

INDEXADO

Fevereiro — 1982



artigo técnico

influência da neutralização com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio sobre a qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft*

MARCOS LAUREANO TEIXEIRA
CELSON E. B. FOELKEL
ADAIR JOSÉ REGAZZI
Cia. Suzano/Riocell/UFV

APRESENTAÇÃO

Neste estudo, analisou-se “os efeitos das adições de hidróxido de cálcio e do carbonato de magnésio sobre as qualidades do efluente, quando utilizado para neutralização”.

Ao final do experimento, chegou-se a algumas das seguintes conclusões: “a neutralização do efluente praticamente não exerce ação sobre o

teor de fibras e oxigênio dissolvido do mesmo”; este tipo de neutralização em efluentes ácidos “só é aconselhável, quando o pH do efluente estiver acima de 3; e a neutralização do efluente kraft, quando este se apresentar ácido, traz prejuízos à qualidade do mesmo, quanto à cor, Demanda Química de Oxigênio e os teores de sólidos totais e sólidos suspensos”.

RESUMO

Em geral, o efluente hídrico total de modernas unidades de produção de celulose kraft apresenta características ácidas. Faz-se necessário a sua neutralização para despejo em cursos d'água. O presente trabalho analisa os efeitos das adições de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e MgCO_3 sobre as qualidades do efluente, quando utilizados para neutralização. Recomenda-se o uso de ambos apenas quando o pH do

efluente estiver acima de 3. O efeito do MgCO_3 foi melhor do ponto de vista qualitativo, mas para neutralização o consumo do aditivo era maior do que para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A neutralização, em quaisquer casos, prejudicava a cor, a demanda química de oxigênio e os teores de sólidos totais e suspensos.

1. INTRODUÇÃO

Conforme é bem sabido, um dos principais problemas que a pro-

dução industrial de celulose kraft gera é a liberação de um efluente hídrico de tonalidade escura e com relativa demanda de oxigênio, frente à matéria orgânica que compõe grande parte de sua fase sólida. As modernas fábricas de celulose branqueada, que adotam o processo kraft, usualmente apresentam seqüências de branqueamento com estágios de cloração e dioxidação, os quais conferem características ácidas ao efluente hídrico global. Por outro lado, as exigências ambientais são de que esses efluentes, ao serem lançados em cursos d'água,

* Trabalho realizado através do convênio Cenibra/Universidade Federal de Viçosa.

mostrem características próximas à neutralidade. O acerto do pH é pois uma necessidade, podendo, na maioria das vezes, ser feito com hidróxidos de sódio ou de cálcio. Existem diversos estudos na literatura mostrando as vantagens do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre o NaOH como agente neutralizante. É também relativamente comum a indicação de sais solúveis de magnésio, com características cáusticas, para a neutralização de efluentes industriais.

Por essas razões, decidiu-se analisar quais os efeitos que uma operação simples de neutralização trará sobre a qualidade do efluente, visto que ela deve interferir em outros parâmetros de qualidade do efluente, além do pH.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Recentemente, a literatura mundial passou a receber grande quantidade de trabalhos de pesquisa, de naturezas ambiental e ecológica, frente ao despertar da população pelos assuntos a elas pertinentes. Nessa revisão, procurou-se limitar o âmbito dos trabalhos apenas àqueles relativos à influência de composto de cálcio e magnésio nos tratamentos de efluentes de fábricas de celulose.

2.1. Influência da adição de compostos de cálcio na qualidade do efluente kraft

A utilização, pela indústria de celulose, de compostos contendo cálcio na forma solúvel, para remoção de cor, tem recebido especial atenção. Isso porque o cálcio é uma das matérias-primas para o processo kraft, podendo ser recuperado e reusado (SPRUILL, 1974). Uma grande variedade de sugestões tem sido publicada, devido à grande soma de pesquisas em torno do assunto.

Processo de tratamento de efluente com cal foi desenvolvido pelo "National Council of the Pulp and Paper Industry for Air and Stream Improvement". DUGAL et alii (1974) relataram que o método é capaz de remover 85 a 95% da cor do efluente da produção de celulose kraft branqueada.

