESTUDO DE TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Bruna Holanda de Oliveira

Mariana Ibrahine Gomes

Tatiana de Oliveira Magdalena

Projeto Final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Mario Sergio de Oliveira, Eng. Químico

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Sabrina Dias de Oliveira, M. Sc.

Orientado por:

Estevão Freire, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho de 2012

Ficha Catalográfica

Gomes, Mariana Ibrahine; Magdalena, Tatiana de Oliveira; Oliveira, Bruna Holanda de
Estudo de tecnologias para o tratamento de efluentes na indústria de celulose / Bruna
Holanda de Oliveira, Mariana Ibrahine Gomes, Tatiana de Oliveira Magdalena. Rio de
Janeiro: UFRJ/EQ, 2012

viii, 79p.(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2012.

Orientador: Estevão Freire.

1. Tratamento de efluente. 2. Indústria de celulose. 3. Patentes. 4. Análise. 5. Projeto
Final (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Estevão Freire I. Estudo de tecnologias para o
tratamento de efluentes na indústria de celulose

AGRADECIMENTOS

À nossa família e amigos, que tanto nos apoiaram ao longo da nossa vida acadêmica.

Ao Professor Estevão Freire pela orientação ao longo do desenvolvimento do projeto.

A todo o corpo docente da Escola de Química por todos os ensinamentos ao longo do curso.

À empresa Fibria Celulose S.A. pela valiosa contribuição com dados e informações do setor de celulose.

Aos participantes da banca por aceitarem o convite.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DE TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Bruna Holanda de Oliveira

Mariana Ibrahine Gomes

Tatiana de Oliveira Magdalena

Junho, 2012

Orientador: Estevão Freire, D.Sc

O presente trabalho apresenta um mapeamento sistemático das principais tecnologias utilizadas para o tratamento dos efluentes gerados pela indústria de celulose. A metodologia utilizada foi baseada na análise de patentes e de artigos publicados. O estudo realizado visa identificar um panorama das tecnologias já dominadas e daquelas emergentes, como uma forma preliminar para contribuir com uma possível previsão da direção que novos investimentos devem ser feitos, motivado pela tendência mundial de minimizar os impactos ambientais a partir de tratamentos que promovam a sustentabilidade, possibilitando maiores benefícios para a economia e a sociedade. Para ilustrar o estudo com um caso real, foi utilizado a empresa Fibria, maior unidade fabril de produção de celulose do mundo, como exemplo típico de uma Indústria de Celulose. De acordo com as análises dos resultados das buscas por artigos científicos e documentos de patentes, observou-se que com relação aos artigos, há uma preferência pelos tratamentos físicos por separação em membranas e pelos tratamentos químicos por oxidação. No entanto, ainda falta inovação tecnológica nessa área, refletindo na diminuição do número de patentes relacionadas ao tratamento desses efluentes na última década.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
I.1 – Motivação	1
I.2 – Objetivo	3
Capítulo II – Revisão da Literatura	4
II.1 – Desenvolvimento histórico do processo de produção da celulose	4
II.2 – Processo Kraft	6
II.3 – Tipos de tratamento de efluente	11
II.3.1 – Tratamentos físicos	11
II.3.1.1 – Tratamentos preliminares	12
II.3.1.2 – Filtração por membranas	12
II.3.1.3 – Adsorção	14
II.3.2 – Tratamentos químicos	14
II.3.2.1 – Clarificação de efluentes	15
II.3.2.2 – Precipitação química	15
II.3.2.3 – Oxidação	16
II.3.3 – Tratamentos biológicos	17
II.3.3.1 – Aeróbio	18
II.3.3.2 – Anaeróbio	19
II.4 – Principais efluentes gerados e seus tratamentos	20
Capítulo III – Aspectos de Mercado	25
III.1 – Evolução histórica nacional do mercado de celulose	25
III.2 – A Indústria de Celulose	28
III.3 – Competitividade	32
Capítulo IV – Metodologia do estudo tecnológico	35
IV.1 – Análise de artigos científicos	36
IV.2 – Análise de patentes	39
IV.3 – Exemplo de uma Indústria de Celulose	42

Capítulo V – Resultados e Discussão	43
V.1 – Análise de artigos científicos	43
V.1.1 – Análise do tipo de tratamento usado	46
V.2 – Análise de patentes	55
V.3 – Exemplo de uma Indústria de Celulose: O caso Fibria	62
V.3.1 – Processo produtivo	63
V.3.2 – Manuseio dos efluentes	64
Capítulo VI – Conclusões	67
Referências bibliográficas	69
Anexo 1 – Lista dos documentos de patente encontrados	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo Kraft de produção de celulose de mercado. [14].....	6
Figura 2 - Pátio de cavacos de uma indústria de celulose. [13]	7
Figura 3 - Destino dos efluentes do processo de polpação Kraft.	24
Figura 4 - Evolução da produção brasileira de celulose de 2001 a 2011, em mil toneladas. [36]	28
Figura 5 - Evolução da capacidade de produção de celulose, em mil toneladas, no Brasil de 1991 a 2010. [37].....	30
Figura 6 - Evolução anual da produção, exportação e importação brasileira de celulose em mil toneladas, de 2001 a 2010. [36].....	31
Figura 7 – Página de busca de artigos do site Science Direct, em abr. 2012.	37
Figura 8 - Página de busca de documentos de patentes do site Delphion, em maio/2012.	40
Figura 9 - Número de artigos científicos encontrados por ano de publicação.	43
Figura 10 - Distribuição do enfoque dos artigos científicos encontrados.	44
Figura 11 - Distribuição do enfoque dos artigos científicos encontrados da década de 1960 à de 2010.....	45
Figura 12 - Número de artigos científicos encontrados sobre tratamento de efluentes por ano.	47
Figura 13 - Número de artigos científicos encontrados por tipo de tratamento.	48
Figura 14 - Proporção do tipo de tratamento abordado nos artigos científicos encontrados da década de 1960 à de 2010.....	49
Figura 15 - Proporção dos tipos de tratamentos nos artigos científicos encontrados da década de 1960 à de 2010.....	51
Figura 16 - Número de documentos de patentes concedidas encontrados de 1967 a 2012.	55
Figura 17 - Número de documentos de patentes concedida encontrados por país depositante.....	56
Figura 18 - Distribuição do tipo de depositante dos documentos de patentes concedida encontrados.....	57
Figura 19 - Distribuição de documentos de patente concedida encontrados por empresas titulares.	58
Figura 20 - Número de documentos de patente concedida encontrados por enfoque dado.	59
Figura 21 - Número de documentos de patente concedida encontrados por tipo de tratamento.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Maiores produtores mundiais de celulose em 2010. [35].....	27
Tabela 2 – Produção em toneladas dos maiores produtores nacionais de celulose em 2009 e seu percentual de participação. [37]	29
Tabela 3 - Número de artigos publicados relacionados ao tratamento de efluentes por país de origem dos autores.....	46
Tabela 4 - Número de artigos publicados por tipo de processo de tratamento de efluente.	50
Tabela 5 - Tipo de tecnologia em tratamentos químicos de efluentes por artigos publicados.....	52
Tabela 6 - Tipo de tecnologia em tratamentos de efluente físicos por artigos publicados.	53
Tabela 7 - Tipos de tecnologia em tratamentos biológicos de efluentes por artigos publicados.....	54
Tabela 8 - Número de documentos de patente concedida por tipo de processo de tratamento de efluente.	61

Capítulo I - Introdução

I.1 – Motivação

As indústrias de celulose são produtoras de polpa de celulose, ou pasta química, matéria-prima principal para a produção de papel, representando cerca de 43% do volume de fibras usado pela indústria papeleira. Apesar de algumas se utilizarem de fibra reciclada, palha de cana-de-açúcar, entre outros materiais, como matéria-prima para a produção da polpa de celulose, a maioria dos estabelecimentos obtém esse produto da madeira, seja ela conífera ou folhosa. Na produção da polpa de madeira, a madeira é serrada e sua casca removida. Em seguida, as fibras são separadas por processo mecânico ou químico para a criação da polpa de celulose, que pode então ser branqueada dependendo de sua aplicação. A celulose branqueada tem como destino, por exemplo, a fabricação de papéis de escritório, enquanto que a não branqueada tem a confecção de papéis para embalagens como destino mais comum. A qualidade final do papel será um resultado entre escolhas de matéria-prima, processo e características do processo. [1, 2]

A indústria de celulose é caracterizada por gerar um volume elevado de efluentes danosos ao meio ambiente. A fiscalização de órgãos ambientais é grande nessas indústrias. Por conta disso, as grandes empresas têm investido em projetos de engenharia para a reutilização de subprodutos gerados pelos processos de polpação, e em novos processos mais limpos. A produção mundial de celulose tende a crescer nos próximos anos devido aos elevados investimentos na indústria. O aumento da produção é preocupante para o cenário ambiental, uma vez que mais efluentes serão gerados. *Reach for Unbleached* estimou que “com uma previsão de crescimento global de 2,5 por cento, a indústria e seus impactos negativos poderiam duplicar até 2025”. [2]

Essa indústria, integrada ou não à de papel, está entre as que mais afetam o meio ambiente. Para a produção de celulose, e posteriormente de papel, são necessárias grandes quantidades de água que em muitas etapas do processo tem a necessidade de ser limpa, gerando conseqüentemente um grande volume de efluentes com a característica de apresentar cor e alta demanda química de oxigênio (DQO). [3]

Esse efluente é proveniente principalmente das etapas de digestão e branqueamento da polpa celulósica. Por muitos anos a Indústria de Celulose e Papel considerou a água como um recurso gratuito, utilizando-se desta sem nenhum tipo de restrição, além de despejar os efluentes em lagos, rios ou oceanos sem tratamento adequado, ou muitas vezes sem nenhum tipo de tratamento. [2, 4]

O aumento da poluição e deterioração dos recursos hídricos pelo uso indiscriminado desse recurso natural, juntamente com o aumento da consciência ambiental em todo o mundo, levou à criação de legislações ambientais cada vez mais restritivas ao redor do mundo. A água passou então a ser taxada, restringindo seu uso devido a implicações nos gastos das Indústrias. No Brasil a taxação foi possível pela instituição da Política Nacional dos Recursos Hídricos, através da Lei nº 6433/1997, que reconhece o valor econômico dos recursos hídricos, fazendo com que a indústria, grande consumidora de água em seus processos produtivos, passasse a pagar pela captação e uso de água e pelo lançamento de efluentes nos corpos receptores. [5]

Cada país cria as restrições de acordo com seu contexto, mas de modo geral há uma tendência de proibição de lançamento em corpos hídricos de substâncias que possam apresentar algum efeito tóxico à vida aquática, assim como o lançamento de poluentes orgânicos persistentes. O objetivo dessas restrições é de que não se ultrapassem os limites de qualidade estabelecidos para o corpo receptor. No Brasil, até 2004 havia a Resolução Conama nº 20 de 1986 que determinava os padrões de lançamento, com suas concentrações máximas permitidas, para poluentes. Nesta, o critério não era baseado na carga de poluente além de não estarem incluídos parâmetros importantes como a DQO e a toxicidade. Criou-se então a resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiental (CONAMA) que define os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores, mas nesta ainda não estão indicados valores para os parâmetros globais demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), características marcantes de efluentes da indústria em questão. Recentemente houve a publicação da Resolução nº 430/2011, alterando as anteriores e determinando que efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados nos corpos receptores após devido tratamento e seguindo as novas orientações legais. Uma importante alteração foi a inserção de valores limites para a demanda bioquímica de oxigênio (especificamente, DBO 5 dias a 20°C). [6, 7]

Apesar de a maioria das indústrias possuir um sistema de tratamento de efluentes, esses são baseados muitas vezes exclusivamente em tratamento biológico, que embora seja eficiente para a remoção da matéria orgânica biodegradável, apresenta limitações na remoção de matéria orgânica recalcitrante e de cor. Desta forma, novas ações devem ser feitas com a finalidade de complementar esses tratamentos ou substituí-los por outros mais eficientes.

I.2 – Objetivo

O presente estudo tem como objetivo avaliar as tecnologias referentes ao tratamento desses efluentes na Indústria de Celulose, delineando um panorama das tecnologias já dominadas e daquelas emergentes, contribuindo preliminarmente para uma possível previsão do direcionamento de novos investimentos.

A partir disso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Discutir a importância de investimentos em pesquisa e desenvolvimento referentes a tratamentos de efluentes da Indústria de Celulose;
- b) Identificar os principais países detentores de tecnologia nesse setor;
- c) Analisar os principais tratamentos de efluentes da indústria de celulose e a sua evolução tecnológica no setor.

Capítulo II – Revisão da Literatura

II.1 – Desenvolvimento histórico do processo de produção da celulose

O processo de produção da celulose consiste basicamente na formação de material fibroso, a polpa, a partir da madeira de árvores. O método de separação das fibras de celulose irá classificar o tipo da pasta formada. A pasta de alto rendimento é obtida quando somente energia mecânica é utilizada: a madeira é triturada mecanicamente e depois umedecida, sendo um processo com rendimentos variando de 80 a 95%, porém sem uma separação total das fibras, o que faz com que pastas com esse tipo de preparo não gerem papel com grande resistência. Por esse motivo, esse tipo de celulose é destinado à produção de papel para jornal e embrulhos, por exemplo, uma vez que o papel produzido por processo mecânico tende a escurecer com rapidez devido à oxidação dessa lignina residual. Para a produção de papéis com maior resistência, logo, de maior qualidade, dá-se preferência ao processo químico. A pasta química é obtida utilizando-se apenas energia química, advinda de solventes adicionados à madeira previamente triturada. Dependendo do tipo de solvente utilizado, pode-se classificar o processo como: [3, 8, 9]

- Processo soda: adição de soda cáustica;
- Processo sulfato ou Kraft: adição de uma mistura de soda e sulfato de sódio;
- Processo neutro: adição de sulfito de sódio;
- Processo ácido: adição de bissulfato de cálcio, magnésio ou soda.

A polpa química representa atualmente em torno de 80% de toda polpa formada, contra 20% daquela por via mecânica. Dentro dos processos químicos, os mais utilizados pela indústria de celulose são os soda, Kraft e sulfito. O processo soda foi o primeiro processo químico de polpação utilizado em escala industrial, sendo precursor do processo Kraft. Foi o primeiro método químico a utilizar uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio para a deslignificação, importante etapa do processo produtivo da celulose, quando se dissocia a lignina existente entre a fibra e a madeira. Atualmente, poucas fábricas operam com o processo soda. O processo Kraft foi desenvolvido por

C.J. Dahl em 1884, em uma tentativa de encontrar um substituto para o carbonato de sódio (cinza de soda), produto caro, utilizado como precursor do ciclo químico do processo soda. Sendo assim, Dahl experimentou adicionar sulfato de sódio na fornalha de recuperação. A queima do licor, como são chamados os agentes químicos do cozimento, na fornalha reduziu o sulfato de sódio em sulfeto. Essa nova solução foi introduzida no sistema licor – sistema onde se encontram os produtos químicos ativos do cozimento. A adição de sulfeto acelerou o processo de deslignificação e produziu uma polpa mais resistente. As propriedades de resistência superiores foram reconhecidas e os novos tipos de papéis foram nomeados papéis Kraft ou fortes (“Kraft”, de origem alemã e sueca, significa “força”). [10, 11]

As fábricas que utilizavam o processo soda converteram-se para o processo Kraft visando competir com as que utilizavam o processo sulfito. A polpa sulfito era mais resistente, mais barata e mais clara em cor do que a polpa soda. O processo Kraft possibilitou a redução da margem de custo e forneceu um produto mais resistente. A recuperação econômica dos produtos químicos de polpação processo Kraft foi uma necessidade para garantir a competitividade frente ao processo sulfito, que não exigia sistema de recuperação. Na década de 30, o processo Kraft buscando reduzir ainda mais os custos produtivos adicionou o sistema de recuperação de Tomlinson, onde a evaporação final e a queima do licor residual (onde se encontram os produtos da reação da solubilização da lignina) foram combinados com a recuperação de calor e dos produtos químicos numa mesma unidade de processo. Mas foi na década de 40 que o processo Kraft adquiriu notoriedade com o desenvolvimento e utilização de branqueamento com dióxido de cloro, atingindo os níveis de alvura comparáveis aos conseguidos pelo processo sulfito. [11]

No Brasil, mais de 95% de toda celulose é produzida pelo processo Kraft. A fim de ilustrar o processo de polpação, iremos detalhar a seguir o processo químico Kraft, podendo ser expandido aos demais processos químicos, os maiores geradores de efluente nocivo desta indústria. [12]

II.2 – Processo Kraft

O processo Kraft ganhou espaço na produção de celulose em detrimento do processo sulfito pois, além de apresentar uma maior flexibilidade quanto às espécies de madeira a serem utilizadas como matéria prima, possui ciclos de cozimento mais curtos e maior alvura no branqueamento. Apesar de a etapa de branqueamento representar um custo a mais do que com a pasta sulfito, há a recuperação do licor usado no cozimento, tornando então esse processo economicamente viável. O processo sulfato ou Kraft utiliza como agente ativo de cozimento hidróxido de sódio e sulfeto de sódio para a produção da pasta química. É um processo com o objetivo de transformação da madeira em material fibroso, sendo constituído das seguintes etapas: recebimento e picagem; polpação ou digestão; depuração; lavagem; reciclo; branqueamento; secagem. O esquema do processo pode ser visto na Figura 1. [13]

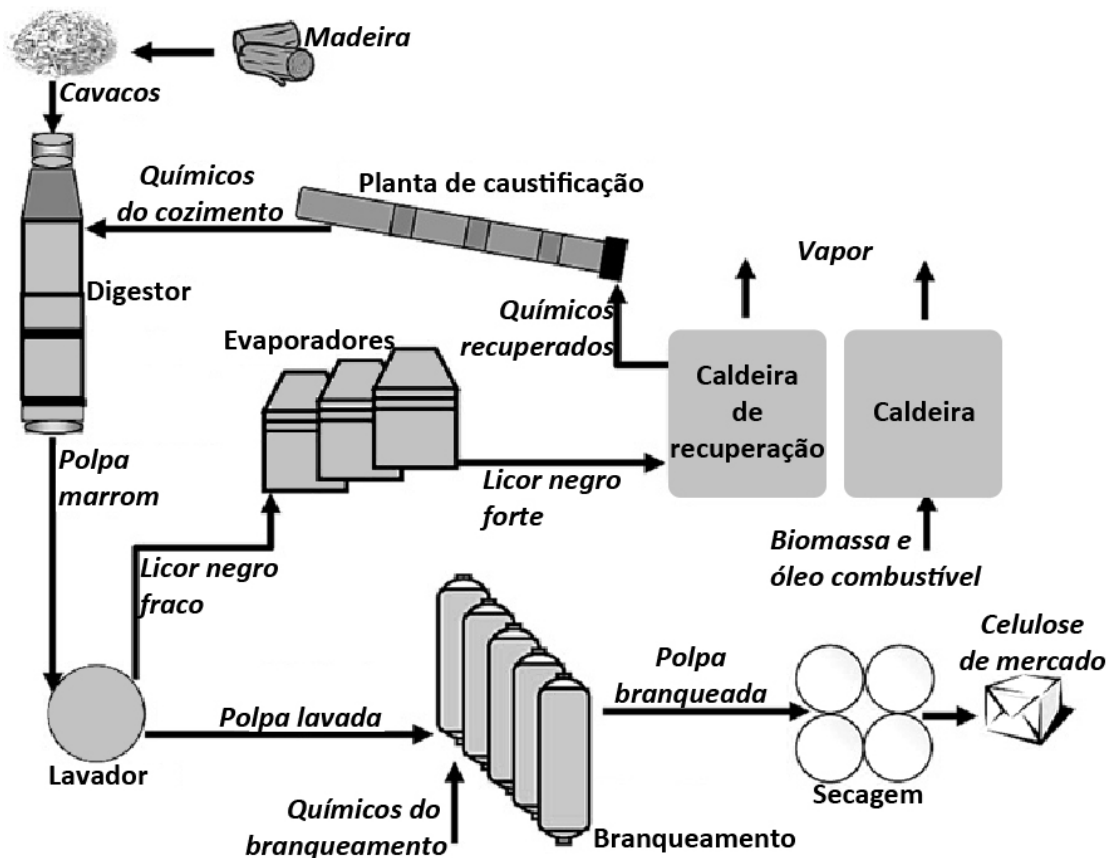


Figura 1 - Esquema do processo Kraft de produção de celulose de mercado. [14]

a) Recebimento e picagem

O processo produtivo tem início na área de manuseio da madeira, onde as toras são recebidas com casca. Ao serem descarregadas, as toras são cortadas ao meio e processadas em descascadores, obtendo-se a madeira livre de casca e sujeiras. Esse processo pode ser a seco ou por via úmida, este último gerando ainda um efluente líquido. Sendo por via úmida há a vantagem de promover uma purificação da madeira ao passo que a madeira é descascada. [5]

