

METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT**ALTERNATIVE METHODOLOGY FOR TREATMENT OF THE EFFLUENTS FROM THE CELULOSE KRAFT INDUSTRY**

Sonia Maria Bitencourt Frizzo¹ Maria Cládis Mezzomo da Silva²
Ayrton Figueredo Martins³ Celso Edmundo Foelkel⁴

R E S U M O

São descritos procedimentos para o tratamento terciário dos efluentes da Indústria Riocell S.A. (Guaíba, RS), com base no reaproveitamento de resíduos sólidos e de excedentes de processo químico. As amostras de efluente foram caracterizadas em relação a sua cor aparente e ao seu teor em organo-halogenados sendo após, submetidas a polimento com dois coagulantes/floculantes distintos, utilizando resíduos sólidos de processo ("dreg", "grit", cinzas) e carvão ativo como coajuvantes. Uma apreciável redução na cor aparente e no teor de organo-halogenados dos efluentes finais foi observada, bem como uma economia no gasto com coagulantes/floculantes.

Palavras-chave: processos químico, efluentes, celulose.

-
1. Engenheira Florestal, MSc., Professora Adjunta do Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 9719-900, Santa Maria (RS).
 2. Engenheira Florestal, MSc., Professora Titular do Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 9719-900, Santa Maria (RS).
 3. Químico, Dr., Professor Titular do Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 9719-900, Santa Maria (RS).
 4. Engenheiro Agrônomo, MSc., Professor Colaborador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 9719-900, Santa Maria (RS).

SUMMARY

Procedures based on the reuse of solid residues and the surplus of process chemicals for the tertiary treatment process of the Riocell S.A. (Guaíba, RS. - Brazil), are described. The effluent samples were characterized in relation to their color and content of organ-halogenated compounds and then submitted to a conditioning step with the application of two different flocculants using solid residues of process ("dreg", " grit", ashes) and active carbon as coadjuvants. An appreciable reduction of the color and content in organ-halogenated compounds was observed, as well as a economy on costs with flocculants.

Key words: chemicals process, effluent, cellulose.

INTRODUÇÃO

A possibilidade de utilização de resíduos sólidos ("dreg", "grit" e cinzas), no tratamento de efluentes, e, de excedente (cloro), na produção de cloreto férrico, ambos subprodutos da linha de produção, constitui uma elegante alternativa para o reaproveitamento de resíduos. O uso de carvão ativado como coadjuvante de floculação, ademais, complementa estudos preliminares (AWWA, 1974, CHEREMISINOFF & MORRESI, 1980, FROEHLICH, 1987 e GRULICH *et al.*, 1973).

O estudo da concentração de organo-halogenados reunidos (AOX) faz-se necessário, outrossim, em virtude do uso de cloro e dióxido de cloro em um dos estágios do branqueamento da polpa (MARWAH *et al.*, 1981 e SÜSS *et al.*, 1991) . Em contacto com a lignina, este produto, além de atribuírem cor à água, geram compostos organo-halogenados, que, quando não controlados, podem contaminar a estrutura trófica (CELESTE & CÁCERES, 1987).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

As amostras de efluente, sem que tenham recebido qualquer tipo de coagulante, foram coletadas do transbordo do tratamento secundário da Riocell S.A., tendo sido acondicionadas em recipientes

de vidro, descontaminados, e armazenadas em câmara fria (AGUDO, 1987, DIN, 1985 e STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1985).

Desenvolvimento do trabalho

O presente estudo dividiu-se em três estágios: caracterização geral do efluente, (verificação da cor aparente e da concentração de AOX); aplicação dos tratamentos com coagulantes $\{Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3\}$ e adsorventes (carvão ativo 1 e 2, "dreg", "grit" e cinza pesada); caracterização do efluente após os tratamentos (determinação de cor aparente e de AOX).

"Dreg" e "grit" são resíduos sólidos gerados durante a fase de recuperação do licor de cozimento da produção de polpa sulfato. Cinza pesada provém da caldeira de força, da queima de carvão mineral.