GOULD (1970) afirmou que o uso de baixas dosagens de cal, pelo processo normal de tratamento, traz como consequência um precipitado gelatinoso com baixo teor de sólidos, o que dificulta a separação e desaguentamento do mesmo pelos métodos convencionais. Por outro lado, a adição de cal em dosagens maciças (10.000 a 30.000 ppm) é anti-econômica. Assim, o autor propôs o uso de 500 a 2.500 ppm de cal sobre o efluente da extração alcalina, completando o tratamento com a adição de fibras, o que melhora a floculação e sedimentação e arraste.

GOOS (1974) conduziu estudos físico-químicos para tratamento de efluente industrial de uma fábrica de papelão. O efluente havia sido previamente tratado pelo processo do lodo ativado, com o objetivo de reduzir a DBO. Para a redução da cor, testou-se, sobre o efluente, dosagens de cal, alumínio, cloreto férrico e polieletrólitos. O cloreto férrico foi o produto que mostrou maior eficiência, seguindo-se a cal. Pouco ganho foi obtido pela adição dos polímeros.

JONES (1973) citou que a cor e a demanda bioquímica de oxigênio podem ser apreciavelmente reduzidas, tratando-se o efluente com carbonato de cálcio, com subsequente clarificação por sedimentação. O carbonato de cálcio funcionaria como auxiliar de coagulação para partículas coloidais, sendo a dosagem relacionada à DBO do efluente, na proporção de 50:1.

DUGAL et alii (1976) trabalharam com compostos de íons bivalentes (hidróxidos de magnésio, cloreto de zinco, cloreto de bário e hidróxido de cálcio) e trivalentes (sulfato de alumínio hidratado e cloreto férrico) para tratamento do efluente da extração alcalina do branqueamento. Os autores concluíram que os íons trivalentes eram mais efetivos. Em função disso, continuaram o experimento, utilizando a FeCl_3 e o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Foram testadas dosagens de 0 a 600 ppm de ambos, em duas condições de pH (pH não corrigido e pH corrigido para 9). O cloreto férrico foi mais efetivo, permitindo a formação de flocos decantáveis, principal-

mente nos pH's mais baixos. Entretanto, a floculação ocorria também em condições alcalinas.

Ainda no mesmo estudo, DUGAL et alii continuaram suas pesquisas buscando o efeito combinado do FeCl_3 e da cal. Os resultados mostraram que 1.000 ppm ou mais de FeCl_3 conduziam a precipitados mais densos e com maior velocidade de sedimentação. Nesses casos, 50 a 80% da cor, que não é removida pela cal isoladamente, são removidos pela combinação cal/ FeCl_3 .

Questionando a maneira de ação dos compostos de cálcio sobre as substâncias coloridas dos efluentes, DENCE et alii (1970) mostraram que esta ação era mais de natureza química do que física. Explicavam que os compostos de cálcio reagiam com os grupos cromóforos, que eram removidos por precipitação. O fenômeno era dependente dos seguintes fatores: a) da presença de grupos hidroxílicos enólicos e fenólicos, que reagem formando sais insolúveis em condições alcalinas; b) do peso molecular dos sólidos contidos no efluente.

DUGALL et alii (1976) mostram que os compostos coloridos, que não são removidos pelo tratamento com cal, possuem um peso molecular médio menor do que 400. Esses compostos são principalmente grupos carboxílicos e derivados da lignina com baixo peso molecular.

2.2. Influência da adição de compostos de magnésio na qualidade do efluente kraft

Em decorrência de ser o íon magnésio econômico para o tratamento de água para abastecimento público (BLACK et alii, 1973), o mesmo tem sido cogitado para tratamento de efluentes da fabricação de celulose (N. C. A. S. I., 1977).

Estudando o mecanismo de ação do magnésio como agente coagulante, JUDKINS et alii (1978) afirmaram que, teoricamente, o mecanismo de coagulação se verifica pela precipitação do hidróxido de magnésio. Este é um precipitado gelatinoso, que agrega a si partículas coloidais, precipitando em seguida. Além desse mecanismo básico, existem

dois outros, pelos quais o magnésio promove coagulação: interação química específica e compactação da camada dupla. Por esses mecanismos, há uma redução da carga da partícula coloidal, contribuindo assim para sua destabilização.