Dos descascadores as toras são conduzidas aos picadores, onde são transformadas em cavacos. Os cavacos são fragmentos da madeira descascada, de 25 a 30mm de comprimento com até 6mm de espessura, de modo que se tenha uma maior superfície de contato com o licor de cozimento na etapa seguinte, possibilitando uma penetração completa deste licor. O estoque após a picagem é feito em pilhas em pátios abertos e transportados por correias até os digestores, onde se inicia o processo de cozimento. [8]



Figura 2 - Pátio de cavacos de uma indústria de celulose. [13]

b) Polpação ou Digestão

O processo de polpação, também chamado de cozimento, ocorre dentro de um vaso de pressão conhecido como digestor. O cozimento consiste na dissociação da

lignina presente entre a fibra e a madeira (deslignificação da madeira) através de ação química, obtida pelo contato entre os cavacos e o licor de cozimento e vapor d'água em até 170°C sob a influência de pressão. Os compostos do licor de cozimento, sob efeito de pressão e temperatura entre 160 e 180°C levam à despolimerização e dissolução das moléculas de lignina. [5]

O licor de cozimento é uma mistura do licor branco (solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) com o licor negro reciclado de um cozimento anterior, contendo constituintes de madeira dissolvidos e reagentes de cozimento não consumidos. A recirculação de parte do licor negro gerado na digestão minimiza a quantidade de água necessária para o processo de polpação, porque é usado como diluente. Para fins de controle de processo, controla-se a relação madeira/licor, a concentração do licor, a umidade dos cavacos, e outras variáveis. No cozimento, o hidróxido de sódio é o composto que quebra as ligações da molécula de celulose, mas com isso pode atacar a fibra da madeira. A utilização em conjunto do sulfeto de sódio tem como objetivo proteger a fibra desse ataque. [13]

Ao aumentar a deslignificação na digestão, necessita-se de menor quantidade de produtos químicos em um branqueamento posterior, o que diminuiria os custos e mitigaria os danos causados pela geração de efluentes dessa etapa, tida como a mais nociva. Mas, em consequência de uma maior deslignificação, há também um aumento no risco de degradação dos carboidratos da madeira, que deterioraria as propriedades físicas da pasta celulósica produzida, reduzindo sua qualidade. Isso ocorre porque a deslignificação da madeira não é um processo seletivo, podendo ocorrer em paralelo a degradação da celulose e da hemicelulose, o que abaixaria o rendimento da digestão. Para contornar esse problema, o cozimento não é completo no digestor, prosseguindo no branqueamento com reagentes mais seletivos e condições mais brandas, onde irá ocorrer a remoção de impurezas (íons metálicos, resinas e grande parte da lignina residual) e a descoloração da polpa. [3]

As fibras celulósicas e hemicelulósicas, uma vez separadas dos outros componentes da madeira como lignina e extrativos (constituintes menores solúveis em solventes orgânicos ou em água), caracterizam a celulose industrial não branqueada ou polpa marrom. A presença de lignina modificada no cozimento, subproduto da degradação da lignina, de ácidos hexenurônicos (resíduo orgânico de origem vegetal), de grupos carbonílicos, de extrativos e de íons metálicos conferem a característica de

cor à polpa. Assim, dependendo do destino desta polpa, haverá uma necessidade ou não de branqueamento. [5]

Para ajudar a manter a força inerente às fibras da madeira e por consequência produzir uma celulose adequada para utilização em posteriores processos de fabricação de papel, a polpa marrom é separada do licor de cozimento (agora licor negro) e enviada para a etapa de branqueamento, enquanto que o licor negro é enviado para o sistema de recuperação.

c) Depuração

Na depuração, a polpa marrom produzida no digestor é peneirada mecanicamente, para eliminar constituintes sólidos grosseiros indesejáveis, com perda mínima de fibras boas. Entre os constituintes indesejáveis estão os fibrosos, como cavacos não cozidos e nós (pontos de inserção dos galhos no tronco), e os não fibrosos, como pedras e areia. [8]

d) Lavagem

A polpa não branqueada depurada é lavada para a remoção de materiais orgânicos dissolvidos da madeira e inorgânicos solúveis do licor de cozimento, a partir de uma quantidade mínima de água limpa ou recirculada de processo. [16]

e) Reciclo

O licor negro gerado após as etapas anteriores passa por processos que permitem sua recirculação no processo. Na evaporação, o resíduo do cozimento, depuração e lavagem, conhecido como licor negro fraco, isento de fibras, é concentrado até um teor de sólidos totais que permita sua queima na caldeira de recuperação para produzir vapor de baixa, média e alta pressão e energia elétrica para o processo. A caldeira de recuperação também atua como um reator, produzindo um composto formado por carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), conhecido como licor verde. Nessa etapa parte dos sais de sódio são recuperados, e a matéria orgânica dissolvida é destruída. No processo de caustificação é produzido o licor branco, solução aquosa de

hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). O licor branco é recirculado para o digestor, contendo o mínimo de compostos químicos inertes ao processo de polpação. [16]

f) Branqueamento

A polpa saída da lavagem é levada ao branqueamento, etapa utilizada quando se quer melhorar algumas propriedades da polpa gerada, como alvura, limpeza e pureza química. No branqueamento há a remoção ou alteração da lignina e outros compostos que causam cor na polpa marrom, através da ação dos chamados agentes de branqueamento: oxidantes químicos e, ou, enzimas. [3]

Pode haver variações na condução desta etapa, devido à qualidade da matéria-prima utilizada, características do processo, entre outros fatores. De uma forma geral, o branqueamento pode ser caracterizado como uma reação em via úmida em múltiplos estágios. Esses estágios se alternam entre ácidos, utilizando dióxido de cloro, e alcalinos, que utilizam hidróxido de sódio combinado ou não com oxigênio e/ou peróxido de hidrogênio. Entre os estágios é realizada uma lavagem para a remoção de resíduos químicos e materiais orgânicos fragmentados pelos agentes de branqueamento (fragmentos de moléculas de lignina e carboidratos e uma variedade de outros compostos orgânicos). [5]

Nos primórdios da utilização do branqueamento no processo Kraft era utilizado o cloro elementar nos estágios ácidos. Devido à alta toxicidade de compostos organoclorados que eram despejados como efluentes, as indústrias passaram a empregar processos livres de cloro elementar (EFC – *elementary chlorine free*) ou processos sem a utilização de cloro (TCF - *total chlorine free*). Apesar dessas novas sequências de branqueamento e novos reagentes, ainda assim é a etapa do processo que gera a maior carga de efluentes líquidos, os quais possuem alta carga de materiais orgânicos, advindos da própria madeira. Devido ao próprio objetivo do branqueamento há a formação de efluentes líquidos ricos em fragmentos de moléculas de lignina, em carboidratos e uma variedade de subprodutos clorados, que apresentam cor, altas cargas orgânicas e compostos químicos orgânicos complexos, muitos com alta toxicidade. [3]

g) Secagem

Esta etapa é importante para indústrias de celulose de mercado, ou seja, aquelas que não são integradas com a fabricação de papel. A celulose industrial é desidratada em máquinas de secagem até o equilíbrio com a umidade relativa típica, ou seja, até ser constituída de 90% de fibras e 10% de água. [8]

II.3 – Tipos de tratamentos de efluente

O tratamento de efluentes tem como objetivo a remoção dos poluentes presentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. A escolha do método adequado seja ele químico, físico ou biológico, se dará de acordo com os constituintes do efluente a ser tratado, podendo haver inclusive uma combinação de diferentes processos, de modo a se complementarem. O tratamento físico é utilizado para a remoção de material particulado em suspensão. O biológico é direcionado para a remoção de carga orgânica solúvel presente, reduzindo a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do efluente. Já o químico se faz necessário para reduzir demanda química de oxigênio (DQO), nutrientes, patógenos e substâncias tóxicas. [17]

A seguir serão apresentados e definidos os tipos de tratamento mais comumente aplicados aos efluentes industriais.

II.3.1 – Tratamentos Físicos

Os processos de tratamento físico permitem a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e flutuantes, apresentando como característica o fato de, na maioria das vezes, não degradar ou eliminar as substâncias contaminantes, apenas transferindo-as de fase, não removendo completamente o problema ambiental. Desta forma, não devem ser tidos como tratamentos únicos, funcionando apenas como tratamentos preliminares a outros, químicos e, ou, biológicos. São também utilizados como forma de polimento de efluentes já tratados, melhorando sua qualidade.

Podem ser caracterizados como processos de separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (adsorção, extração por solventes) e separação molecular (separação por membranas). [18]

II.3.1.1 – Tratamentos preliminares

Os tratamentos preliminares têm como objetivo a redução de sólidos grosseiros em suspensão, consistindo em sua maioria de tratamentos físicos. São procedimentos que visam condicionar o efluente para tratamentos posteriores, removendo sólidos que poderiam causar entupimentos e aspecto desagradável nas unidades do sistema de tratamento. [6, 19]

O gradeamento remove sólidos bastante grosseiros, com diâmetro superior a 10mm (plásticos, papelões, pedaços de madeira, etc), pela utilização de grades mecânicas ou de limpeza manual. O peneiramento também objetiva remover sólidos grosseiros e suspensos, mas ligeiramente menores, sendo alvo aqueles com diâmetros superiores a 1mm. Utiliza-se de uma tela fina que retém sólidos como fibras, cascas e fios, a fim de reduzir entupimentos ou a carga orgânica de efluentes. Já o processo de filtração se dá pela passagem de uma mistura sólido-líquido pelo filtro, um meio poroso, retendo sólidos em suspensão e permitindo a passagem da fase líquida, sendo que as partículas removidas irão depender da capacidade do filtro. A filtração por membrana será melhor detalhada a seguir. [6, 19]

II.3.1.2 – Filtração por membranas

A separação por membranas consiste no princípio da filtração, sendo utilizada para remover partículas de um solvente através da existência de gradiente de pressão. As membranas semi-permeáveis, pela aplicação dessa força motriz, deixam passar água por seus poros, impedindo a passagem de sólidos dissolvidos. Esse processo é empregado para concentrar, fracionar e purificar suspensões e soluções diluídas ou

dispersões coloidais, através da remoção de microrganismos, moléculas de alto, médio e baixo peso molecular e sais inorgânicos. [6]

O tipo de processo por membrana é classificado principalmente de acordo com o tamanho de seus poros. A microfiltração utiliza membranas relativamente abertas, com poros na faixa de 0,1 a 10 μ m, possibilitando a passagem do solvente e todo material solúvel, ficando retido apenas o material em suspensão. Neste caso, o processo é eficaz apenas para separação entre sólido e líquido, quando a fase sólida dispersa é difícil de ser removida por filtração convencional ou quando a diferença de densidade entre o meio e o material suspenso fazem com que a sedimentação por gravidade ou centrifugação sejam inoperantes ou não econômicas. Outro processo amplamente utilizado é a ultrafiltração, com membranas mais fechadas do que as de microfiltração, apresentando poros na faixa entre 1 e 100nm, aplicado em soluções contendo macromoléculas, sendo eficiente quando existe pelo menos uma diferença de 10 vezes no tamanho das espécies. Há também a osmose reversa, para quando o efluente apresenta solutos de baixo peso molecular. Sua diferença para a ultrafiltração consiste no tamanho do soluto retido, devendo, portanto, utilizar-se de membranas mais fechadas. Outros processos com membrana utilizados para o tratamento de efluentes industriais são a eletrodialise e a nanofiltração. [6, 20]

Quanto menor o tamanho dos poros da membrana, maior será a força motriz, ou seja, o gradiente de pressão, necessária para a obtenção de fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Desta forma, para se ter os melhores resultados com a filtração, o material da membrana e os parâmetros de filtração devem ser escolhidos de acordo com o efluente a ser tratado, de modo a se evitar perdas econômicas devido a incrustações, que levam a uma redução do fluxo ou algumas vezes até à interrupção total do fluxo. [6, 21]

Tecnologias de membranas podem ser empregadas de forma isolada, para polimento do efluente pela retenção de microrganismos ou moléculas orgânicas responsáveis por cor ou toxicidade, ou associadas a reatores biológicos, como os reatores de lodos ativados, exercendo a função do tanque sedimentador. No primeiro caso, para polimento dos efluentes, as membranas de ultrafiltração e nanofiltração são mais comumente utilizadas, para a retenção de microrganismos e retenção de microrganismos e moléculas orgânicas, respectivamente. Já para a concentração de

flocos biológicos em biorreatores, dá-se preferência às membranas de microfiltração. [6, 19]

II.3.1.3 – Adsorção

Tecnologias de adsorção são utilizadas principalmente como um polimento de efluentes advindos do tratamento secundário, coagulação, sedimentação e, ou, filtração, para a remoção de contaminantes dissolvidos em efluentes, principalmente compostos orgânicos solúveis recalcitrantes que persistiram a esses outros tratamentos. Também podem ser aplicadas a fim de se remover ou reduzir micropoluentes orgânicos e metais pesados. [6, 20]

A remoção é feita pela transferência a outra fase, geralmente uma superfície de sólido, mas podendo também ser um líquido imiscível. O principal material utilizado para este fim é o carvão ativado, preparado a partir de matérias primas carbonáceas e ativado termicamente por sua desidratação e carbonização seguida de aplicação de vapor. O material resultante é poroso, garantindo elevada área superficial para a adsorção. Além do carvão ativado, outros materiais, como adsorventes poliméricos sintéticos, são frequentemente utilizados. [6, 20]

Sua desvantagem consiste no custo da regeneração depois de saturado do material usado como adsorvente. Além disso, após algumas regenerações há uma diminuição de sua capacidade de adsorção, reduzindo a eficiência do processo. Existe ainda o problema da disposição final do carvão exaurido e não reciclável e do concentrado obtido após os ciclos de limpeza. [6, 22]

II.3.2 – Tratamentos Químicos

São considerados tratamentos químicos aqueles que se utilizam de produtos químicos e, ou, se valem de reações químicas para promover a remoção dos poluentes ou para o condicionamento dos efluentes para etapas posteriores. São processos muito utilizados com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade do efluente, seguindo para uma etapa biológica posterior.

II.3.2.1 – Clarificação de efluentes

A coagulação química é uma técnica utilizada para o tratamento de efluentes com sólidos suspensos, principalmente aqueles com matéria coloidal. São processos físico-químicos baseados na coagulação/floculação de colóides e, ou, partículas muito finas, seguido por sedimentação ou flotação. Quando o efluente apresenta colóides, ou seja, partículas muito pequenas com forças de repulsão que impedem sua aglomeração fazendo com que não sedimentem facilmente, não podendo ser removidas por processos físicos convencionais, faz-se necessária a sua desestabilização (coagulação) garantindo sua agregação e neutralização (floculação). Como esses processos geralmente ocorrem simultaneamente, dá-se o nome de coagulação/floculação. A adição de agentes coagulantes químicos é a principal maneira de se conseguir a coagulação, mas também pode ser aplicado calor, agitação, processos biológicos e passagem de corrente elétrica (eletrocoagulação) com este fim. A coagulação é feita principalmente pela adição de sais metálicos inorgânicos, como sulfatos de ferro e alumínio e cloretos, sendo também eficaz para remover fósforo dos efluentes. [6, 19, 23]

Apresenta a vantagem de remoção de cor, com boa qualidade dos efluentes obtidos, além da praticidade do processo. Porém deve-se levar em conta o custo dos produtos químicos, além da necessidade de se dar um destino ao volume de lodo gerado. [19]

II.3.2.2 – Precipitação química

Diferentemente dos processos de coagulação/floculação, a precipitação química se aplica à remoção de material inorgânico que está dissolvido no efluente, principalmente de metais pesados. Vale-se do princípio que alguns compostos que são solubilizados em condições ácidas, precipitam em condições alcalinas. A dificuldade está na precipitação concomitante de diversos metais sem que suas curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. [6, 19]

II.3.2.3 – Oxidação

Processos oxidativos como cloração, ozonização e irradiação com raios ultravioleta têm o potencial de remover compostos orgânicos que persistem após tratamentos físicos ou biológicos, por serem solúveis na separação física ou não biodegradáveis e, ou, tóxicas nos processos biológicos. Um oxidante deve ter como características baixo custo, ter uma boa disponibilidade e que não contribua com poluentes secundários no curso d'água. A reação de oxidação pode ser completa produzindo gás carbônico e água, ou parcial, resultando em produtos com elevado teor oxigênio nas moléculas desses compostos, fazendo com que esses se tornem mais facilmente biodegradáveis. Desta forma, essa é uma alternativa de tratamento que pode ser associada aos processos de tratamento biológico, minimizando o tamanho das lagoas ou aumentando a vazão do efluente tratado. [5, 6, 24]

Os processos oxidativos mais empregados no tratamento de efluentes industriais são aqueles que baseados na formação de oxidantes fortes, especificamente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs, através deste radical hidroxila, podem promover a degradação de várias substâncias orgânicas em poucos minutos. Vários são esses processos, utilizando-se de ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Geralmente esses são utilizados juntamente com radiação ultravioleta para a geração do radical hidroxila, além de catalisadores como TiO_2 e ZnO . Essas combinações podem ser exemplificadas por uma mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio na ausência ou presença de radiação ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), fotocatalise (UV/TiO_2 ou UV/ZnO), dentre tantas outras. [25]

Uma importante desvantagem dos Processos Oxidativos Avançados é o alto consumo de energia quando da utilização de luz artificial para geração dos radicais livres. Também se pode destacar o elevado consumo de reagentes químicos como um fator negativo destes processos. [26]

A grande vantagem dos processos oxidativos em geral reside no fato de que são processos destrutivos, e não apenas transferem os poluentes de fase, como no caso de processos físicos como precipitação e adsorção, não gerando problema de continuidade de poluentes a tratar. Porém em alguns casos essa oxidação tem uma baixa seletividade,

nascendo daí a necessidade de integração a outros processos, principalmente biológicos. [6]

II.3.3 – Tratamentos Biológicos

Também chamado de tratamento secundário, o processo biológico é o mais amplamente utilizado para o tratamento de efluentes industriais, devido ao caráter biodegradável deste, removendo demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos e toxicidade dos efluentes. São processos que reproduzem em escala de tempo e área os fenômenos de autodepuração que ocorrem na natureza, utilizando a matéria orgânica presente no efluente, dissolvida ou em suspensão, como substrato para o crescimento e manutenção de microrganismos, como bactérias, fungos e protozoários, convertendo-a em sólidos sedimentáveis (flocos biológicos) ou gases, dependendo da natureza do processo. Os novos microrganismos formados formam os flocos biológicos, mais densos que o efluente líquido, separando-se ou formando filmes aderentes a superfícies sólidas. Os reatores biológicos são classificados de acordo com a capacidade de adesão e, ou floculação desses microrganismos, podendo ser biorreatores com biomassa em suspensão, onde se enquadram os lodos ativados e as lagoas aeradas, e biorreatores com biomassa fixa, caso dos filtros biológicos, discos biológicos e leitos fluidizados. De acordo com a natureza do aceptor de elétrons, esses processos podem ainda ser classificados como aeróbios, com oxigênio molecular como aceptor de elétrons, levando a formação de gás carbônico e água, ou anaeróbios, com algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participando como aceptores de elétrons, degradando a gás carbônico e metano. [6, 18, 19, 27]

Apesar de tratamentos biológicos serem tidos como a principal tecnologia para o tratamento de efluentes industriais, estes apresentam limitações quando os compostos a serem tratados são recalcitrantes, ou seja, não são biodegradáveis. Nestes casos, devem ser associados principalmente aos tratamentos químicos, de modo a aumentar a biodegradabilidade quando utilizados previamente, ou fazer o polimento do efluente, quando utilizados em etapas posteriores ao biológico.

II.3.3.1 – Aeróbio

Os processos biológicos aeróbios são bem conhecidos, com altas eficiências de remoção de DBO, suportando variações de carga orgânica e pequenas variações de pH e temperatura. Uma grave desvantagem associada a estes processos é a perda de substratos tóxicos por volatilização, a elevada produção de biomassa que deve ter um destino após sua utilização, além de altos custos de investimento e operação, principalmente devido à energia demandada para a aeração. [6, 18]

Nestes processos, oxigênio molecular é fornecido aos microrganismos através de ar atmosférico ou oxigênio puro. Os tipos de tratamentos industriais mais comuns que se utilizam deste processo são as lagoas aeradas e os sistemas de lodos ativados.