Métodos de análise

A cor aparente foi medida segundo método fotométrico, com auxílio do aparelho Micronal B295, em comprimento de onda de 440nm; a curva analítica foi obtida com solução padrão Pt-cloreto cobaltoso (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1985). A determinação de organo-halogenados totais (AOX) foi realizada com auxílio do aparelho de adsorção marca EUROGLAS ECS 1000 (DIN, 1985 e SCAN, 1989).

Os tratamentos aplicados ao efluente constaram de 12 combinações entre coagulantes/floculantes e adsorventes: $FeCl_3$ sem adsorvente; $FeCl_3$ e carvão 1; $FeCl_3$ e carvão 2; $FeCl_3$ e "grit"; $FeCl_3$ e "dreg"; $FeCl_3$ e cinza; $Al_2(SO_4)_3$, sem adsorvente; $Al_2(SO_4)_3$ e carvão 1; $Al_2(SO_4)_3$ e carvão 2; $Al_2(SO_4)_3$ e "grit"; $Al_2(SO_4)_3$ e "dreg"; $Al_2(SO_4)_3$ e cinza.

Esta etapa foi realizada com o auxílio do teste de Jarro, onde foram colocados, respectivamente, o adsorvente, a amostra e o coagulante, corrigindo-se o pH para 4,7 (no caso de $Al_2(SO_4)_3$) e 4,0

(para FeCl_3). O programa de agitação foi: alta velocidade, por 1 minuto, seguindo-se 15 minutos, à baixa velocidade; depois disto, deixou-se em repouso por 30 minutos.

No sobrenadante resultante, determinou-se valores para a cor aparente e para o teor de AOX, de acordo com as normas mencionadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cor aparente

A média da cor aparente do efluente, antes dos tratamentos foi de 1081,4 mg Pt.Co/l.

Baixos valores de cor, caracterizam os tratamentos considerados como os melhores (BLAKE & ZUNCICH, 1991). Por esta razão, são aqui apresentados somente os resultados referentes ao grupo de tratamentos que leva os menores valores de cor (mgPt.Co/l).

A Tabela 1 apresenta uma descrição estatística do comportamento da cor aparente do efluente quando submetido aos tratamentos com os coagulantes/floculantes e adsorventes.

TABELA 1: Resumo estatístico do comportamento da cor aparente do efluente da Riocell, em função dos valores obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos.

MEDIDA ESTATÍSTICA	COR APARENTE (mgPt.Co/l)
Número de observações	258
Cor aparente	84,73
Desvio padrão	28,69
CVP (%)	33,85
Primeiro quartil	60,40
Cor aparente mediana	94,40
Terceiro quartil	108,10
Amplitude interquartílica	47,10
Cor aparente modal	108,10
Menor valor encontrado	33,00
Maior valor encontrado	116,10
Amplitude total	83,10

Obteve-se o valor de 12,54, com correção de Yates, no teste referente a classificação (maior cor aparente e menor cor aparente) x floculante (sulfato de alumínio e cloreto férrico). Constatando-se então que a classificação encontra-se associada com o tipo de floculante empregado; ou que a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio, classificadas em menor cor aparente, é significativamente, diferente da proporção de amostras tratadas com cloreto férrico. A Tabela 2 ilustra a distribuição relativa das amostras.

A mesma estrutura de apresentação dos resultados foi feita para as diferentes concentrações dos coagulantes, bem como para os diferentes tipos de adsorventes e suas respectivas concentrações.

TABELA 2: Distribuição relativa de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da cor aparente (mgPt.Co/l).

CLASSIFICAÇÃO	Al ₂ (SO ₄) ₃	FeCl ₃
Proporção de amostras classificadas no grupo de maior cor aparente	16,67	34,29
Proporção de amostras classificadas no grupo de menor cor aparente	83,33	65,71
TOTAL	100,00	100,00

De acordo com a Tabela 2, o sulfato de alumínio é o coagulante que apresentou os melhores resultados para a redução da cor aparente, isto porque 83,33 % das amostras foram agrupadas nos menores valores de cor aparente. A concentração de 400 mg/l de sulfato de alumínio foi a que agrupou um maior número de amostras com menores valores de cor aparente.