Segundo LATHIA e JOYCE (1978), a precipitação do hidróxido de magnésio é o mecanismo mais importante, pois pode ser conseguida a baixas dosagens de magnésio. As condições mais propícias ocorrem a valores de pH acima de 10,7. Os autores afirmam que a remoção de cor pela precipitação do $Mg(OH)_2$ é altamente dependente do pH. Se o pH foi abaixado para 7,6 ou menos, a lama gelatinosa precipitada seria redissolvida e o efluente tornaria sua cor original.

Em estudos para tratamento de efluentes, MUSKETT e STEVENS (1976) desenvolveram um processo pelo uso de magnésio que, essencialmente, era o seguinte: a) Primeiramente, adicionava-se ao efluente um sal solúvel de magnésio. Em seguida, adicionava-se cal para elevar o pH para 11,0, com o objetivo de precipitar o $Mg(OH)_2$ e compostos coloridos por aglomeração e arraste. b) Após essa etapa, passava-se a borbulhar dióxido de carbono (CO_2) no sobrenadante, para favorecer o abaixamento do pH para 9,5. Nesse pH haveria a precipitação do Ca^{2+} como $CaCO_3$. O sobrenadante desta etapa seria o efluente descolorido. c) Borbulhava-se dióxido de carbono na lama, para que o pH caísse a 7,5, com o objetivo de redissolver o magnésio como $Mg(HCO_3)_2$. Reciclava-se o sobrenadante desta etapa para o passo a. d) Combinavam-se as lamas de b e c e estas eram enviadas para o tanque de cal, com o objetivo de neutralizá-las. Reciclava-se todo o $Ca(OH)_2$ e $Mg(HCO_3)_2$, que eram aproveitados.

Segundo os autores, o processo permitia uma remoção de 90 a 95% da cor de um efluente com 2.000 unidades de platina de cor.

O "National Council of the Pulp and Paper Industry for Air and Stream Improvement — N. C. A. S. I.", em 1977, apresentou um relatório, mostrando que era pos-

sível remover 90% da cor de efluentes, que continham 2.500 a 5.000 unidades de Pt de cor, pelo seguinte processo: a) correção de pH com cal para 11,0; b) adição de 100 a 200 ppm de magnésio, na forma de sal solúvel.

LATHIA e JOYCE (1978) relataram os benefícios de se conjugar a ação de sais de cálcio e magnésio nos tratamentos para remoção de cor de efluentes. A combinação permite que, mesmo sais de magnésio, tipicamente insolúveis em água, favoreçam a remoção de cor.

Trabalhando com efluente da indústria de tecidos, o qual possuía alto teor de material colorido finamente dividido, JUDKINS et alii (1978) verificaram que a cal, em dosagens de 30 a 1.200 ppm, removia no máximo 18% da cor. Entretanto, dosagens de 20 a 1.000 ppm de magnésio removeram até 53% da cor original. A ação combinada da cal e do magnésio redundava em melhoria na remoção da cor do efluente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Tendo em vista a dimensão do trabalho proposto, um grande volume de efluente seria necessário. Além disso, havia a se considerar o tempo entre a realização da primeira e última análise de toda a experimentação. Admitiu-se, por essas razões, que seria desaconselhável se realizar uma amostragem única de efluente de fábrica de celulose kraft e mantê-lo em estoque para uso gradual, pois o mesmo alteraria com o tempo. Por outro lado, mais desaconselhável ainda seria a coleta de diversas amostras de efluentes, em dias diferentes, em uma fábrica de celulose.

Com o objetivo de uniformizar o material, decidiu-se criar um efluente sintético, que poderia ser reproduzido tantas vezes quantas necessárias e com as mesmas características. O efluente sintético seria obtido pela mistura, em proporções preestabelecidas, de diversos componentes do efluente kraft, a saber: licor preto, hidróxido de cálcio, fibras, argila, ácido sulfúrico e cloro.