O sistema de lodos ativados é um dos processos aeróbios mais utilizados, sendo o de maior eficiência. Portanto, é muito utilizado quando o tratamento dos despejos industriais requer uma elevada qualidade do efluente final. Este termo, lodos ativados, se refere à massa microbiana floculenta formada quando os efluentes biodegradáveis são submetidos à aeração. É um sistema constituído de um tanque de aeração, onde ocorre a metabolização dos compostos biodegradáveis presentes na corrente de alimentação, um decantador secundário, onde há a separação do lodo do efluente tratado devido à boa sedimentabilidade normalmente apresentada pelos flocos biológicos formados, e um sistema de reciclo dos flocos sedimentados para o tanque de aeração, que assegura a elevada concentração de biomassa no reator. O grande número de microorganismos que permanece por um longo tempo de residência no meio facilita a remoção de matéria orgânica através de sua oxidação, uma vez que aumenta a taxa de consumo do substrato, podendo haver então uma diminuição no tempo de retenção do efluente. Existe ainda uma corrente de purga do lodo em excesso que sai do fundo do sedimentador e é enviada para tratamento e descarte adequados. O efluente tratado é o sobrenadante, que pode então ser descartado quando este tratamento atinge as condições necessárias ao efluente final, ou então é enviado para tratamento complementar. É um processo bastante flexível, podendo ser adaptado para tratar uma grande variedade de efluentes, principalmente aqueles com contaminantes orgânicos. [6, 7, 18, 19]

Outro processo aeróbio amplamente utilizado é o de lagoa aerada, no qual a microbiologia do processo é a mesma do processo de lodos ativados. Lagoas aeradas também se utilizam de biomassa em suspensão, porém sem a recirculação desta. Com

isso, faz-se necessário o uso de volumes muito maiores para atingir-se a remoção adequada, uma vez que há concentrações muito menores de sólidos em suspensão. Os efluentes permanecem em contato com consórcios de organismos durante vários dias, permitindo a remoção de toxicidade aguda, porém não há uma redução eficaz de outros parâmetros como cor e toxicidade crônica. A perda de substratos tóxicos por volatilização e uma possível contaminação de lençóis freáticos por percolação também são desvantagens desse tipo de processo.[6, 18]

II.3.3.2 – Anaeróbio

Processos anaeróbios utilizam-se de consórcios microbianos para a degradação de poluentes orgânicos a metano, hidrogênio e outros compostos inorgânicos, através de vias hidrolítica e fermentativa. Geram uma menor quantidade de lodo, com um custo para disposição de apenas 10% daquele para uma planta aeróbia correspondente. Apesar disso, ao contrário dos tratamentos biológicos aeróbios, os anaeróbios estão mais suscetíveis às variações de carga orgânica, pH e temperatura, apresentando ainda menores eficiências de remoção de DBO e DQO pois muitas vezes os efluentes a serem tratados apresentam características inibitórias à degradação metanogênica, mecanismo utilizado pelos microrganismos anaeróbios. Com isso, dificilmente será utilizado como um tratamento final, criando a necessidade de um tratamento posterior para o efluente, um polimento. Ultimamente, processos anaeróbios vêm sendo empregados principalmente em conjunto com aqueles aeróbios de forma alternada, de modo que parte do lodo em excesso do processo aeróbio possa ser utilizado como suplemento nutricional pelo reator anaeróbio, não permitindo no entanto uma eficiente degradação de compostos de alta massa molar. [6, 18, 28 - 30]

Uma característica importante desse tipo de tratamento é a decomposição da matéria orgânica em metano, dióxido de carbono e um lodo rico em nutrientes. Essa geração de metano é significativa quando o efluente a ser tratado é concentrado. Este biogás tem grande potencial de combustível alternativo, podendo ser aproveitado como fonte de energia. Além disso, outra vantagem é a falta de aeração, reduzindo significativamente os custos operacionais. [6, 31]

Podem ser utilizados na forma de diversos biorreatores, entre eles o reator anaeróbio de manta de lodo (UASB), filtros anaeróbios e lagoas de estabilização anaeróbias.

II.4 – Principais efluentes gerados e seus tratamentos

Na Indústria de Celulose, seus efluentes irão depender da matéria prima utilizada, da tecnologia aplicada, de práticas de gerenciamento, da recirculação ou não de efluentes e da quantidade de água utilizada. Porém, de maneira geral, é uma mistura complexa com alta DBO, turbidez, cor e sólidos suspensos, e baixa concentração de oxigênio dissolvido. O principal tipo de tratamento é o biológico, devido às altas cargas orgânicas, consistindo em um tratamento primário para a remoção de fibras, um secundário biológico e um terciário para polimento do efluente. [17]

A seguir será detalhado o tipo de efluente gerado em cada etapa e as características de seu tratamento.

a) Recebimento e picagem

A primeira operação em uma fábrica de celulose é descascamento da madeira. As cascas são removidas da madeira porque o teor de fibras presentes na casca é baixo, levando a um menor rendimento; aumenta o consumo de reagentes na polpação e no branqueamento; a lavagem e a depuração são mais difíceis e as propriedades de resistência da polpa ficam prejudicadas. Sendo assim, as cascas são o principal resíduo desta etapa, sendo queimadas em uma caldeira de biomassa de modo a gerar energia para a fábrica (poder calorífico da casca do eucalipto é de cerca de 4.000 kcal/kg). A casca também pode ser usada para fertilização do solo da própria floresta. [16]

Essa etapa também apresenta efluente líquido devido ao corte por via úmida. O efluente líquido porventura gerado apresenta-se normalmente com sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos, uma vez que removida as cascas restam os cavacos e os nós, ambos resíduos sólidos. Esses resíduos podem ser tratados por meio de métodos simples, como a decantação.

b) Polpação

O processo de polpação Kraft realizado com NaOH e Na₂S, remove aproximadamente 90% da lignina presente na madeira, e produz o licor negro, efluente líquido, alcalino, com altas concentrações de carga orgânica e de espécies fenólicas. O processo Kraft apresenta como principal característica um sistema de recuperação dos compostos químicos utilizados no cozimento. [32]

Parte do licor negro gerado na etapa de polpação é recirculado para o digestor como diluente, a fim de minimizar a quantidade de água utilizada nessa etapa. A outra parte do licor negro continua nas etapas seguintes do processo Kraft. O licor preto concentrado, rico em matéria orgânica constituintes da madeira, gerado após a etapa de evaporação é queimado na caldeira de recuperação para produzir vapor e energia elétrica para o processo. Além disso, a caldeira de recuperação atua como um reator, produzindo licor verde, constituído por carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio (Na₂S), recuperando assim grande parte dos sais de sódio, e destruindo a matéria orgânica dissolvida da madeira. O licor verde gerado passa pela etapa de caustificação, onde o licor branco é produzido, solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), que é reutilizado no cozimento. Dessa forma, elimina-se uma fonte potencial de geração de efluentes contaminados a partir de um processo de circuito fechado, não necessitando de um tratamento específico para o rejeito gerado nessa etapa. [16]

O cozimento Kraft também gera rejeitos sólidos. A madeira recebida apresenta nós, ou seja, pontos de inserção dos galhos no tronco. Esses nós estão presentes nos cavacos como todo o resto do tronco, porém são de mais difícil cozimento. Além dos nós, há também cavacos mais densos, mais espessos, sobre-dimensionados ou provenientes de uma madeira defeituosa que não se impregnam bem. Nesses casos a madeira fica parcialmente deslignificada no cozimento, suas fibras não se individualizam, e precisam ser separados da polpa. O sistema de recuperação também resolve o problema desses resíduos sólidos.

c) Depuração

Nessa etapa, são separados os nós da polpa marrom, polpa não branqueada gerada no cozimento. Esses nós são os resíduos sólidos gerados nessa etapa. Depois de separados eles são lavados e armazenados em silos. [16]

d) Branqueamento

A etapa de Branqueamento é precedida da de Lavagem. O que normalmente se faz é utilizar o efluente saído dos últimos estágios de branqueamento para a lavagem da polpa dos primeiros, sempre que possuírem pH compatíveis entre si. Com isso, além de reduzir o consumo de água, há a concentração da carga orgânica nos efluentes dos estágios iniciais, tornando mais viável o seu tratamento, com um custo de operação e da construção da unidade de tratamento reduzidos.

O efluente de celulose Kraft após a etapa de Lavagem é caracterizado pela presença de sólidos suspensos, elevada DBO, lignina residual, elevado pH e coloração marrom. A adição de cloro e compostos clorados na etapa de Branqueamento gera compostos organoclorados. Esses compostos são conhecidos como recalcitrantes, porque possuem estruturas químicas pouco comuns na natureza, como a ligação C-Cl, e portanto, de difícil degradação. [33]

O efluente gerado após essa etapa é rico em matéria orgânica e compostos organoclorados. Nesse efluente é encontrado carboidrato, lignina dissolvida, cor, elevada DQO e DBO, compostos clorados inorgânicos como o ClO_3^- , compostos organoclorados como dioxinas e clorofenóis, além de componentes orgânicos voláteis como acetona, clorofórmio e clorometano. [33]

Os sistemas de tratamento mais utilizados na Indústria de Celulose para os efluentes gerados após a etapa de Branqueamento são os de tratamento biológico, principalmente, Lodos Ativados e Lagoas Aeradas, pois são muito eficientes na remoção de matéria orgânica biodegradável. Em geral, tratamentos anaeróbicos são pouco utilizados. Apesar da elevada eficiência no tratamento de resíduos biodegradáveis, esses sistemas de tratamento biológicos convencionais apresentam limitações para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes. Essas limitações têm impulsionado a busca por novas tecnologias capazes de remover esse tipo de composto,

como os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Dentre eles, destacam-se na Indústria de Celulose a Fotocatálise Heterogênea, Ozonólise e o Reagente Fenton.[33]

Fotocatálise Heterogênea degrada lignina; dioxinas; di, tri e tetracloro derivados de metano e etano; fenol; pentaclorofenol utilizando-se ZnO, ouTiO₂ como catalisadores. No tratamento dos efluentes a Fotocatálise Heterogênea possui elevada eficiência na redução de cor e de fenóis totais com pequenos tempos de irradiação. No entanto, na redução do teor de carbono orgânico total, esse processo de tratamento não atinge graus de desempenho significativos, para isso seria necessário aumentar o tempo de tratamento, podendo comprometer a viabilidade econômica do processo. [32]

O processo oxidativo avançado (POA) empregando reagente Fenton associado aos processos de tratamento biológicos convencionais é mais uma alternativa para o tratamento de compostos recalcitrantes. Esse tipo de tratamento é empregado com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade do efluente bruto, minimizando o tamanho das Lagoas, ou aumentando a vazão do efluente tratado. O reagente Fenton possui elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos, com custo relativamente baixo e facilidade operacional. A viabilidade técnica do reagente Fenton na Indústria de Celulose se dá pela sua elevada eficiência na remoção de DQO. [24]

A matéria orgânica recalcitrante oriunda do efluente de celulose Kraft de branqueamento tem mais uma possibilidade de tratamento, através da Ozonólise. Esse tratamento com ozônio tem sido utilizado, principalmente, no pós-tratamento de efluentes, mas sua reconhecida eficiência no aumento da biodegradabilidade dos efluentes e conseqüente aumento da DBO sugere sua utilização como pré- tratamento, antes do tratamento biológico. [33]

A Figura 3 apresenta as etapas de produção de celulose e seus efluentes, com o respectivo destino comumente dado a estes.

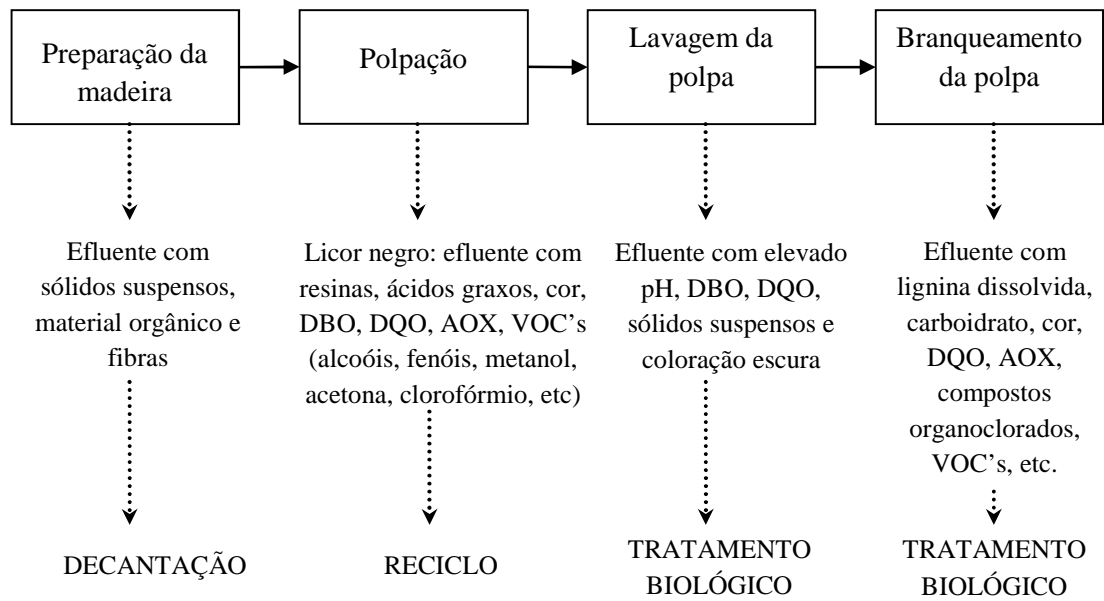


Figura 3 - Destino dos efluentes do processo de polpação Kraft.

Capítulo III – Aspectos de Mercado

III.1 – Evolução histórica nacional do mercado de celulose

A primeira fábrica de papel foi instalada no Brasil em 1852, porém até 1950, o país ainda possuía apenas algumas pequenas fábricas que importavam praticamente toda a celulose que consumia. O número de empresas crescia com o aumento da demanda e do mercado consumidor.

Os primeiros investimentos relevantes no setor surgiram com Plano de Metas do Governo Kubitschek (1956-1960), baseado no modelo clássico de substituições das importações. O modelo tinha como objetivo atender o mercado interno consumidor de papel, sem ainda atentar para as vantagens competitivas do Brasil frente ao mercado mundial. A partir de então, o Governo passou a apoiar o desenvolvimento dessa indústria no Brasil através de financiamentos, principalmente através do BNDES, e medidas tarifárias.

O aumento da produção de papel fez crescer a demanda por celulose e o interesse em produzir pasta celulósica. Um dos primeiros impasses para a produção nacional de celulose ocorreu porque a espécie vegetal utilizada como matéria prima para a extração de celulose não era favorável às condições climáticas brasileiras. A tecnologia de produção de papel, até então conhecida, utilizava celulose de coníferas, árvores das quais se extrai celulose de fibra longa. Em 1954, a Indústria de Papel Leon Feffer S.A. (atual Cia Suzano de Papel e Celulose) com o apoio da Universidade da Flórida, aprimorou o processo de fabricação de papel utilizando a celulose de eucalipto. O eucalipto fornece celulose de fibra curta e mostrou-se extremamente produtivo para grandes plantações no Brasil.

Em 1967, a empresa José Carlos Associados – Consultores Industriais realizou uma pesquisa num cenário de 282 fábricas de celulose, pasta mecânica e de todos os tipos de papel, com o objetivo de traçar um perfil da indústria no Brasil. A pesquisa revelou que as empresas brasileiras careciam de capacidade produtiva capaz de gerar economias de escala para redução dos custos e maior eficiência de produção. A pesquisa serviu de base para o Governo traçar novos rumos de incentivo para o setor, induzindo

progressivamente o aumento da capacidade produtiva e a formação de florestas plantadas para fornecimento de matéria-prima.

Em 1968, a empresa norueguesa Borregaard, com o apoio do governo brasileiro, instalou uma fábrica no Rio Grande do Sul com foco na exportação de celulose não branqueada. Este projeto foi um marco no desenvolvimento do setor porque demonstrava que a celulose de fibra curta reunia condições competitivas no mercado internacional. Além disso, a fábrica gerou impactos ambientais elevados, demonstrando a necessidade de equipamentos e legislação de controle ambiental.

Os anos 70 foram difíceis para o setor de celulose, devido ao aumento do preço das matérias-primas no mercado internacional e aos choques do preço do petróleo. Esse novo cenário forçou o país a um novo ciclo de substituição das importações e um maior volume de exportações. O primeiro grande ciclo de investimentos no setor teve início no Governo Geisel (1974-1979) com o lançamento do II PND – Plano Nacional de Desenvolvimento -, e do I PNPC - Plano Nacional de Papel e Celulose. O Governo injetou recursos para projetos considerados prioritários para o setor com o objetivo de fortalecer o empresariado nacional. Além de incentivar a expansão da capacidade produtiva e a formação de florestas plantadas a partir de políticas de financiamento público e vantagens fiscais, visando o auto abastecimento e a inserção do país no cenário internacional. Grandes empresas como a Aracruz, Suzano, Votorantim surgiram graças a essas políticas públicas de incentivo ao setor de celulose.

Em 1974, ocorreu o Projeto Aracruz Celulose, outro importante acontecimento para o setor no Brasil, com volume de investimentos superior a US\$ 400 milhões com capacidade produtiva acima de 1000 toneladas/dia. O projeto foi considerado de êxito duvidoso pelo IFC (*International Finance Corporation*), pois defendiam que o Brasil não dispunha de experiência para realizar um empreendimento de tal magnitude. O governo financiou o projeto sozinho, e hoje, a Aracruz Celulose, atual Fibria, possui a maior unidade fabril de celulose no mundo, é um dos maiores fornecedores internacionais de celulose.

O início dos anos 80 foi de consolidação da posição brasileira no mercado internacional, incentivado pelo aumento da capacidade produtiva, pela proteção ambiental e melhoria do processo produtivo, através dos controles do processo e da introdução de novos equipamentos, aumentando assim, a competitividade do setor.

A crise econômica provocada pelos Planos Collor I e II, na primeira metade dos anos 90, foi crítico para as empresas nacionais, devido a queda geral dos preços da celulose no mercado internacional e a internacionalização e globalização do setor, com a diminuição indiscriminada das barreiras tarifárias prejudicando a atividade industrial nacional. A segunda metade foi marcada pela lenta recuperação da atividade industrial do setor. [34]

Em 2000, inicia-se o enfraquecimento do neoliberalismo, marcado pela política nas privatizações, com retomada dos investimentos públicos nos setores produtivos estratégicos nacionais. A economia mundial passa por um dos períodos de maior prosperidade e estabilidade da história até o final de 2008, quando é desencadeada a Crise de Crédito iniciada no mercado imobiliário norte-americano. O Brasil foi o único país do mundo em que a produção de celulose cresceu nesse período. Apesar do cenário de crise financeira internacional, o Brasil alcançou no ano de 2008 o posto de quarto produtor mundial de celulose – atrás apenas de Estados Unidos, Canadá e China. A posição foi mantida em 2010, quando o setor produziu 14 milhões de toneladas de celulose, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Maiores produtores mundiais de celulose em 2010. [35]

Posição	País	mil toneladas
1.	EUA	49.243
2.	China	22.042
3.	Canadá	18.536
4.	Brasil	14.164
5.	Suécia	11.877
6.	Finlândia	10.508
7.	Japão	9.393
8.	Rússia	7.421
9.	Indonésia	6.278
10.	Chile	4.114
11.	Índia	3.931
12.	Alemanha	2.762
	Demais	25.313
TOTAL MUNDO		185.582

Altos investimentos da indústria e o desenvolvimento econômico do Brasil influenciaram positivamente na produção de celulose na primeira década de 2000. O setor praticamente dobrou o volume de celulose produzido nesse período, segundo a Figura 4.