Todos os adsorventes podem ser usados, porque não apresentaram diferenças significativas entre os diferentes tratamentos, com exceção do "grit". Economicamente, é mais atraente o uso dos resíduos sólidos produzidos pela indústria, no caso "dreg" e cinza

pesada, nas maiores concentrações utilizadas, respectivamente 82,4 e 105,0 mg/l.

AOX

A média da concentração de AOX para o efluente sem tratamento foi de 3,55 mg/l.

A Tabela 3 apresenta o comportamento do efluente obtido através do teste de Kruskal-Wallis (grupo que apresentou o menor valor para a média de AOX), em relação aos tratamentos a que foi submetido.

TABELA 3: Resumo estatístico do comportamento do AOX do efluente, em função dos tratamentos.

MEDIDA ESTATÍSTICA	AOX (mg/l)
Número de observações	88
AOX média	0,99
Desvio padrão	0,36
CVP (%)	36,36
Primeiro Quartil	0,68
AOX mediana	0,97
Terceiro quartil	1,28
Amplitude interquartílica	0,60
Concentração modal de AOX	0,74
Menor valor encontrado	0,37
Maior valor encontrado	2,17
Amplitude total	1,80

A Tabela 4 e a Figura 1 mostram a percentagem de amostras classificadas com menor concentração de AOX, de acordo com os tipos de flocculantes utilizados.

TABELA 4: Distribuição relativa de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de AOX (mg/l).

CLASSIFICAÇÃO	$Al_2(SO_4)_3$	$FeCl_3$
Numero de amostras classificadas no grupo de maior concentração de AOX	45,83	11,43
Numero de amostras classificadas no grupo de menor concentração de AOX	54,17	88,57
TOTAL	100,00	100,00

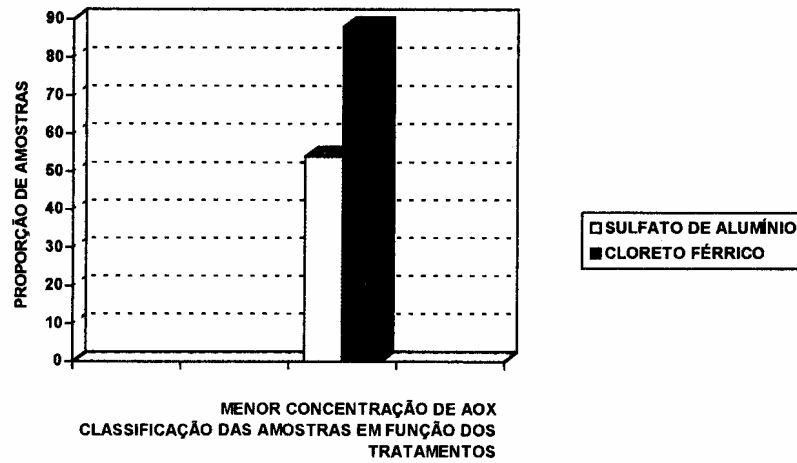


FIGURA 2: Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos coagulantes/floculantes e da classificação correspondente a concentração de AOX (mg/l).

De acordo com a Tabela 4, o coagulante que apresentou melhor resultado foi o cloreto férrico, porque 88,57 % das amostras foram classificadas como as que apresentaram menor concentração de AOX. Partindo-se deste fato, averiguou-se qual seria, então, a concentração mais adequada deste coagulante. Realizou-se, pois, da mesma forma que antes, o agrupamento do número de amostras com as concentrações de 200, 250 e 350 mg/l, para as que tinham maior concentração em AOX, e, também, para as que tinham menor concentração. Maior número de amostras com menor concentração de AOX, foram obtidas com as amostras tratadas com 350 ppm de cloreto férrico.