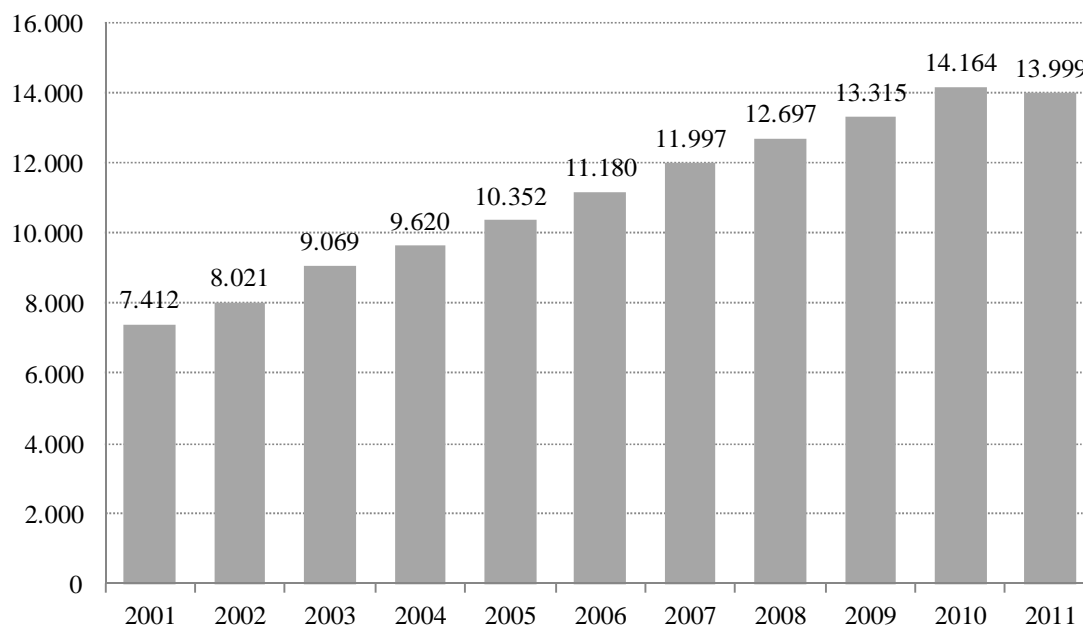


Figura 4 - Evolução da produção brasileira de celulose de 2001 a 2011, em mil toneladas. [36]

III.2 – A Indústria de Celulose

A indústria de celulose é altamente globalizada e intensiva em capital. A tecnologia não é restrita, a não ser pelo elevado custo financeiro para a aquisição das máquinas e equipamentos de uma fábrica.

A indisponibilidade de terras, a subutilização de tecnologia e a dificuldade logística de suprimento e fornecimento, mais do que diminuir a competitividade, podem tornar um projeto inviável. A propriedade de viveiros e de laboratórios com a finalidade de alcançar o melhoramento genético das espécies e aprimoramento no manejo florestal são aspectos fundamentais para garantir uma melhor produtividade. As linhas atuais de pesquisa buscam além do aumento do Incremento Médio Anual (IMA – taxa de crescimento anual em volume de madeira, num determinado período de tempo) por hectare, o aumento do rendimento da polpa (minimização da quantidade de lignina

associada), da densidade (maximização da concentração de fibras na polpa) e da resistência a doenças e a umidade.

As principais indústrias de celulose se caracterizam pelos altos investimentos e grandes estímulos a projetos florestais para garantir o suprimento da madeira necessária à produção. No Brasil, uma fábrica típica de celulose de fibra curta tem capacidade entre 1,0 milhão e 1,5 milhão de t/ano, cerca de 4 milhões de m³/d de madeira de eucalipto, sendo necessários investimentos em torno de R\$ 4 bilhões (incluindo investimento florestal). Os maiores produtores nacionais de celulose podem ser vistos na Tabela 2, juntamente com sua produção em 2009. [8]

Tabela 2 – Produção em toneladas dos maiores produtores nacionais de celulose em 2009 e seu percentual de participação. [37]

Empresas	Produção (t) em 2009	Participação
Fibria	5.177.402	38,9%
Suzano Papel e Celulose	2.308.931	17,3%
Klabin SA	1.458.730	11,0%
Celulose Nipo-Brasileira SA Cenibra	1.204.258	9,0%
International Paper do Brasil Ltda	807.990	6,1%
Veracel Celulose SA (Stora Enso)	51.997	0,4%
Jari Celulose SA	332.520	2,5%
Lwarcel Celulose Ltda	240.363	1,8%
Rigesa Celulose, Papel e Embs SA	216.663	1,6%
Norske Skog Pisa Ltda	151.320	1,1%
Orsa Celulose, Papel e Embs SA	111.912	0,8%
Iguaçu Celulose, Papel SA	110.665	0,8%
Celulose Irani SA	77.380	0,6%
Melhoramentos Papéis Ltda	62.021	0,5%
Stora Enso Arapoti Ind de Papel Ltda	61.572	0,5%
Nobrece SA - Celulose e Papel	58.838	0,4%
Melhoramentos Florestal SA	55.228	0,4%
Primo Tedesco SA	54.178	0,4%
Demais	304.924	2,3%
Brasil	13.314.873	

Na última década altos investimentos em pesquisa e desenvolvimento propiciaram um aumento significativo da produtividade da produção de celulose nacional. Esse crescimento da produtividade pode ser observado a partir da Figura 5 que mostra a evolução da capacidade instalada em toneladas de celulose de fábricas no Brasil nos últimos anos.

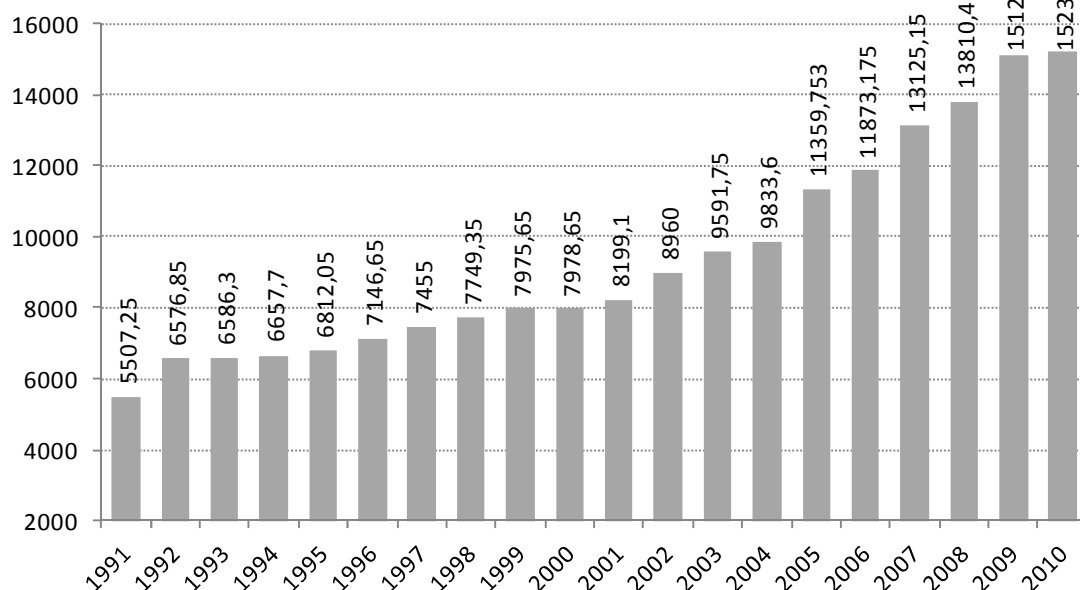


Figura 5 - Evolução da capacidade de produção de celulose, em mil toneladas, no Brasil de 1991 a 2010. [37]

A capacidade instalada no Brasil saltou de 7,6 milhões t/ano em 2000, para 15 milhões de t/ano em 2009. Segundo o BNDES, ocorreu o equivalente a um crescimento anual de 7,7%. A maior parte desse crescimento é devido à celulose de mercado proveniente do eucalipto, celulose de fibra curta, destinada à exportação, acarretando num aumento da participação brasileira no mercado internacional.

A Figura 6 mostra um estudo realizado pela Bracelpa da evolução anual da produção, exportação e importação de pastas celulósicas no período de 2000 a 2009. Segundo dados da Consultoria Risi, em 2000 o país produzia 4,4% de toda a celulose produzida no mundo, em 2009, passou a produzir 8,7%. Considerando apenas a celulose de mercado (celulose que é negociada e não aquela que alimenta a produção de plantas de papel), essa participação aumentou de 8,5% para 18,3%.

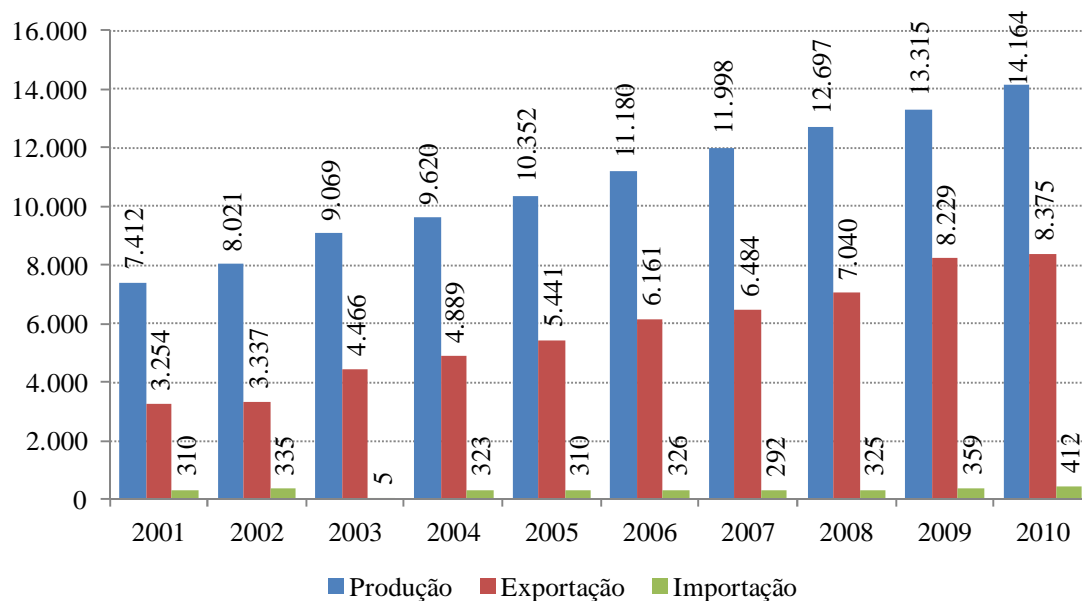


Figura 6 - Evolução anual da produção, exportação e importação brasileira de celulose em mil toneladas, de 2001 a 2010. [36]

Quanto ao destino da produção brasileira de celulose, pode-se dividir em consumo próprio, vendas no mercado doméstico e exportações. Em 2010, 59% da celulose produzida no Brasil foi destinada a exportação, 11% a vendas no mercado doméstico e 30% para o consumo próprio. As fábricas de celulose e de papel geralmente estão integradas. Por isso, fábricas consomem a sua própria celulose produzida para fabricar papel. A celulose de mercado, celulose negociada, pode ser destinada ao mercado interno ou externo.

A partir das informações apresentadas conclui-se que a produção brasileira de celulose é voltada para a exportação. Sendo a celulose de fibra curta, originada do eucalipto, a celulose de mercado mais exportada pelo Brasil.

A celulose de fibra longa é a mais comercializada no mundo, representando 45% da produção mundial. Em 2004, a celulose de fibra longa foi responsável pelo aumento da produção de polpa. De acordo com o *Market Pulp Association* (associação de indústrias que representa os produtores de celulose de mercado dos Estados Unidos), nesse ano, a produção de celulose de fibra longa cresceu 4,9%, enquanto que a celulose de curta cresceu apenas 1,5%. Essa predominância da produção mundial para a celulose de fibra longa é devido à maior produção de pasta celulósica está concentrada nos países

do hemisfério norte. A espécie vegetal que se adapta às condições climáticas desses países é a conífera, árvore do qual se extrai celulose de fibra longa.

O mercado de celulose é caracterizado por sofrer rápidas flutuações nos preços devido às oscilações mundiais de oferta e demanda. As flutuações imprevisíveis do preço da celulose acarretam em consequências graves para a indústria como excesso de capacidade, perda de inventário e financeiras. No final dos anos 90, ocorreu uma dessas oscilações inesperadas no preço da celulose devido à baixa demanda. Em novembro de 1996, o preço da celulose caiu para US\$ 570 por tonelada. Em março de 1997, os preços continuaram a cair, US\$ 510 por tonelada. Entretanto, no segundo trimestre de 1997 os preços começaram a subir gradativamente, e a demanda por celulose voltou a crescer em quase todo o mundo. Em novembro desse mesmo ano, o preço da celulose subiu para US\$ 610 toneladas.

A indústria de celulose é bastante intensiva em energia, no entanto é considerada eficiente energeticamente. Essa eficiência energética é garantida porque a indústria de celulose gera a sua própria eletricidade, através da queima de cavacos e dos resíduos químicos gerados no processo de polpação. Algumas indústrias são, inclusive, capazes de produzir toda a energia necessária para executar suas usinas. A evolução da biotecnologia e da engenharia permitiu o “licor negro”, resíduo químico gerado do processo de polpação, ser gaseificado e convertido em combustível líquido, transformando as indústrias de celulose em verdadeiras biorrefinarias. Uma importante motivação para a aplicação dessa tecnologia geradora de energia é que a *American Forest & Paper Association* (associação americana de indústrias florestais, de celulose, de papel, papel cartão) previu que 10 por cento da demanda de combustível diesel dos EUA poderia ser satisfeita através da gaseificação do “licor negro”. Embora ainda seja necessário mais pesquisa e desenvolvimento para permitir a aplicação em larga escala, algumas indústrias já estão colocando em prática essa tecnologia, como a Chemrec na Suécia. [2]

III.3 – Competitividade

As principais estratégias competitivas adotadas pelas empresas de celulose de mercado dividem-se em duas linhas de ação: [34]

i) Estratégias de Produção: procuram melhorar a produtividade e a qualidade das florestas através de pesquisas genéticas; proteger o meio ambiente, reduzir o desmatamento e a poluição; procuram melhorar o processo de fabricação de celulose com o desenvolvimento de novos produtos; procuram aumentar eficiência produtiva e obter ganhos de escala;

ii) Estratégias de Mercado: integração com a produção de celulose e integração com a distribuição dos produtos finais; fusões e aquisições de empresas; priorização de segmentos de mercado com maior valor agregado; melhoria do relacionamento com o cliente.

O setor florestal brasileiro é referência mundial por sua competitividade. O ganho de produtividade garante competitividade o que traduz vantagem para o setor de celulose, resultando em perspectiva única de investimentos e na gradativa melhora da posição do país no ranking de produtores. A elevada produtividade do setor de celulose no Brasil é atribuída a uma série de fatores, dentre os quais o rápido ciclo de crescimento da árvore de eucalipto é um dos mais relevantes. A árvore de eucalipto, fonte de matéria prima para a indústria de celulose brasileira, cresce aproximadamente sete vezes mais rápido que as coníferas, árvores utilizadas como fonte tradicional de matéria prima pela maioria dos países produtores localizados no hemisfério norte. Além desse aspecto, altos investimentos em pesquisa e desenvolvimento, clonagem de mudas e o uso de florestas plantadas para a produção de celulose colaboram com a elevada produtividade da indústria nacional. A floresta nativa e a floresta plantada convivem harmoniosamente. A diferença entre elas é que a floresta nativa é composta de espécies de determinada região, que se formaram sem a interferência humana, já a floresta plantada se desenvolveu a partir de intervenções controladas por um sistema de produção para fins industriais. As florestas plantadas garantem elevados níveis de produtividade – maior rendimento por metro cúbico de madeira por hectare a cada ano. A produção é viabilizada com uma ocupação relativamente menor de terras, se comparadas com a área disponível para plantio no Brasil. A elevada produtividade é sem dúvida um ganho para o setor que garante vantagens competitivas no mercado internacional, mas a indústria nacional enfrenta também desvantagens como a carga

tributária e os custos logísticos. Assegurar a competitividade é um desafio para o setor. [39]

As empresas nacionais de celulose reivindicam a desoneração tributária dos investimentos. A medida é fundamental num cenário internacional, onde países concorrentes procuram não onerar o que investem em tributos, conseguindo assim produtos mais competitivos. [39]

Segundo dados da Bracelpa, nos próximos dez anos as empresas do setor investirão US\$ 20 bilhões em construção de novas unidades, aumento da base florestal e na modernização de fábricas já em operação. Do total investido, US\$ 3,4 bilhões serão pagos em impostos, valor que poderia ser direcionado para novos projetos de pesquisa e inovação.

O desenvolvimento de infraestrutura para escoamento da produção também é um desafio para o setor. Estudo da Bracelpa aponta as 26 obras de transporte ferroviário, rodoviário e portuário fundamentais para a viabilização dos investimentos. Dessas, cinco são urgentes: alternativa para o Porto de Itaqui (MA), adequação da capacidade do Porto de Santos (SP), restauração do acesso ferroviário do Porto de Paranaguá (PR) e a duplicação (ou triplicação) da BR 101 e da BR 381 (MG).

No capítulo a seguir é apresentada a metodologia utilizada para o estudo ao qual o presente trabalho se propõe.

Capítulo IV – Metodologia do Estudo Tecnológico

A prospecção tecnológica pode ser definida como um meio de mapear, sistematicamente, desenvolvimentos científicos e tecnológicos futuros capazes de influenciar de forma significativa uma indústria, a economia ou a sociedade. Seu maior objetivo é identificar as áreas estratégicas de pesquisa e as tecnologias emergentes que possuem a propensão de gerar os maiores benefícios econômicos e sociais. Ela visa incorporar a informação ao processo de gestão tecnológica, buscando prever possíveis estados futuros da tecnologia ou condições que afetam sua contribuição para as metas estabelecidas (Coelho, 2003). [40, 41]

Diferentemente das atividades de previsão clássica, que se dedicam a antecipar um futuro suposto como único, os exercícios de prospecção são construídos a partir da premissa de que são vários os futuros possíveis. Esses são tipicamente os casos em que as ações presentes alteram o futuro, como ocorre com a inovação tecnológica. Avanços tecnológicos futuros dependem do modo complexo e imprevisível das decisões tomadas no presente por um conjunto relativamente grande de agentes. [40]

Assim, o estudo prospectivo possibilita a organização e a estruturação dos desafios futuros, e a avaliação das opções estratégicas por especialistas ou por um grupo de atores. Como não existem dados sobre o futuro, o julgamento pessoal e subjetivo é, muitas vezes, um dos únicos meios de obtenção de informações sobre o futuro. [42]

Essa possibilidade de antecipar o futuro tecnológico e seu desenvolvimento pode significar uma interessante vantagem competitiva, tanto para as empresas envolvidas, como para o próprio país. A identificação de novas tecnologias e a habilidade de avaliar o tempo de vida de uma tecnologia já existente são fatores importantes para definir que áreas de pesquisa e desenvolvimento (P&D) devem receber maiores investimentos, e para aumentar a competitividade entre empresas. [42]

Para a realização de um estudo prospectivo, muitas vezes é necessário um monitoramento prévio de uma determinada tecnologia de interesse. O monitoramento dessa tecnologia possibilita o estabelecimento de um mapa inicial de conhecimentos essenciais de um determinado setor, sendo que devem ser selecionadas apenas as informações de real importância, assim como devem ser identificadas novas oportunidades e sinais de mudança dessa tecnologia. A prospecção tecnológica e o monitoramento de uma determinada tecnologia são os principais meios para

determinação das tendências de mercado. Existem várias ferramentas para a realização desses estudos, dentre elas a análise de patentes e de artigos publicados, sendo que é mais adequado o uso simultâneo de diferentes técnicas e métodos quantitativos e qualitativos, dado que nenhum deles é capaz de, sozinho, atender às necessidades em questão [40]

O levantamento de dados para o presente estudo foi realizado por pesquisas em bases de dados *online* de artigos científicos e patentes, a partir de palavras-chave definidas previamente. Essas palavras foram iguais na busca de artigos científicos e patentes para que a comparação de resultados pudesse ser feita de maneira mais fidedigna. A análise desses resultados tem a importância de avaliar onde o conhecimento tecnológico já está consolidado e então tentar prever em que direção devem ser feitos os esforços de investimento em atividades de pesquisa e desenvolvimento.

De modo a alcançar o objetivo do estudo e mapear as tecnologias utilizadas em tratamento de efluentes na Indústria de Celulose, foi elaborado um conjunto de categorias, a fim de organizar os resultados e criar uma discussão em torno destes. Os resultados da análise de artigos científicos e patentes foram também comparados entre si, além de analisados individualmente, de modo a avaliar se o que está sendo investigado pode se tornar tecnologia concreta. As discussões sobre os resultados obtidos nas buscas foram baseadas na interpretação das autoras do presente estudo. Sendo assim, não há impedimento para que conclusões diferentes sejam formuladas por terceiros.

Além das pesquisas de artigos e patentes em bancos de dados on-line, está apresentado um exemplo de indústria de celulose, utilizado para investigar o manuseio de efluentes da Indústria de Celulose em um cenário real.

IV.1 –Análise de artigos científicos

A pesquisa realizada na base de dados *online Science Direct* (www.sciencedirect.com) foi feita utilizando-se a busca avançada (*advanced search*), na aba de Periódicos (*journals*) para Artigo (*article*) e Revisão de artigo (*article review*), o que permite uma busca focada em artigos e revisões de artigos publicados em

periódicos. A fim de se obter um resultado globalizado, as palavras-chave foram inseridas na língua inglesa. Foram elas “*Pulp Mill*” (Indústria de Celulose) e “*Effluent*” (efluente). A pesquisa retornou publicações entre os anos de 1967 e 2012.

Inicialmente com uma busca por essas palavras presentes em todo o corpo dos documentos, obteve-se um resultado de 5.885 artigos. Como “*Mill*” e “*Effluent*” são palavras muito genéricas, há um retorno muito grande de artigos não relacionados com o objeto de nosso estudo. Desta forma, para refinar a busca, a localização das palavras-chave foi restrita aos campos “*Abstract*” (resumo), “*Title*” (título) e “*Keywords*” (palavras-chave). A página de buscas pode ser vista na Figura 7.

The image shows a screenshot of the Science Direct search interface. At the top, there are tabs for 'All Sources', 'Journals', and 'Books'. To the right, there are links for 'Advanced search' and 'Expert search', along with a 'Search tips' link. The main search area contains two search boxes. The first box contains 'Pulp Mill' and the second box contains 'Effluent'. Both boxes have a dropdown menu set to 'Abstract, Title, Keywords'. Below the search boxes, there is a 'Subject' section with a dropdown menu showing options: '- All Sciences -', 'Agricultural and Biological Sciences', 'Arts and Humanities', and 'Biochemistry, Genetics and Molecular Biology'. The 'Limit by document type' section has several checkboxes: 'Article' (checked), 'Review Article' (checked), 'Short Survey' (unchecked), 'Short Communication' (unchecked), 'Correspondence, Letter' (unchecked), 'Discussion' (unchecked), 'Book Review' (unchecked), 'Product Review' (unchecked), 'Editorial' (unchecked), 'Publisher's Note' (unchecked), and 'Erratum' (unchecked). The 'Date Range' section has a radio button for 'All Years' (selected) and a dropdown for '1993' to 'Present'. At the bottom, there are input fields for 'Volume', 'Issue', and 'Page', and a 'Search' button with a 'Recall search' link.

Figura 7 – Página de busca de artigos do site Science Direct, em abr. 2012.

Obteve-se então um universo de 578 artigos científicos publicados, desde 1967 até o presente, sendo que destes, 575 são relevantes ao tema estudado, ou seja, de fato estão relacionados com a Indústria de Celulose, integrada ou não à de Papel. Os artigos científicos que não fazem menção à indústria em questão foram desconsiderados da análise.

Uma avaliação com base na leitura integral dos artigos permitiu que as publicações fossem classificadas de acordo com o seu enfoque, seguindo a descrição abaixo:

i. Enfoque no efluente

- a. Caracterização do efluente – artigos que realizam análise qualitativa e/ou quantitativa do efluente, como por exemplo: compostos presentes, medição de composto, propriedades;
- b. Método para caracterização do efluente – descrição e, ou, estudo;
- c. Uso de constituintes do efluente para outros fins – pesquisas em torno de alternativas ao tratamento, com aplicação direta do efluente em outro processo ou lugar;

ii. Enfoque no efeito do efluente

- a. Caracterização ou qualidade do corpo receptor – engloba artigos com análise direta da qualidade de corpos d'água, sedimentos, entre outros, ou seja, lugares que recebem o efluente da fábrica de celulose, tratado ou não;
- b. Influência em organismos – engloba artigos com interesse no efeito que algum componente do efluente ou o efluente como um todo tem ao entrar em contato com um organismo. A análise é feita com organismos “in situ” (truta, crustáceos, mexilhões, etc) ou em laboratório (mesmos organismos que “in situ”, além de ratos, células humanas específicas, etc). Pode envolver reprodução, sobrevivência, crescimento, mutagenicidade, entre outros efeitos;
- c. Metodologia de análise da influência em organismos ou metodologia de análise do corpo receptor – descrição e/ou estudo.

iii. Enfoque no tratamento

- a. Tratamento biológico;
- b. Tratamento químico;
- c. Tratamento físico;

iv. **Enfoque no processo**

- a. Mudanças no processo – pesquisas de mudanças no processo de produção de celulose a fim de alterar características ou reduzir a quantidade do efluente gerado.

v. **Outros enfoques**

- a. Estudo econômico;
- b. Eficiência energética.

Dentro destes, faremos uma análise mais detalhada de artigos encontrados com enfoque no tratamento, com o objetivo de avaliar quais metodologias e tecnologias vêm sendo utilizadas e/ou estudadas, observando se há alguma tendência.

IV.2 – Análise de patentes

A análise de documentos de patente foi realizada utilizando-se o banco de dados *online* do *Delphion* (www.delphion.com). É importante destacar que essa ferramenta de busca é considerada a fonte mais completa de informação sobre documentos de patente, o que auxiliou na análise das tendências na indústria de celulose, mais especificamente voltadas para o tratamento de efluentes.

Em um primeiro momento, selecionando a opção *Boolean Search*, foi feita uma busca no título, resumo ou reivindicações com a expressão “*pulp mill*” (indústria de celulose), para pedidos de patentes depositados a partir de 1967. Como resultado, foi obtido um total de 1.369 documentos de patente, concedidos ou não concedidos.

Como o número de documentos de patente encontrado foi muito elevado para um monitoramento tecnológico preliminar, foi feita uma busca mais refinada, dessa vez incluindo a palavra “*effluent*” (efluente) no campo referente ao título, resumo ou reivindicações e limitando os pedidos a somente aqueles que já foram concedidos. A Figura 8 mostra os detalhes da busca pelo site do *Delphion*.

Figura 8 - Página de busca de documentos de patentes do site Delphion, em maio/2012.

Com relação a essa nova busca e retirando as repetições (documentos de patente da mesma família), foram encontrados 94 documentos de patente relevantes para o estudo prospectivo. As repetições foram eliminadas com separando-se os documentos de patente por cada depositante e posteriormente buscando-se o seu número de prioridade. Analisando de uma maneira mais geral, os 94 documentos de patente foram organizados por país depositante, ano de depósito e tipo de depositante. Uma avaliação com base na leitura integral dos documentos de patente permitiu um estudo um pouco mais aprofundado, permitindo a separação dos documentos de patente por enfoque:

i. Enfoque no processo de produção

- a. Mudanças no processo – mudanças no processo de produção de celulose com a finalidade de melhorar a eficiência da produção da polpa, controlar e reduzir a quantidade do efluente gerado, e minimizar os custos referentes ao insumo e a energia utilizada no processo.

ii. Enfoque no equipamento

- a. Tratamento – equipamentos utilizados nos processos de tratamento, de forma a otimizar o tratamento;
- b. Processo – equipamentos utilizados para o monitoramento da geração de efluentes

iii. Enfoque no tratamento

- a. Tratamento biológico;
- b. Tratamento químico;
- c. Tratamento físico.

iv. Outros enfoques

- a. Utilização de efluentes do branqueamento da polpa em outras plantas;
- b. Controle da formação de espuma nos efluentes;
- c. Produção de dióxido de cloro para ser usado no branqueamento da polpa.

É muito comum documentos de patente que reivindicam o processo de tratamento acoplado ao próprio processo de produção da celulose. Essa é uma estratégia por parte do depositante de limitar o escopo da invenção, uma vez que os institutos de propriedade industrial exigem que a invenção esteja definida de modo claro e preciso. Assim, para diferenciar os tratamentos dos processos de produção para esses casos, foi determinado que se houvesse alguma mudança no processo de produção da celulose, ou do branqueamento da polpa, o enfoque estaria também no processo de produção. Se não houvesse mudança, o enfoque estaria somente no tratamento.

Como o foco do trabalho é voltado para os efluentes gerados pela indústria de celulose, foi realizada uma análise mais detalhada dos tratamentos.

IV.3 – Exemplo de uma Indústria de Celulose

A empresa Fibria Celulose S.A. foi escolhida para se analisar como uma grande Indústria de Celulose se comporta no que diz respeito ao tratamento de efluentes. Os dados foram obtidos pelo envio de perguntas diretamente à Consultora de Recuperação e Utilidades da Unidade de Aracruz em forma de questionário. O questionário consistiu nas seguintes questões:

- i.** Qual a capacidade instalada da indústria, e qual o percentual de utilização desta capacidade instalada?
- ii.** Qual a quantidade de efluente gerado em cada etapa do processo?
- iii.** O efluente gerado é tratado na própria planta ou enviado a uma unidade específica de tratamento?
- iv.** O efluente é tratado como um todo (ou seja, há a junção das correntes de efluente antes do tratamento), ou tratado separadamente, levando em consideração as características do efluente gerado em cada etapa?
- v.** Quais são os tipos de tratamento utilizados? (biológico, por membranas, etc.) - Se possível, indicar a ordem que estes são aplicados.
- vi.** Alguma fração do efluente tratado é reaproveitada na própria produção? Quanto e em qual etapa é utilizado?
- vii.** Quais as principais inovações realizadas pela empresa na área de tratamento de efluentes, ou que pretende realizar?
- viii.** Quais os principais desafios no tratamento de efluentes em uma indústria de celulose?

Dados complementares foram obtidos no Relatório Anual disponibilizado pela página na internet da Fibria – Relações com Investidores (fibria.foinvest.com.br).

Capítulo V – Resultados e Discussão

V.1 – Análise dos artigos científicos

Os 575 artigos científicos obtidos como resultado da busca realizada foram distribuídos por seu ano de publicação, como pode ser visto na Figura 9.

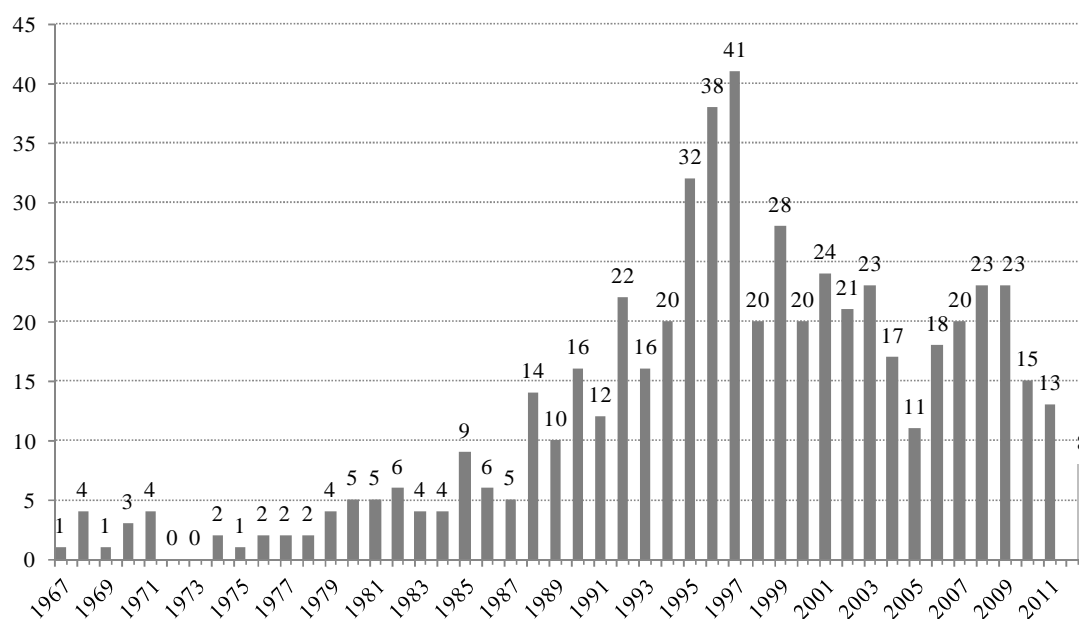


Figura 9 - Número de artigos científicos encontrados por ano de publicação.

Foi observado um aumento na publicação de artigos por volta do ano 1988, tendo um pico entre os anos 1995 e 1997. Após esse pico, a publicação manteve-se de certa forma constante. Esse aumento no interesse em pesquisa de cunho ambiental pode ser relacionado com o aumento da consciência ambiental a partir da década de 1990, quando houve o nascimento da responsabilidade ambiental, exemplificado pela realização em 1992 da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, ou Rio-92, em que o conceito de desenvolvimento sustentável foi consagrado, e pela criação da série de normas ISO 14000, desenvolvidas pela *International Organization for Standardization*, em 1993, estabelecendo diretrizes sobre a área de gestão ambiental dentro de empresas.

A seguir, fez-se uma classificação destes artigos de acordo com o enfoque das publicações, observado na Figura 10.

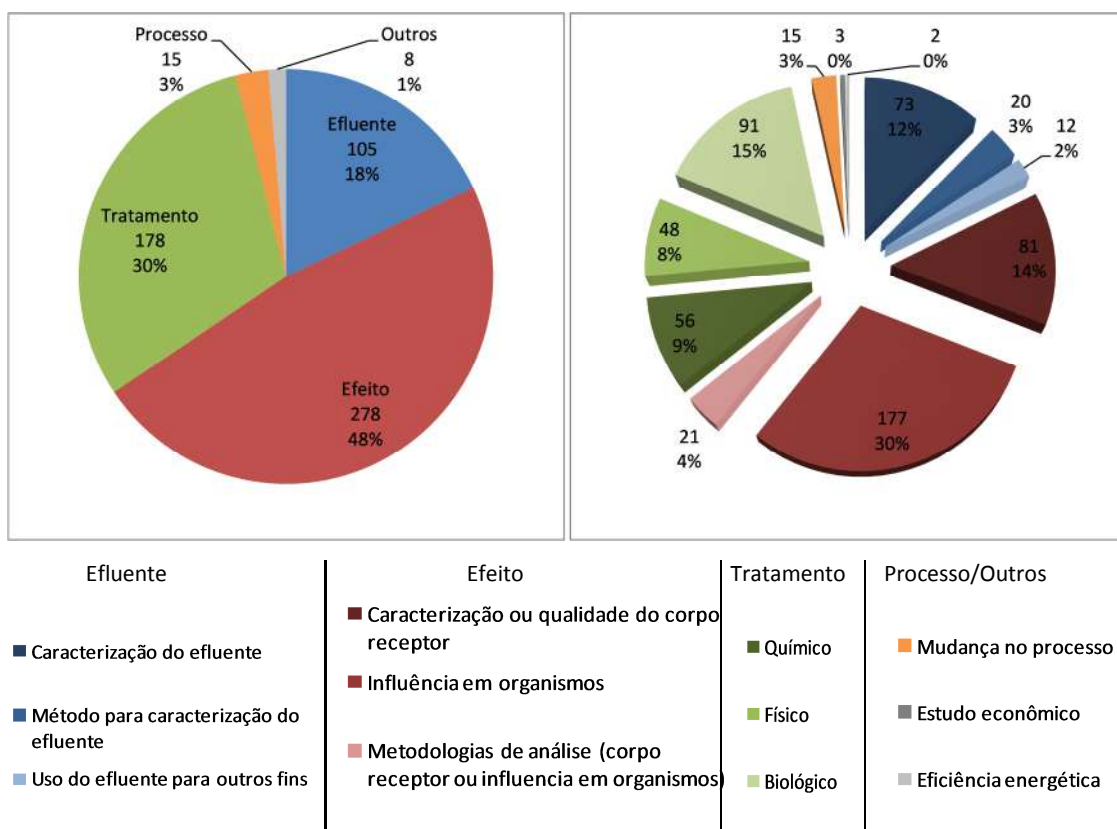


Figura 10 - Distribuição do enfoque dos artigos científicos encontrados.

Um mesmo artigo pode abordar mais de um assunto. Diferentes enfoques foram contabilizados em separado, o que pode representar uma soma maior que o resultado final que obtivemos. Na categoria “outros” estão aqueles artigos que não fazem parte do escopo deste projeto, ou seja, não possuem relação direta com o efluente e seu tratamento, contando com uma pequena parcela do universo de artigos. Esses artigos envolvem três estudos econômicos e um estudo de eficiência energética dentro da Indústria de Celulose. Entretanto, esses resultados foram mantidos no estudo, pois serão importantes para o exercício de monitoramento tecnológico.

O assunto mais abordado dentre os artigos analisados é o efeito que esse efluente tem no meio ambiente e nos organismos, representando quase a metade dos trabalhos, com 278 artigos. É necessário entender o efeito dos componentes, classificando seus riscos, para direcionar o estudo de tratamentos para aqueles com maior nocividade. Em

seguida, temos 178 artigos publicados com abordagem no tratamento, através de estudos referentes ao desempenho daqueles já existentes e propostas de novos tratamentos, representando aproximadamente um terço da análise. A análise do efluente possui uma quantidade significativa de estudos, com um total de 105 artigos com pesquisas sobre o assunto. Saber a composição dos efluentes e como eles como um todo ou seus compostos se comportam é de suma importância para melhor adequar o tipo de tecnologia em seu tratamento. O estudo e exposição de mudanças no processo com o intuito de reduzir a quantidade ou minimizar o caráter nocivo dos efluentes gerados aparece de forma tímida, totalizando 15 artigos publicados com esse fim. Porém, esse é um assunto que vem ganhando destaque entre as publicações nas últimas décadas, como pode ser visto na Figura 11. Esse fato está ligado à ideia de que é necessário reduzir o que está sendo levado ao tratamento, de modo que o custo com essa etapa seja minimizado.

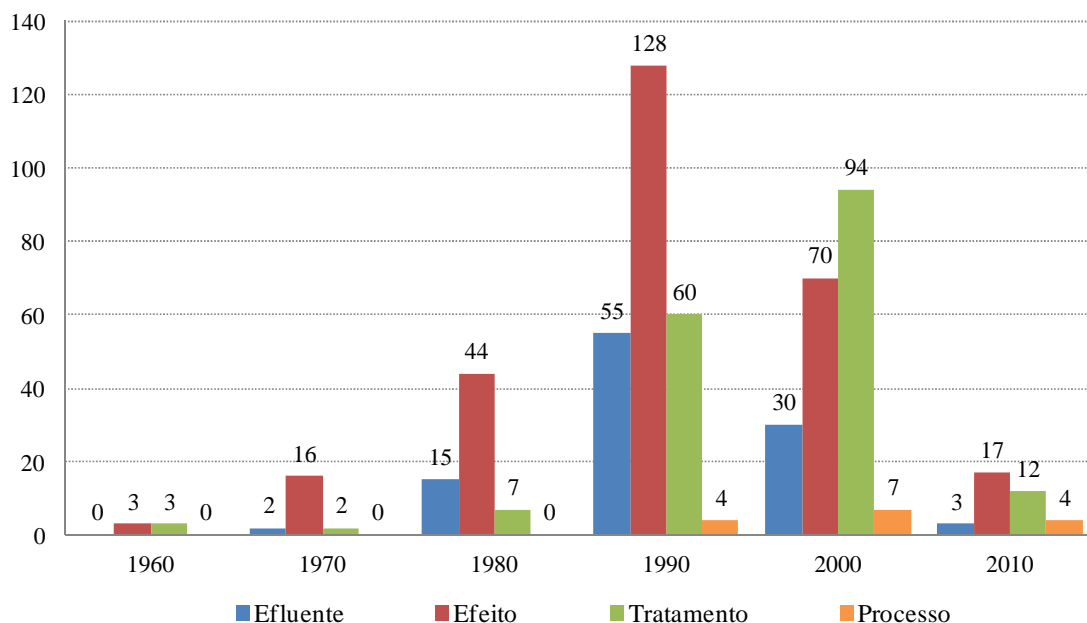


Figura 11 - Distribuição do enfoque dos artigos científicos encontrados da década de 1960 à de 2010.

Observando a evolução ao longo das décadas, conforme a Figura 11, também é possível afirmar que o interesse sobre o tratamento cresceu drasticamente na década de 1990, de sete artigos na década de 1980 para sessenta artigos publicados. Ainda na década de noventa, o estudo sobre os efeitos dos efluentes da indústria foi marcante,

contando com 128 artigos publicados. Uma vez que esses efeitos são conhecidos, e que também se conhece os componentes presentes nesses efluentes e suas características (55 artigos publicados nesse sentido na década de 1990), esse tipo de enfoque diminui na década seguinte, dando lugar para o tratamento em si. Esse resultado dá força à ideia de que, após leis ambientais mais restritivas, houve um interesse maior na pesquisa de tratamentos eficientes a ponto de se atingir efluentes com a qualidade requerida.