Frente ao exposto, foi necessário categorizar os dados em duas classes, sem adsorvente e com adsorvente. A indústria tem, naturalmente, interesse em reaproveitar seus resíduos sólidos. Não há diferença significativa, ademais, entre os diversos tipos de adsorventes, segundo os vários procedimentos estatísticos empregados, com exceção do carvão 2 e do "grit", que apresentaram um maior número de amostras com menores teores de AOX.

As concentrações testadas de carvão 2 (100, 150 e 200 mg/l) também não apresentaram diferenças significativas, bem como as concentrações de "grit" (58,2 e 78,3 mg/l).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- o melhor coagulante/floculante para redução da cor aparente foi sulfato de alumínio na concentração de 400mg/l, coadjuvado pelos resíduos industriais "drg" (82,4mg/l) e cinza pesada (105,0 mg/l); o que é muito agradável, porque além de reduzir os resíduos sólidos, poderá promover uma economia em gastos com adsorventes;

- o melhor coagulante/floculante testado para redução de AOX foi o cloreto férrico na concentração de 350 mg/l; certamente, um fato muito interessante, já que pode ser produzido na própria indústria, pelo aproveitamento do cloro excedente; o adsorvente mais efetivo na redução do AOX foi o carvão 2, que, por razões econômicas poderá ser usado na concentração de 100 mg/l, seguindo-se do "grit" que

deverá ser usado na maior concentração testada, ou seja, 78,3 mg/l;

- houve redução da cor aparente e do teor de AOX, no decurso dos diversos tratamentos propostos, o que evidencia a eficiência de todos os tratamentos investigados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUDO, E. G. **Guia de coleta e preservação de amostras de água.** São Paulo; CETESB, 1987.150p.

AWWA Standards For Granular Activated Carbon. Journal American Water Works Association, Washington, v.66n.11, p.672-681, nov.1974.

BLAKE, N.R., ZUNCICH, J.L. Redution of chlorinated organic in pulp and paper mill effluent. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais...Atlanta: Tappi Press, 1991. v. 1, p.445-451.

BRYANT, C. W., DETTMER, J.W. BARKLEY, W.A. Removal of organic chlorine and color from kraft wastewater and lagoon sludge under alternate treatment cinditions. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE 1991, Atlanta. Anais...Atlanta: Tappi Press, 1991. v.2, p.807-812.

CELESTE, M. F., CÁCERES, O. Resíduos de praguicidas clorados na represa do Ribeirão do Lobo (Broa) e nos seus rios tributários. Ciência e Cultura, São Paulo, v.39, n.1, p.66-70, jan.1987.

CHEREMISINOFF, P. N., MORRESI, A. C. Carbon adsorption applications. In: CHEREMISINOFF, P. N., ELLEBUSCH, F. Carbon Adsorption handbook. michigan: Ann Arbor, 1980. p.1-53.

DIN. Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX): 38409. Germany, 1985. part.14.

FROEHLICH, C. Melhoramento de efluentes da indústria de celulosa e papel por carvão biológico. Porto Alegre: UFRGS, 1987. 166p Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do

Rio Grande do Sul, 1987.

GRULICH, G., HUTTON, D.G., ROBERTACCIO, F.L. *et al.* Treatment of organic chemicals plant wastewater with the Dupont pact process. Alche Symposium Series, New York, v.69, n.129, p.127-134, 1973.

MARWAH, N., JOYCE, T.W., CHEN, C.L. *et al.* A simple process modification to reduce chloro-organic (AOX) formation in the bleachplant. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ...Atlanta: Tappi Press, 1991. v.2, p.1029-1031.

SCAN. Efluentes from pulp mills: organically bound chlorine by the AOX method. Denmark, 1989.

STANDARD methods for the examination of water and wastewater. Washington: APHA AWWA, 1985. 1268p.

SÜSS, H.U., NUMMERFROH, N., EUL, L.W. Envirnmental aspects of short-sequence bleaching. Atlanta: Jamell, Hasan, 1991. p.482-492.