Lembrando que até a presente data a década de 2010 representa apenas dois anos, portanto sua quantidade de artigos é reduzida, devendo ser encarada apenas como uma tendência para a década, e não como um resultado final.

V.1.1 – Análise do tipo de tratamento usado

Dentro do universo de artigos científicos publicados, deu-se destaque àqueles com exposição de tipos de tratamento de efluentes na Indústria de Celulose. A Tabela 3 expõe o número de artigos publicados relacionados ao tratamento de efluentes de acordo com o país de origem dos autores.

Tabela 3 - Número de artigos publicados relacionados ao tratamento de efluentes por país de origem dos autores.

País	Quantidade de artigos publicados
Canadá	47
Finlândia	28
Índia	21
EUA	18
Suécia	17
Brasil	10
Turquia	9
Chile	7
Espanha	7
Portugal	6
África do Sul	4
Austrália	4
Reino Unido	4
Outros	28

Como pode ser visto na Tabela 3, o Canadá é o país com a maior publicação de artigos na base de dados pesquisada. Em seguida vem a Finlândia e a Índia, com 28 e 21 artigos publicados, respectivamente. O Brasil aparece em sexto lugar em número de publicações, com dez artigos científicos, todos publicados por universidades. Os países com menos de quatro publicações foram classificados como outros, sendo eles China, Irã e Malásia, cada um com três artigos publicados; Dinamarca, França, Polônia, Suíça e Tailândia com dois artigos cada; e com apenas uma publicação aparecem Alemanha, Áustria, Cuba, Egito, Japão, México, Nova Zelândia, Sérvia e Taiwan.

A Figura 12 apresenta o número de artigos científicos referentes ao tratamento de efluentes distribuídos por ano de publicação.

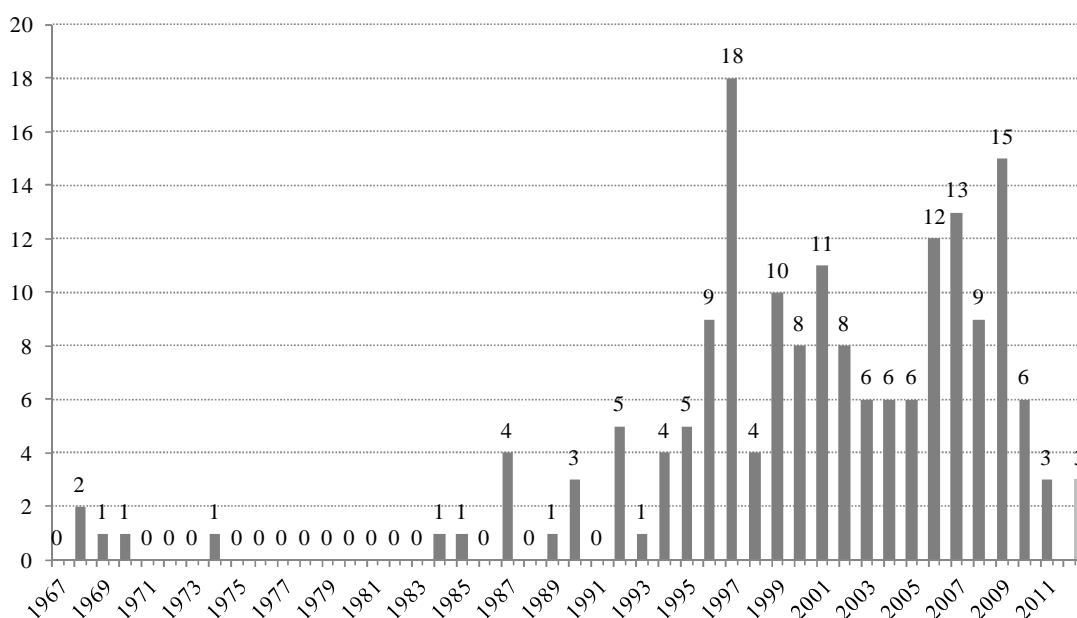


Figura 12 - Número de artigos científicos encontrados sobre tratamento de efluentes por ano.

Através da observação da Figura 12, com o quantitativo de artigos publicados referentes ao tratamento de efluentes na indústria de celulose por ano, pode-se concluir que o aumento de publicações em geral foi acompanhado pelo aumento de publicações com este enfoque. O ano com a maior publicação de artigos científicos referentes ao tratamento, na base pesquisada, foi o de 1996, com 18 artigos.

A Figura 13 representa o número de artigos científicos referentes ao tratamento de efluentes, separados pelo tipo de tratamento.

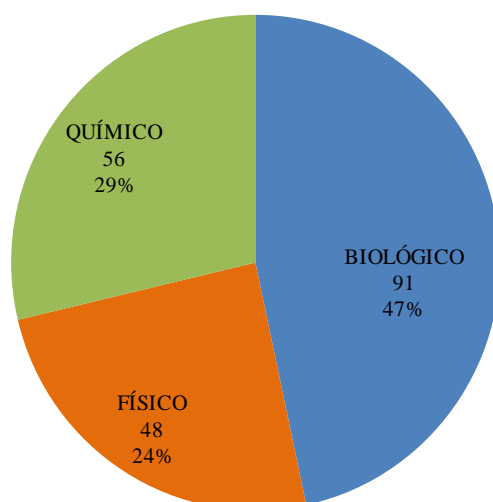


Figura 13 - Número de artigos científicos encontrados por tipo de tratamento.

Quanto ao tipo de tratamento utilizado, 91 artigos abordam o biológico, o que corresponde a quase a metade (Figura 13), confirmando o fato de este ser o principal tipo de tratamento envolvido na Indústria de Celulose. Contudo, os tratamentos químicos e físicos, com 56 e 48 menções, respectivamente, representam uma boa parcela das publicações, o que demonstra que apenas tratamentos biológicos não são capazes de resolver o problema de poluição nesta indústria. Um mesmo artigo pode mencionar diferentes tipos de tratamento, e esses foram contabilizados em separado.

A Figura 14 mostra a proporção do tipo de tratamento através das décadas.

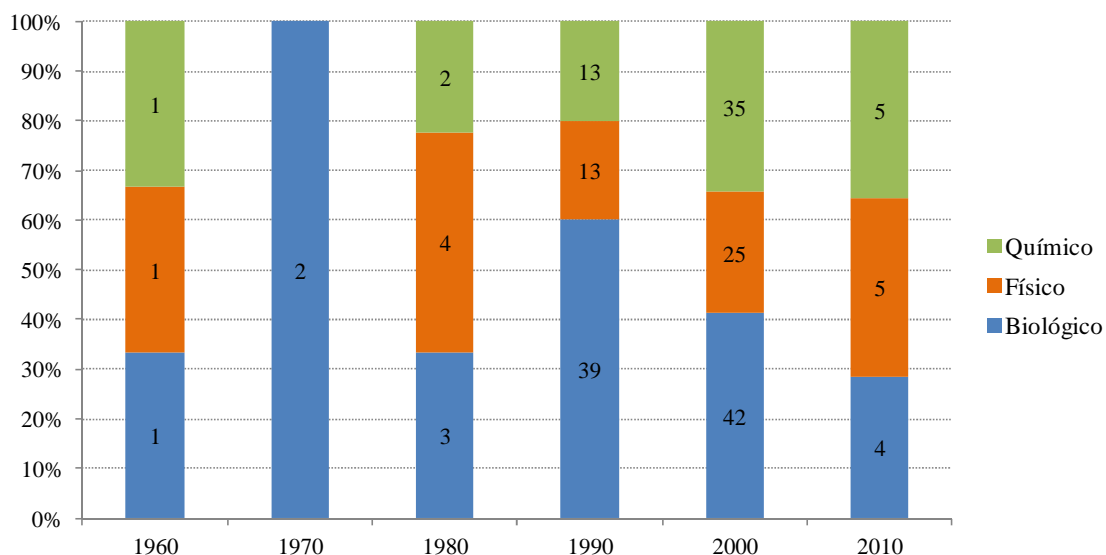


Figura 14 - Proporção do tipo de tratamento abordado nos artigos científicos encontrados da década de 1960 à de 2010.

Conforme apresenta a Figura 14, dos anos de 1968 a 1989 foram poucos artigos científicos publicados com o enfoque no tratamento de efluentes da Indústria de Celulose, a análise da proporção dos tratamentos nesses anos não é precisa, não fornecendo comparações consistentes. Além disso, a década de 2010 representa apenas os anos de 2010, 2011 e 2012, não devendo ser encarada como um resultado final. Pode-se observar que a proporção de pesquisa de tratamentos biológicos diminuiu da década de 1990 para a de 2000, apesar de ter aumentado em quantidade, com os tratamentos físicos e principalmente químicos ganhando espaço no interesse dos publicadores. A década de 2010, até o presente momento, segue a mesma tendência.

Tratamentos biológicos envolvem aqueles aeróbios, anaeróbios, facultativos e enzimáticos. Os físicos estão relacionados a separação por membranas, adsorção e tratamentos térmicos. Oxidação e, ou redução, clarificação, precipitação química e tratamentos eletroquímicos estão inseridos nos tratamentos químicos, além de outros como troca iônica, desinfecção e tratamento com sulfeto alcalino. As quantidades de artigos científicos que apresentam cada um desses tipos de tratamento pode ser vista na Tabela 4.

Tabela 4 - Número de artigos publicados por tipo de processo de tratamento de efluente.

Tipo de Tratamento	Quantidade
Biológico	
Aeróbio	62
Anaeróbio	16
Facultativo	2
Enzimático	14
Não informa	7
Físico	
Membrana	34
Adsorção	12
Térmico	7
Químico	
Oxidação/Redução	42
Clarificação	10
Eletroquímico	5
Precipitação química	3
Outros	4

Conforme mostra a Tabela 4, entre os biológicos, o aeróbio é o de maior destaque, como se esperava, com aparecimento em 62 artigos publicados, seguido do tratamento anaeróbio, estando em 16 artigos, e por fim há o enzimático com 14, sendo esta a tecnologia biológica mais recente. Sete dentre os artigos sobre tratamento biológico não informam se este é aeróbio, anaeróbio, facultativo ou enzimático. Entre os físicos, o tratamento por membranas contabiliza 34 artigos publicados, o que representa mais da metade dos artigos científicos que apresentam tratamentos físicos. Já nos tratamentos químicos, a oxidação e, ou, redução aparece com grande destaque, sendo explorada em 42 artigos, o que representa 66% dos artigos com tratamento químico. Como pode ser observado na Figura 15, tratamentos físicos por separação em

membranas e tratamentos químicos por oxidação tiveram um maior interesse na última década, com menções em 18 e 30 artigos publicados, respectivamente.

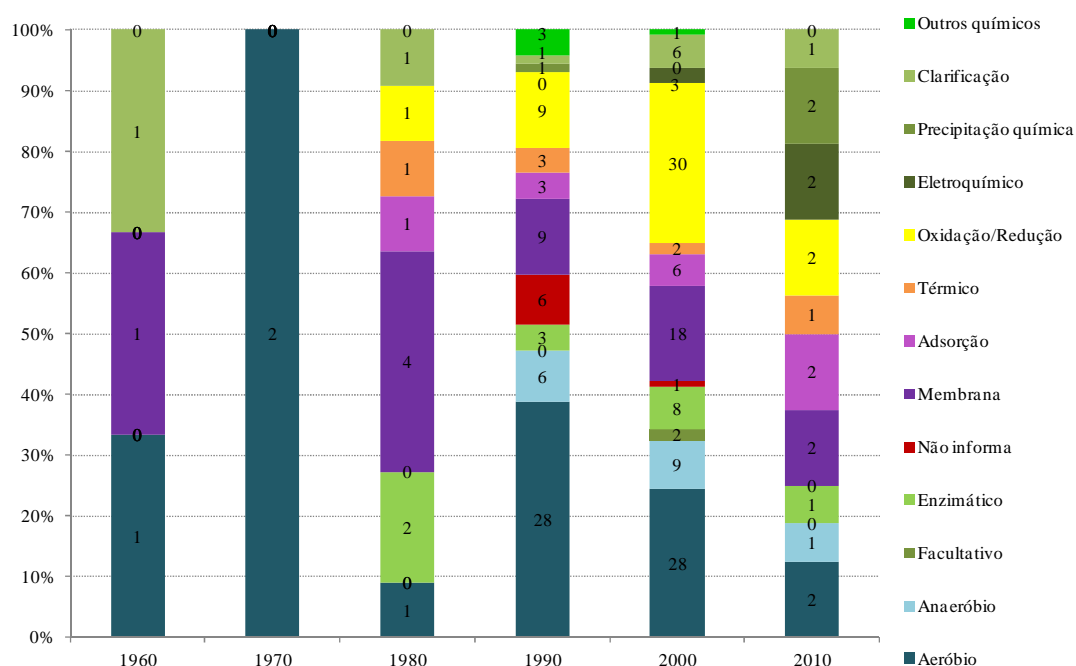


Figura 15 - Proporção dos tipos de tratamentos nos artigos científicos encontrados da década de 1960 à de 2010.

Uma análise mais minuciosa foi feita para saber qual tipo de tecnologia está sendo empregada no que diz respeito aos processos anteriormente mencionados. Um mesmo artigo que trata de um tipo processo pode envolver diferentes tipos de tecnologias, e estas foram contabilizadas em separado. Os processos de oxidação dizem respeito a diversas tecnologias, mas principalmente as que se utilizam dos Processos de Oxidação Avançados, que envolvem a utilização de ozônio, reagente Fenton, radiação ultravioleta ou gama e peróxido de hidrogênio, com ou sem a presença do catalisador TiO_2 ou ZnO , além de algumas combinações entre eles. As tecnologias de tratamento químico de efluentes com suas respectivas quantidades de aparição nos resultados podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5 - Tipo de tecnologia em tratamentos químicos de efluentes por artigos publicados.

Tecnologia	Quantidade
(a) Oxidação/Redução	
Ozônio	16
Fotocatálise	8
Reagente Fenton	8
Foto-Fenton	7
Oxidação úmida	4
Peróxido de hidrogênio	3
Peróxido de hidrogênio com UV	3
Quelato de ferro	3
Fotólise direta	2
Ozônio com UV	2
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	2
Fotocatálise (TiO ₂) com ozônio	1
Fotocatálise (ZnO) com ozônio	1
Hidrogenação química	1
Incineração	1
Radiação gama	1
Sonicação	1
(b) Clarificação	
Coagulação/Floculação	12
Flotação por ar disperso	1
(c) Precipitação química	
Precipitação alcalina	2
Precipitação ácida	1
(d) Eletroquímico	
Eletrocoagulação	2
Eletrooxidação	2
Eletrólito de NaCl	1
(e) Troca iônica	
Resina catiônica	1
(f) Desinfecção	
Cloração	1
(g) Outros	
Sulfeto alcalino	2

O mesmo foi feito para os tratamentos físicos. Dentre os processos utilizando membranas, a ultrafiltração é a tecnologia mais pesquisada, seguida da nanofiltração. O tratamento térmico pode ser caracterizado pela tecnologia de evaporação, para concentrar o efluente antes de outro tratamento, e pela tecnologia de cristalização por resfriamento, que consiste no princípio de congelamento do efluente, total ou parcial, criando cristais de gelo, com os poluentes permanecendo na fase líquida, tecnologia esta mais econômica em regiões de clima frio. Outro processo físico é a adsorção, feita basicamente com carvão ativado.

As tecnologias de tratamento físico de efluentes com suas respectivas quantidades de aparição nos resultados podem ser vistas na Tabela 6.

Tabela 6 - Tipo de tecnologia em tratamentos de efluente físicos por artigos publicados.

Tecnologia	Quantidade
(a) Membrana	
Ultrafiltração	24
Nanofiltração	8
Osmose Reversa	7
Microfiltração	4
Eletrodialise	3
(b) Térmico	
Evaporação	4
Cristalização	3
(c) Adsorção	
Carvão ativado	10
Linhito	1
Cinza volante (carvão)	1
Cinza volante (bagaço)	1
Resina polimérica	1
Turfa	1

Por fim, os tratamentos biológicos também foram analisados. Os aeróbios são principalmente o sistema de lodo ativado, e a lagoa de estabilização aerada. O menor interesse de tratamentos anaeróbios é identificado na análise, totalizando apenas 14 artigos. Tecnologia com imobilização de enzimas é pouco pesquisada, tendo sido

mencionada apenas em um artigo, enquanto que a utilização de microrganismos com atividade lignolítica, principalmente os chamados “fungos de decomposição branca”, está presente em 12 artigos científicos.

Outras configurações e suas aparições nos artigos publicados podem ser verificados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tipos de tecnologia em tratamentos biológicos de efluentes por artigos publicados.

Tecnologia	Quantidade
(a) Aeróbio	
Lodo ativado	35
Lagoa aerada	16
Lodo ativado (SBR)	3
Aplicação em frasco	3
Wetland construídos	2
Não informa	2
Biofiltro aeróbio	1
Reator aeróbio de fluxo ascendente	1
Reator de leito fluidizado	1
(b) Facultativo	
Lagoa de estabilização facultativa	2
(c) Anaeróbio	
Reator anaeróbio de manta de lodo	4
Revisão de diversos	3
Não informa	3
Aplicação em frasco	2
Montagem própria	2
(d) Enzimático	
Microrganismos com atividade lignolítica	12
Aplicação em frasco	1
Enzima imobilizada	1
(e) Não informa	
Não informa	5
Biofiltro	1
Reator de leito fixo	1

V.2 – Análise patentes

A Figura 16 mostra o número de documentos de patente depositados entre os anos de 1967 até os dias atuais.

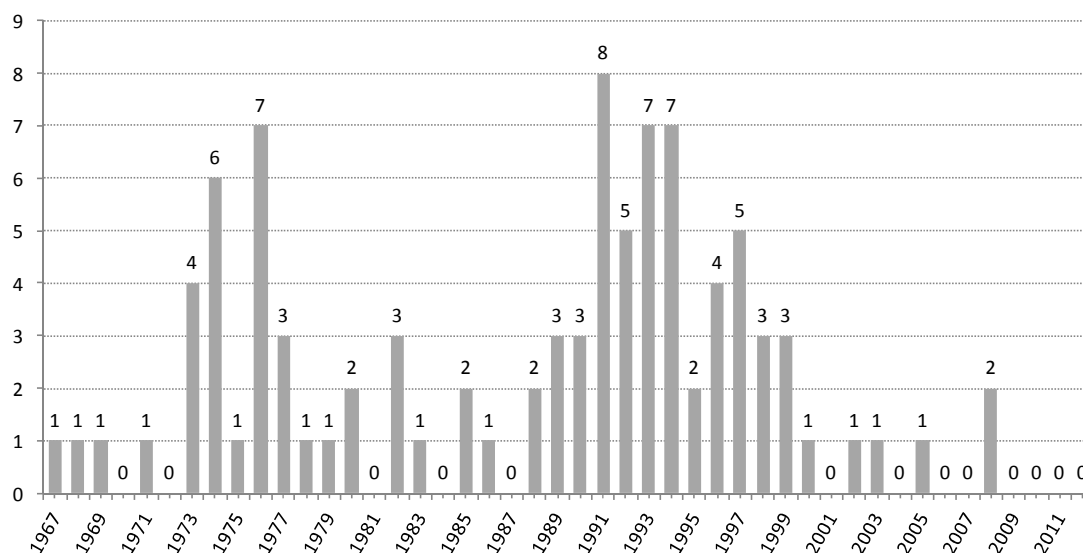


Figura 16 - Número de documentos de patentes concedidas encontrados de 1967 a 2012.

Essa análise é muito importante no cenário atual, uma vez que ela mostra a evolução dos documentos de patente ao longo do tempo, sendo observados dois picos: um referente a década de 70, e o outro referente a década de 90.

Conforme visto anteriormente, a década de 70 foi uma década marcada por um aumento do preço das matérias-primas no mercado internacional. Provavelmente, isso influenciou na quantidade de patentes depositadas nessa época. De acordo com a Figura 16, ao todo foram 24 documentos de patente depositados, sendo que 20 documentos de patente são referentes a processos de tratamento. A maioria desses processos de tratamento tem como foco a recuperação dos efluentes gerados pela indústria de celulose, com o reciclo desses efluentes já tratados para a própria planta de produção de celulose, objetivando a minimização de custos de reagentes, de água utilizada e de energia.

Assim como na análise de artigos feita anteriormente, na década de 90 pode-se perceber que houve um aumento significativo do número de documentos de patente depositados nesse período. Como foi visto anteriormente, com a realização da

Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (Eco-92) e pela criação da série de normas ISO 14000, a busca por estratégias que promovessem o desenvolvimento sustentável aumentou. Assim, esse aumento do número de depósitos de documentos de patente na década de 90 reflete a tendência da preocupação com o meio ambiente e com o esgotamento de recursos, sem deixar de lado o desenvolvimento econômico, importante para cada país. Ao todo, foram 47 documentos de patente depositados nesse período, sendo que 32 se referem a tratamentos de efluentes e resíduos.

A partir de 2009, não houve documentos de patente concedidos que tenham sido publicados. Isto pode ter ocorrido devido ao atraso de informação referente aos anos mais recentes. A publicação de documentos de patente segue uma dinâmica diferente da publicação de artigos científicos e cada país tem seus procedimentos de publicação de documentos de patente. Na maior parte dos países, os documentos de patente são publicados 18 meses após a sua data de prioridade, ou seja, após a data do depósito do documento de patente no primeiro país em que ele foi depositado, independentemente de terem sido concedidos, indeferidos ou ainda estar em julgamento. Os Estados Unidos, por exemplo, só publicam documentos de patente após a sua concessão, o que leva cerca de dois anos desde o depósito. [43]

Os documentos de patente concedidos encontrados na busca foram também organizados por país depositante, como pode ser observado na Figura 17.

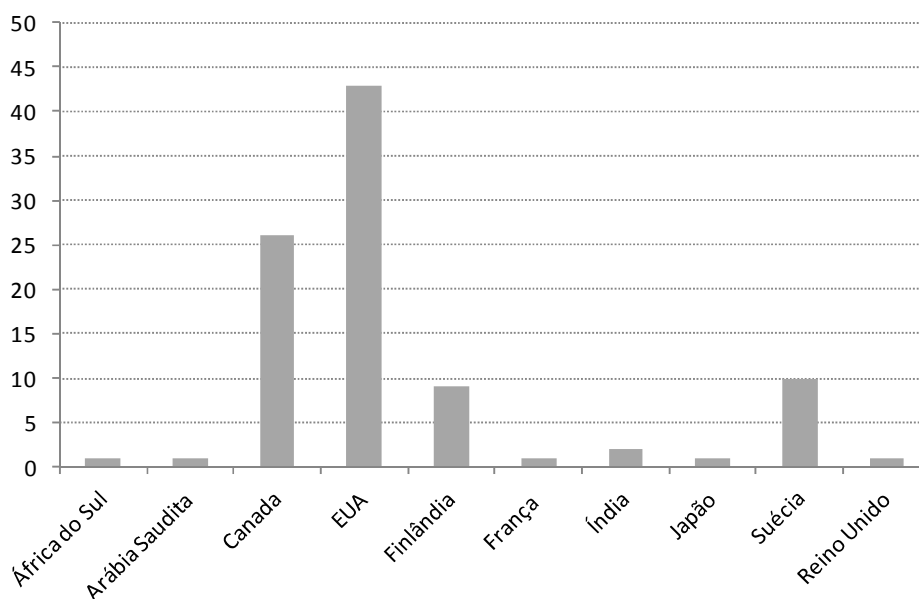


Figura 17 - Número de documentos de patentes concedida encontrados por país depositante.

Nesse caso, um mesmo documento de patente apresentou dois países depositantes, sendo eles Finlândia e Suécia.

O maior depositante de documentos de patente são os Estados Unidos, seguido pelo Canadá. Esse resultado já era esperado, uma vez que Estados Unidos e Canadá constituem os países que lideram o ranking da produção mundial de celulose. No total, os Estados Unidos depositaram 43 documentos de patente e o Canadá depositou 26 documentos de patente, sendo que 35 e 16, respectivamente, eram referentes aos tratamentos de efluentes nessa área. Finlândia e Suécia também são países de elevada importância nesse setor, citando como referência grandes empresas, tais como a sueca Eka Chemicals AB e a finlandesa A. Ahlstrom Corporation, que possuem um papel importante no depósito de documentos de patente, como será visto logo adiante.

Fazendo uma comparação entre as instituições depositantes de documentos de patente, as empresas foram as que mais depositaram documentos relacionados aos efluentes na indústria de celulose. A Figura 18 mostra a relação entre essas instituições, sendo 86% o percentual de documentos de patente correspondente às empresas.

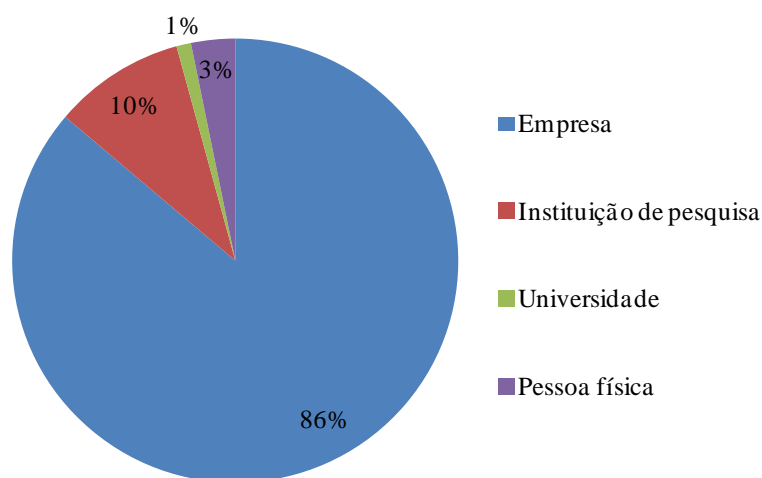


Figura 18 - Distribuição do tipo de depositante dos documentos de patentes concedidas encontrados.

Para entender o porquê de as empresas serem as mais interessadas em proteger a sua invenção, é necessário fazer uma análise do ponto de vista das próprias empresas.

O documento de patente é um instrumento que proporciona ao titular o monopólio sobre a invenção, na medida em que poderá impedir que terceiros não autorizados explorem a sua invenção por um tempo determinado. É uma opção estratégica que estimula o crescimento econômico de seu titular e garante o retorno dos investimentos, já que somente o titular poderá explorar a sua invenção, caso as outras empresas não tenham o seu consentimento. Além disso, o portfólio de patentes de uma empresa influencia diretamente no seu valor de mercado, sendo um diferencial em casos de aquisições e fusões de empresas, ou até mesmo ao fazer novos parceiros. Assim, para as empresas, há um interesse maior no depósito de documentos de patente do que para as outras instituições. [44]

Ainda nesse contexto, foi possível realizar um mapeamento das principais empresas titulares de documentos de patente nessa área, como mostrado na Figura 19. Não foram consideradas as empresas que apresentavam apenas um documento de patente.

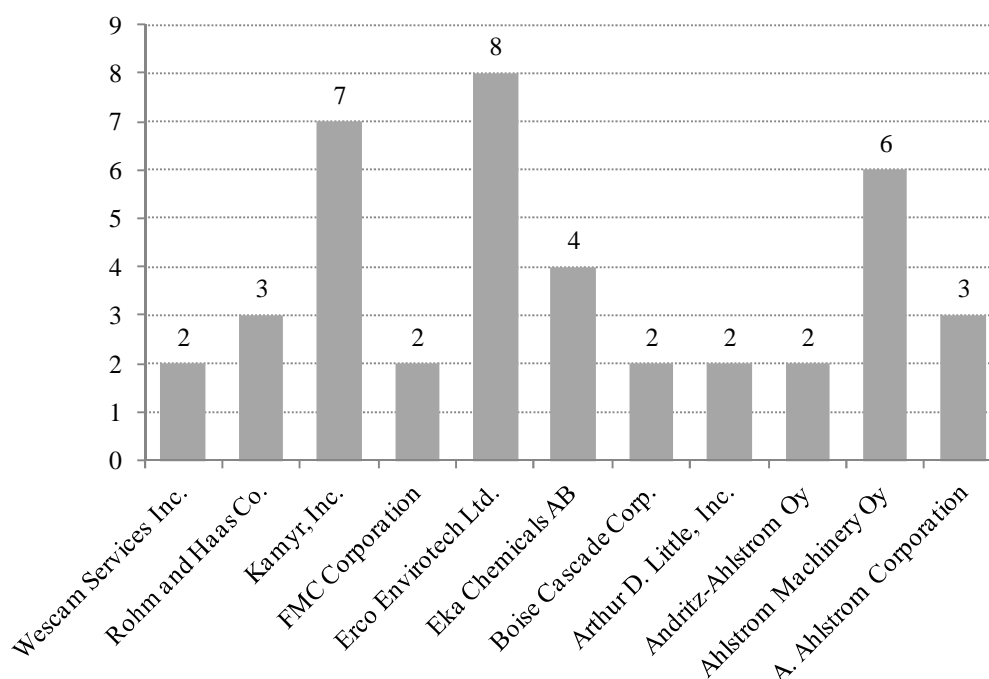


Figura 19 - Distribuição de documentos de patente concedida encontrados por empresas titulares.

Analisando a Figura 19, percebe-se que a Erco Envirotech Ltd., empresa canadense que foi dissolvida em 1981, é a empresa que mais depositou documentos de

patente nessa área. Todos os seus oito documentos de patente foram depositados na década de 70, e se referem ao tratamento de efluentes na indústria de celulose. A Kamyr Inc., empresa americana que atualmente pertence à Lauren Corporation, depositou ao todo sete documentos de patente no período de 1992 a 1994. Um detalhe importante a ser comentado é que as empresas Andritz-Ahlstrom Oy com dois documentos de patente depositados, a Ahlstrom Machinery Oy com seis documentos e a A. Ahlstrom Corporation com três documentos pertencem atualmente ao grupo austríaco Andritz. O grupo Andritz é um grupo muito forte no mercado de fornecimento de equipamentos e serviços, tendo presença global com subsidiárias na Europa, Ásia, África, América, incluindo o Brasil, e Austrália. Ressalta-se, ainda, que essas empresas mostradas na figura 19 não são empresas produtoras de celulose, e sim empresas voltadas para o mercado de equipamentos e engenharia. [45, 46]

Foi realizada, ainda, uma análise com base no enfoque de cada documento de patente de acordo com a figura 20, o que permite avaliar quais áreas estão tendo maiores desenvolvimentos de pesquisa.

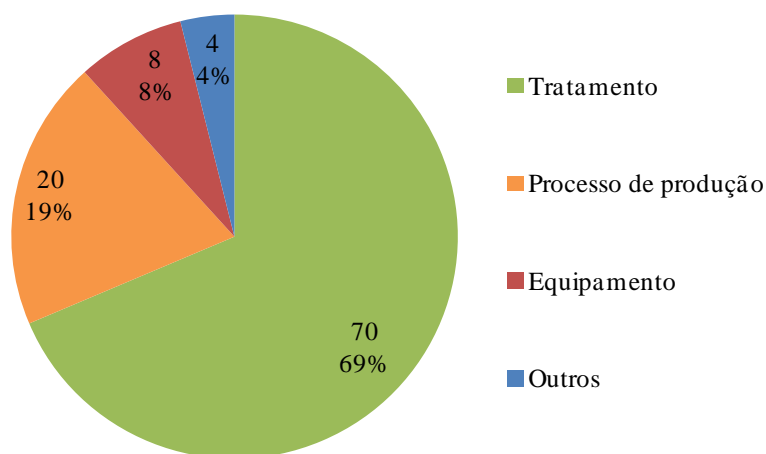


Figura 20 - Número de documentos de patente concedida encontrados por enfoque dado.

De acordo com a Figura 20, observa-se que a área voltada para tratamento é a que possui maior número de documentos de patente depositados, seguida da área de processo de produção, que muitas vezes representa uma mudança no processo com a finalidade de controlar e reduzir a quantidade do efluente gerado.

Uma análise mais detalhada foi realizada para o enfoque no tratamento, sendo ele dividido em tratamento químico, físico e biológico, conforme está sendo mostrado na figura 21.

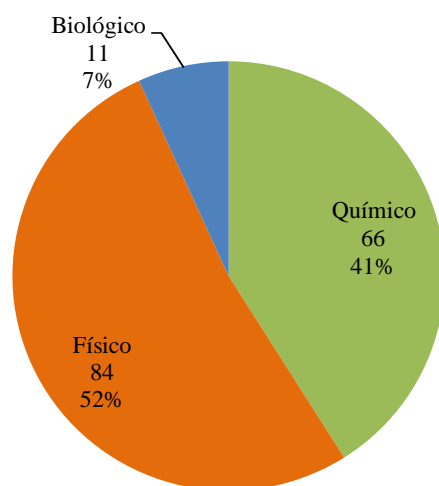


Figura 21 - Número de documentos de patente concedida encontrados por tipo de tratamento.

A Tabela 8 apresenta os tipos de processo de tratamento de efluente encontrados nos documentos de patente concedidas encontrados.

Tabela 8 - Número de documentos de patente concedida por tipo de processo de tratamento de efluente.

Tipo de tratamento	Quantidade
Biológico	
Anaeróbio	1
Aeróbio	6
Enzimático	2
Não informa	2
Físico	
Separação por membrana	7
Adsorção	10
Evaporação	22
Cristalização	10
Absorção	2
Sedimentação	4
Filtração	20
Destilação	2
Extração	1
Peneiração	1
Centrifugação	4
Químico	
Oxidação	25
Troca iônica	6
Clarificação	19
Eletroquímico	3
Lixiviação	4
Precipitação química	8

Os tratamentos biológicos envolvem os processos aeróbios, anaeróbios e enzimáticos, sendo que dois deles não foram especificados nos documentos de patente. O aeróbio foi o mais encontrado nos documentos de patente, quatro deles sendo por lodo ativado.

Os físicos envolvem a maior quantidade de tratamentos utilizados. Na separação por membrana foram encontrados dois tratamentos por osmose reversa, dois por ultrafiltração e dois que não foram especificados, e no tratamento por adsorção os nove podem ser por carvão ativado, sendo que um ainda pode ser por uso de adsorventes poliméricos. A evaporação foi o tratamento mais utilizado nos documentos de patente, muitas vezes para concentrar um determinado efluente contendo sólidos ou matéria orgânica, para os mesmos sofrerem incineração ou algum outro tipo de tratamento

posterior. O segundo tratamento físico mais utilizado foi a filtração, seguida da cristalização, porém ambas não foram muito bem especificadas nos documentos de patente, não havendo um detalhamento melhor sobre essas operações. Além destes, foram encontrados tratamentos por absorção, sedimentação, destilação, peneiração (peneiras vibratórias), extração e centrifugação, em menor quantidade.

Os tratamentos químicos envolvem grande parte dos tratamentos de efluentes, dando destaque para a oxidação. Foram encontrados oito tratamentos de oxidação por incineração, sete por combustão, um por calcinação, um por radiação UV, e os outros oito por adição de agentes oxidantes. Outro tratamento que merece destaque é a clarificação. Geralmente ela é utilizada como um tratamento primário, fazendo uso principalmente de agentes coagulantes e floculantes, sendo seguida por precipitação, flotação ou algum outro tipo de tratamento para a separação dos flocos. A precipitação química também é um tratamento bem utilizado, envolvendo a adição de ácido ou base no meio. Além desses, foram encontrados tratamentos que envolvem resina de troca iônica, que pode ser aniônica ou catiônica, porém nem sempre especificado nos documentos de patente, tratamento eletroquímico e lixiviação.

Na maioria dos documentos de patente, os processos de tratamento se apresentavam em etapas, tendo até sete tipos de tratamentos diferentes. Isso se deve ao fato de que um processo sozinho não consegue separar todos os contaminantes do efluente, sendo necessário o uso de tratamentos complementares para que o efluente seja tratado com maior eficiência. Além disso, muitas vezes, os tratamentos eram voltados para a recuperação de reagentes e de insumos, que alimentariam a própria indústria de produção da polpa e, ou, de branqueamento, sendo necessária a remoção quase que total dos contaminantes presentes nos rejeitos.

V.3 – Exemplo de uma Indústria de Celulose: O caso Fibria

A empresa Fibria surgiu da união entre a Votorantim Celulose e Papel (VCP) e a Aracruz Celulose, em 2001, tendo adotado a razão social Fibria Celulose S.A. em 2009. É a maior produtora de celulose de mercado do mundo, com capacidade produtiva de 5,2 milhões de toneladas, o que corresponde a 32% da capacidade mundial de produção da celulose branqueada de eucalipto e 53% do total da produção brasileira de celulose.

As atividades da Fibria têm por base uma área florestal de 1,2 milhão de hectares em sete estados: Espírito Santo, Rio de Janeiro, Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, São Paulo e Mato Grosso do Sul. Ela possui três fábricas em operação, a Unidade Aracruz no Espírito Santo, com capacidade de produzir 2,3 milhões de toneladas de celulose anualmente, a Unidade Jacareí em São Paulo, com capacidade para 1,1 milhão de toneladas anuais, e a Unidade Três Lagoas no Mato Grosso do Sul, com capacidade para produzir 1,3 milhão de toneladas de celulose por ano. Além dessas três fábricas, a Fibria possui participação de 50% na Unidade Veracel, na Bahia, joint-venture com o grupo sueco-finlandês Stora Enso, representando portanto uma capacidade de produção anual de 550 milhares de toneladas (metade da capacidade produtiva da fábrica de celulose da Veracel).

Em 2011 foram produzidos nas suas instalações 5.148 mil toneladas de celulose, sendo 54% para papéis sanitários, 22% para papéis de impressão escrita e o restante para papéis especiais, sendo que 90,1% do volume de vendas de celulose foi destinado a exportações.

A empresa é a única companhia do setor florestal em todo o mundo a fazer parte do Índice Dow Jones de Sustentabilidade (DJSI World), além de também ser listada no Índice de Sustentabilidade Empresarial (ISE), da BM&FBOVESPA. Esses índices indicam, respectivamente, companhias mundiais com as melhores práticas corporativas de sustentabilidade, e companhias que possuem ações listadas na BOVESPA e que demonstram alto comprometimento com as melhores práticas nas áreas de sustentabilidade e de governança corporativa. A participação da Fibria nesses índices demonstra que é uma empresa comprometida com práticas de produção sustentáveis, o que justifica sua utilização como exemplo de indústria de celulose para o tratamento de efluentes.

V.3.1 – Processo produtivo

A Fibria atualmente produz exclusivamente celulose de mercado, utilizando o eucalipto de florestas plantadas como matéria-prima em Processo Kraft, com um processo de cozimento da madeira, um estágio de descoloração e um estágio final de extração. As toras são transportadas por caminhão, trem ou barco, ou uma combinação

entre esses meios, até as instalações de produção, onde são descascadas e picadas em cavacos. A fábrica de Jacareí possui desde 2001 um processo com equipamentos portáteis para a picagem na própria floresta, com as vantagens de redução no custo de transporte, uma vez que só é transportada matéria que será utilizada, melhora do solo pelo retorno dos resíduos florestais diretamente ao solo de plantio, contribuindo com a reciclagem dos nutrientes, e redução dos níveis de ruído na fábrica pela não utilização de equipamentos para descascar e picar na planta.

Os cavacos formados são cozidos sob pressão nos digestores juntamente com as substâncias químicas, removendo a lignina e resinas da madeira. A lignina removida é utilizada como combustível para produzir energia elétrica e a vapor para as fábricas de celulose. Os produtos químicos que são utilizados no digestor seguem para um sistema de reciclo, sendo removidos em diversos estágios do processo. A celulose marrom segue para a etapa de deslignificação por oxigênio e branqueamento químico, sendo utilizado dióxido de cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio na fábrica de Jacareí, ou dióxido de cloro, oxigênio e peróxido de hidrogênio nas fábricas de Três Lagoas e Aracruz. Em todas as suas fábricas são utilizados os processos de branqueamento ECF, ou seja, sem a utilização de cloro elementar. Passado o branqueamento, as fibras de celulose são então peneiradas, pressionadas e secas, sendo cortadas em folhas e embrulhadas, caracterizando a celulose de mercado.

V.3.2 – Manuseio dos efluentes

Os principais desafios no tratamento de efluentes em uma indústria de celulose consistem em redução dos grandes volumes gerados, melhorias nas etapas de lavagem e recuperação para que menos material orgânico chegue às etapas de branqueamento, a possibilidade de reutilização deste efluente já tratado como utilidade no processo, além do dimensionamento da Estação de Tratamento de Efluente (ETE), uma vez que não acompanha as elevações de produção da fábrica que ocorrem ao longo dos anos, aumentando consequentemente o volume de efluente a ser tratado.

As fábricas representadas pela Fibria tiveram uma utilização de 31 metros cúbicos de água, captada de rios adjacentes, por tonelada de celulose produzida em 2011, estando entre as menores taxas de utilização de água do setor de celulose e de

papel. Tomando por base a fábrica da Unidade de Aracruz, após a utilização da água no processo de manufatura há a geração aproximada de 300 m³/h de efluentes no cozimento, 6000 m³/h no branqueamento, 700 m³/h na etapa de secagem e 1000 m³/h de efluentes gerados em recuperação e utilidades. Esse efluente é enviado a uma ETE (Estação de Tratamento de Efluente) localizada na própria fábrica, constituindo mais uma etapa do processo fabril, sendo que as correntes de efluentes sofrem uma separação parcial ao serem enviadas a esta estação. As correntes que possuem sólidos em sua composição, como fibras, seguem para um tratamento primário de clarificação, consistindo em um sistema de grades mecanizadas, para a remoção de sólidos grosseiros, e decantadores. A corrente que sai dessa primeira fase se une à corrente sem sólidos para seguir para o tratamento secundário biológico, constituído por quatro lagoas aeradas e duas de estabilização. Há também uma lagoa de emergência com a finalidade de evitar a liberação de efluentes não tratados no meio ambiente natural no caso de algum problema no processo de tratamento, além de sistemas de controle de liberação para evitar vazamentos nas unidades de tratamento de água. O tratamento bifásico é utilizado em todas as unidades da Fibria, contando ainda com a avaliação da qualidade dos efluentes gerados no processo de produção, que através da análise desses resultados permite implementar ações que minimizem a geração destes efluentes e maximizar a quantidade destes que poderão ser reaproveitadas na produção. Na Unidade de Aracruz não há o reaproveitamento do efluente tratado em nenhuma etapa do processo, sendo devolvido ao oceano.

Dentre as inovações na área de tratamento de efluentes realizadas ou em projeto para realização pela Fibria pode-se destacar:

- Processos produtivos modernos que minimizem a quantidade de filtrados e matéria orgânica que chegam ao efluente, além de alterações de processo para redução de toxicidade do efluente;
- Sequências de branqueamento modernas a fim de minimizar o consumo de água e, conseqüentemente, o volume de efluente gerado;
- Sistema de secagem da celulose com o máximo de reaproveitamento da água usada;
- Recuperação de derrames das áreas produtivas, com reinserção no processo;

- Projeto para recuperação do calor do efluente, contribuindo para a redução de sua temperatura;
- Desenvolvimento junto a fornecedor de novas tecnologias em aeração de lagoas.

Capítulo VI – Conclusões

A partir do aumento da poluição, do uso indiscriminado dos recursos hídricos e da intensidade dos impactos ambientais, o meio ambiente se tornou um tema estratégico e urgente. Essa percepção mundial da degradação ambiental induziu inúmeras pesquisas voltadas para novos processos e tratamentos ambientalmente favoráveis, além do monitoramento dos seus efeitos ambientais.

De acordo com as análises dos resultados das buscas por artigos científicos e patentes, pode-se observar que há uma evolução no sentido de se dominar novas tecnologias para o tratamento de efluentes resultantes da indústria de celulose, principalmente pelo fato de se tratar de uma das indústrias com maior geração de efluentes líquidos. Ao todo foram 178 artigos científicos e 70 documentos de patentes que correspondem ao enfoque no tratamento. Além disso, os artigos científicos também apresentaram um enfoque no efeito que os efluentes possuem sobre o meio ambiente e organismos, importante para a avaliação do caráter nocivo dos efluentes gerados, sendo ele o assunto mais abordado dentre os artigos analisados.

Com relação aos artigos, ao observar a evolução ao longo das décadas, foi possível chegar à conclusão de que o interesse sobre os tratamentos físicos por separação em membranas e tratamentos químicos por oxidação foram os que tiveram um maior interesse na última década. No entanto, ainda falta inovação nessa área, fato que pode ser observado pela diminuição do número de patentes relacionadas ao tratamento de efluentes a partir do ano 2000. Além das patentes voltadas para o tratamento, houve a diminuição das patentes referentes à mudança no processo de produção, que tinha como um dos seus principais objetivos a diminuição dos efluentes gerados.

As empresas analisadas nos documentos de patente concedida não são produtoras de celulose, e sim empresas fornecedoras de equipamentos e serviços para várias indústrias, incluindo a indústria de celulose. Essas empresas são atualmente as maiores detentoras de patentes no setor de celulose, sendo elas em sua maioria de nacionalidade americana ou canadense. Não por acaso, os países que lideram o ranking da produção mundial de celulose são os maiores depositantes de patentes com enfoque nos tratamentos de efluentes. Na busca por patentes não foram encontradas patentes depositadas pelo Brasil. Infelizmente, o Brasil ainda possui uma atividade tímida no que

tange a depósitos de pedidos de patente em relação aos outros países, o que não condiz com a sua atual posição no mercado de celulose. Já em relação às publicações, o Brasil apareceu em sexto lugar na análise realizada, sendo que todos foram publicados por universidades.

Como um exemplo de indústria de celulose brasileira, foi utilizado o caso Fibria, exatamente por ser uma empresa comprometida com práticas de produção sustentáveis, como mostram os índices ambientais. Porém, nessa última década, a Fibria recebeu várias notificações referentes a qualidade dos efluentes despejados, provavelmente, por fazer uso de somente tratamentos biológicos, não resolvendo o problema dos compostos recalcitrantes. Assim, uma tendência que pode ser observada na análise dos artigos científicos e dos documentos de patentes, é o acoplamento de outros tratamentos, químicos e físicos, ao tratamento biológico, sendo que dentre esses o mais utilizado foi o oxidativo.

Segundo as referências analisadas, já existem tecnologias de tratamento de efluentes comprovadamente eficientes e suficientemente testadas em escala industrial, porém, por mais que seja uma tendência mundial a minimização dos impactos ambientais, ainda são realizados poucos investimentos em atividades de pesquisa e desenvolvimento referentes a essa área.

Referências Bibliográficas

1. MATTOS, R.L.G.; VALENÇA, A.C.V. Celulose de Mercado: Novo Ciclo de Expansão. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.12, p. 93-104, set. 2000.
2. PULP Mills. Encyclopedia of Global Industries. 4. ed. Detroit: Gale, 2007.
3. ALMEIDA, K.M. Tratamento do Efluente Alcalino do Branqueamento da Polpa de Celulose pelo Processo de Separação por Membranas. 2002. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
4. PARTHASARATHY, G.; KRISHNAGOPALAN, G. Systematic Reallocation of Aqueous Resources Using Mass Integration in a Typical Pulp Mill. Advances in Environmental Research, v. 5, n. 1, p. 61-79, 2001.
5. MORAIS, A.A. Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada. 2006. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.
6. CAMMAROTA, M.C. Notas de aula: Tratamento de efluentes líquidos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
7. PEREIRA, R.O. Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
8. BIAZUS, A.; HORA, A.B.; LEITE, B.G.P. Panorama de mercado: celulose. BNDES Setorial, n.32, p.311-370, 2010.
9. NAVARRO, R.; NAVARRO, F., TAMBOURGI, E. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. Revista Ciências & Tecnologia, n.1. Campinas, 2007. p. 1-5.
10. FIBRIA Celulose S.A. Relatório anual de acordo com o artigo 13 ou 15 do Securities Exchange Act de 1934 (a Lei). 2012. Disponível em: <http://fibria.infoinvest.com.br/ptb/4913/20F2011_port.pdf>. Acesso em: 31 maio 2012.
11. KLOCK, U. Processo Kraft. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/polpapapel.htm>>. Acesso em: 17 maio 2012.

12. MOCELIN, E.Z. Antraquinona e surfactante para otimização do processo Kraft com Pinus Spp. 2005. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
13. FERNANDES, H.C.V.; GRANDE, M.H.D. Prevenção e controle de emissões de odor na indústria de celulose: O caso Bacell. 2000. 19f. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria). Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2000. Disponível em <http://intranet/monografias/caso_bacell/completa.htm>. Acesso em: 27 mar. 2012.
14. BAKHTIARI, B. Opportunities for the integration of absorption heat pumps in the pulp and paper process. *Energy*, v.35, n. 12, p. 4600-4606, 2010.
15. GOMIDE, J. Tecnologia de celulose. Disponível em: <http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/Arquivo%2003-%20Tecnologia_e_Quimica_da_Produ%E7%E3o_de_Celulose_-_P.pdf>. Acesso em 17 maio 2012.
16. GRANDE, M. Racionalização do uso de água na indústria de celulose o caso Bahia Pulp. 2004. 158 f. Tese (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2004.
17. BARCELLOS, C.H.; CARVALHO, A.R.P. Tratamento biológico de efluentes. Kurita, Soluções em Engenharia de Tratamento de Água. Disponível em: <http://www.kurita.com.br/artigos_tecnicos.asp>. Acesso em: 19 abr. 2012.
18. FREIRE, R.S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, n.4, p. 504-511, 2000.
19. GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2004.
20. HART, O.O. et al. The treatment of industrial effluents with high salinity and organic contents. *Desalination*, v.67, p.395-407, 1987.
21. HUUHILO, T. et al. Influence of shear on flux in membrane filtration of integrated pulp and paper mill circulation water. *Desalination*, v. 141, n. 3, p. 245-258, 2001.
22. ZHANG, Q.; CHUANG, K.T. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. *Advances in Environmental Research*, v. 5, n. 3, p. 251-258, 2001.
23. AHMAD, A.L. et al. Optimization of coagulation-flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, n. 1-2, p. 162-168, 2007.

24. ARAUJO, A.L.P.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G. Remoção de DQO de efluente de indústria de celulose e papel empregando reagente Fenton. *Scientia Plena*, v. 5, n.7, 2009.
25. KOMMINENI, S. et al. Advanced Oxidation Processes. Disponível em: <<http://www.nwri-usa.org/pdfs/TTChapter3AOPs.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2012.
26. PÉREZ, M. et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, n.1, p. 63-74, 2002.
27. VICTORIO, L. et al. Phenotypic fingerprinting of microbial communities in wastewater treatment systems. *Water Research*, v. 30, n. 5, p. 1269-1279, 1995.
28. BUZZINI, A.P.; PIRES, E.C. Cellulose pulp mill effluent treatment in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 5, p. 707-713, 2002.
29. RINTALA, J.A.; PUHAKKA, J.A. Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: A review. *Bioresource Technology*, v. 47, n. 1, p. 1-18, 1994.
30. PUHAKKA, J.A. Anaerobic treatment of Kraft pulp-mill waste activated-sludge: Gas production and solids reduction. *Bioresource Technology*, v. 39, n. 1, p. 61-68, 1992.
31. TABATABAEI, M. et al. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochemistry*, v. 45, n. 8, p. 1214-1225, 2010.
32. PERALTA-ZAMORA, P. et al. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova*, v.20, n. 2, p. 186-190, 1997.
33. MEDEIROS, D. Tratamento dos efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio. 2008. 223f. Tese (Doutorado em área de Concentração em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
34. LOPES, C.; Contador, C. Análise da indústria de papel e celulose no Brasil. Tese de Mestrado. 1998. COPPEAD, Rio de Janeiro, 1998.
35. ASSOCIAÇÃO Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Dados do setor, abr. 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2012.
36. ASSOCIAÇÃO Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Conjuntura Bracelpa, maio 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-042.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2012.
37. ASSOCIAÇÃO Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Relatório Estatístico 2009/2010. Disponível em:

- <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2009.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2012.
38. ASSOCIAÇÃO Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Relatório Estatístico 2010/2011. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2010.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2012.
39. ASSOCIAÇÃO Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). Relatório de Sustentabilidade 2010. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/public/relsustenta/Bracelpa_PDF_Navegavel_PORT_Final.pdf>. Acesso em: 10 maio 2012.
40. KUPFER, D.; TIGRE, P. Prospecção Tecnológica. Modelo SENAI de Prospecção: Documento Metodológico. Montevideo: Organización Internacional del Trabajo/CINTERFOR, 2004.
41. MENDES, C.D.S. Prospecção Tecnológica. Curso de Capacitação em PI para Gestores de Tecnologia. Curitiba: Instituto Nacional da Propriedade Industrial, 2008. Disponível em: <http://www.tecpar.br/appi/Curso_Avancado_NITs/Cristina%20dUrso%20de%20Souza%20Mendes.pdf>. Acesso em 20 abr. 2012.
42. MALDONADO, L.M.O.; PIO, M.J. Cadeias produtivas e competitividade: Estudos de prospecção tecnológica. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/sti/indbrasopodesafios/coletanea/ofutindcadprodutiva/luciamaldonado.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2012.
43. LOUREIRO, A.M.V. O emprego do método *technology roadmapping* em adesivos e selantes aplicados à construção civil. 2010. 331 f. Tese (Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
44. AFONSO, R.C. A Indústria de Petróleo e Gás no Brasil e a Propriedade Intelectual. Disponível em: <http://www.britcham.com.br/email/resenha_legal_0409.htm>. Acesso em 22 abr. 2012.
45. LAAKSO, S. Modeling of chip bed packing in a continuous kraft cooking digester. 2008. 142. Dissertação (Doutorado em Ciência da Tecnologia) – Faculty of Chemistry and Material Sciences, Helsinki University of Technology, Espoo, 2008.
46. KAMTECH Services. Disponível em: <<http://www.kamtechservices.com/history.htm>>. Acesso em 25 abr. 2012.

Anexo 1 – Lista dos documentos de patente encontrados.

	Pat. No.	Título	Ano de depósito
1	US4297164	Process for displacement washing of porous media	1980
2	US4511379	Apparatus for treating flue gas and methanol containing effluents	1982
3	US4505776	Composition and method for treating flue gas and methanol containing effluents	1982
4	US4213820	Treatment of effluents in a chlorine based pulp bleaching plant	1976
5	US4420369	Process for the decolorization of pulp mill bleach plant effluent	1982
6	US3761568	Method and apparatus for the destructive decomposition of organic wastes without air pollution and with recovery of chemical byproducts	1971
7	US5178762	Soybean peroxidase treatment of contaminated substances	1992
8	US5820830	Waste recovery and utilization in the kraft recovery process	1997
9	US3607619	Coking of black liquor in the absence of added free oxygen	1968
10	US5174868	Chlorine dioxide generation from chloric acid	1990
11	US4738750	System and method for treating pulp and paper mill waste water	1986
12	US6466317	Automatic real time monitoring of true color in waste liquids	2000
13	US3830688	Method of reducing the discharge of waste products	1973

		from pulp mills	
14	US3997439	Method of purification of waste water by treatment with zirconium salt	1974
15	US7972512	Suspended media granular activated carbon membrane biological reactor system and process	2008
16	US5127992	Elimination of bleach effluents	1989
17	US4673013	Woodroom effluent treatment system	1985
18	US5641411	Method of detoxifying industrial discharge waters	1996
19	US4049546	Decolorization of effluents from pulp mills	1976
20	US3652407	Decolorization of kraft wood pulp bleach effluents	1969
21	US4155845	Treatment of pulp mill effluents	1977
22	US5290454	Process for removal of suspended solids from pulp and paper mill effluents	1992
23	US5976375	Process for reducing production of biomass during activated sludge treatment of pulp and paper mill effluents	1999
24	US5942084	Process for the separation of sulphides from pulping liquors using amphoteric resins	1997
25	US5792441	Fixed-resin bed technologies for the treatment of the chlorine dioxide generator effluent and feeds stream	1996
26	US5567293	Electromembrane processes for the treatment of kraft mill electrostatic precipitator catch	1994
27	US4008161	Treatment of pulp mill effluents	1974
28	US4983258	Conversion of pulp and paper mill waste solids to papermaking pulp	1988

29	US5200089	Pulp and paper mill wastewater color removal	1991
30	US5783037	System and method for operating a pulp mill	1996
31	US5143619	Secondary treatment of an integrated paper mill effluent	1991
32	US8172981	Separating lignin from black liquor by precipitation, suspension and separation	2008
33	US5814189	Method for gasifying cellulose spent liquor to produce superheated steam and green liquor of low carbonate concentration	1997
34	US5509999	Treatment of bleach plant effluents	1994
35	US5439555	Minimum adverse environmental pulp with feed to chlorate manufacture	1993
36	US5401362	Control of metals and dissolved organics in the bleach plant	1993
37	US5380402	Reducing pulp mill liquid discharge	1992
38	US5374333	Method for minimizing pulp mill effluents	1992
39	US5302246	Method of managing liquid steams in a pulp mill	1993
40	US5300191	Chlorine dioxide generation for a zero discharge pulp mill	1992
41	US5246542	Evaporation and recovery process for bleached chemical thermo-mechanical pulp (BCTMP) effluent	1991
42	EP0784600B1	Method for oxidation of organic waste liquors	1995
43	US6110376	Use of reverse osmosis membranes to treat evaporator clean condensate	1998
44	US4374027	Process for the secondary treatment of wastewater	1979

45	EP0386888B1	Oxygen delignification and enzyme treatment	1990
46	US7893115	Defoamer emulsion compositions for pulp mill applications	2005
47	US4088601	Water-emulsifiable defoamer composition	1974
48	US5106464	Decreasing the concentration of hydroxyl ions in aqueous alkaline peroxide solutions	1990
49	US3627679	Effluent treatment processes	1967
50	US4181516	Products for correcting iron chlorosis in plants	1977
51	US5179021	Pulp bleaching process comprising oxygen delignification and xylanase enzyme treatment	1989
52	US5194163	Purification of waste streams	1991
53	US5190669	Purification of waste streams	1991
54	US4188260	Low effluent pulp mill, bleach plant operation	1978
55	US4104114	Bleach plant operation	1977
56	US4039372	Bleach plant filtrate recovery	1976
57	US3986923	Removal of dissolved salts from sulphide liquors	1974
58	US3954552	Removal of sodium chloride from pulp mill systems	1974
59	US3950217	Removal of sodium chloride from pulping operations	1973
60	US3945880	Sodium chloride removal in pulp mill systems	1974
61	US3909344	Removal of sodium chloride from pulp mill operations	1973
62	US4344848	Procedure for purifying waste water in a floating layer reactor	1980
63	US5470480	Process for treating waste water effluent	1994

64	US5547542	Process for purification and recycle of solutions	1994
65	US5842150	Method of determining the organic content in pulp and paper mill effluents	1997
66	US5792315	Purifying aqueous effluent from a pulp mill using electro chemical membrane device	1996
67	US6929942	Process for the treatment of industrial effluents using marine algae to produce potable wafer	2002
68	US6896806	Biological process for color reduction of pulp and paper effluent	2003
69	US4030968	Disposal of paper pulp mill sludge	1976
70	EP0844982B1	Method for oxidation of waste liquors containing organic matter	1997
71	US6123856	Dewatering of sludges	1998
72	EP0666831B1	Process associated with the gasification of cellulose spent liquors	1993
73	US4226673	Color removal from paper and pulp mill aqueous effluents	1976
74	US4000033	Removal of color and organic matter from kraft process bleach effluents	1975
75	US5688367	Method of monitoring and recovering oxygen-rich gas from ozone bleaching	1995
76	US5032286	Pulp mill effluent color removal process	1989
77	US4874521	Pulp mill effluent color removal process	1988
78	US3895996	Beneficiation of lignin solutions and pulp mill wastes	1973
79	US4147624	Wastewater treatment with desorbing of an adsorbate	1976

		from an adsorbent with a solvent in the near critical state	
80	US4061566	Process using a supercritical fluid for regenerating synthetic organic polymeric adsorbents and wastewater treatment embodying the same	1976
81	US6235151	Inhibiting scaling in alkaline waste liquor evaporators	1999
82	US6146604	Method of removing nitrogen oxides from recovery boiler flue gases	1999
83	US5382322	Selective white liquor oxidation	1991
84	EP0652991B2	Zero discharge pulp Mill	1993
85	US6030494	Method of treating melodorous gases of a pulp mill	1998
86	EP0719359B	Minimum adverse environmental impact pulp mill	1994
87	US5632859	Integral pulp mill and method of constructing an integral mill	1991
88	EP0642610B1	Treatment of bleach plant effluents	1994
89	US5547543	Apparatus for minimizing effluent discharges and recovering chemicals in a pulp mill	1994
90	US4695386	Process for the decolorization of pulp mill process streams	1985
91	US4483740	Method for recovery of reusable chemicals from C102 generator effluent	1983
92	US5549788	Minimal effluents discharge pulp mill with chemical recovery	1993
93	US5518583	Zero discharge mill distillation, salt recovery, and water management	1993

94	EP0536171B1	Integrated pulp mill and method of constructing same	1991
----	-------------	------------------------------------------------------	------