Dessa forma, o material básico da experimentação consistia de efluente kraft sintético, com as seguintes características médias: condutividade elétrica = 598, μS , pH = 10,7, cor aparente = 1.600 unidades de platina, cor verdadeira = 150 unidades de platina, sólidos totais = 660 ppm, sólidos suspensos = 168 ppm, sólidos dissolvidos = 492 ppm, fibras = 55 ppm, sódio, como Na^+ = 90 ppm, cálcio, como Ca^{2+} = 46 ppm, cloretos, como Cl^- = 54 ppm, demanda química de oxigênio = 355 ppm O_2 .

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação do efluente sintético

Baseados em dados disponíveis sobre as principais características de efluentes de modernas fábricas de celulose kraft, procurou-se combinar diversas soluções ou suspensões básicas, para compor um efluente sintético de características similares aos industriais.

As soluções ou suspensões básicas utilizadas foram as seguintes:

a) Licor preto a 15% de sólidos:

A partir de licor preto com 33% de sólidos totais, amostrado em fábrica de celulose kraft de eucalipto, no setor de evaporação, produziu-se diluição, de forma tal a se obter solução com 15% de sólidos totais. Nesta, determinaram-se os teores de sólidos suspensos e dissolvidos.

b) Hidróxido de cálcio a 5%:

Produzida a partir de $Ca(OH)_2$, grau analítico.

c) Ácido sulfúrico 2N:

Produzida a partir de H_2SO_4 , concentrado, grau analítico.

d) Suspensão de fibras a 10 g/l:

Quantidade equivalente a 10 g de fibras celulósicas de eucalipto, absolutamente secas, foi misturada com água e o volume completado a um litro.

e) Suspensão de argila a 0,5%:

Tomou-se terra argilosa finamente dividida e se misturou em água, de forma a se produzir uma suspensão de 0,5% de sólidos totais. Nesta, determinaram-se os teores de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.

f) Água de cloro:

Produzida pelo borbulhamento de cloro gasoso em água gelada.

A elaboração do efluente sintético demandou uma série de tentativas e cálculos preliminares, procurando-se reproduzir um efluente de características próximas aos industriais conhecidos. Para fins de cálculos, decidiu-se fixar o teor de sólidos totais do efluente sintético em aproximadamente 600 ppm e combiná-los entre os diversos componentes. Através de um balanço de material simples, compôs-se a formulação para a preparação de efluente sintético com as características médias citadas no item 3.1. As diversas soluções ou suspensões básicas eram misturadas em proporções pré-calculadas, a cada vez de se compor nova quantidade do efluente sintético.

3.2.2. Análises realizadas nos efluentes

Para cada tipo de tratamento aplicado ao efluente, uma série de análises era realizada sobre o mesmo, para avaliar sua qualidade. As seguintes características do efluente eram determinadas: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos e teor de fibras. Todas as análises foram realizadas baseadas nos procedimentos preconizados pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14.ª edição, publicação conjunta da American Public Health Association, American Water Works Association e Water Pollution Control Federation, dos Estados Unidos da América.

3.2.2.1. Cor aparente

Para a determinação de cor tanto aparente como verdadeira, utilizou-se de colorímetro foto-

elétrico, onde se preparou uma curva padrão com cloroplatinato de potássio a 440 nm.

A cor aparente de um efluente é definida como a cor devida tanto aos sólidos suspensos como dissolvidos. A amostra é testada "in natura" sem nenhum pré-tratamento. Os resultados foram expressos em unidades de platina.

3.2.2.2. Cor verdadeira

É a cor devida apenas ao material em solução e à fração do material coloidal do efluente que não precipita com sulfato de alumínio. Para sua determinação, precipita-se parte dos sólidos presentes com sulfato de alumínio em pH 7,6. Após precipitação, procede-se à filtração do sobrenadante em papel de filtro quantitativo. Esta preparação da amostra é feita com o objetivo de evitar os erros causados pela dispersão da luz em sólidos suspensos no meio líquido. Os resultados foram expressos em unidades de platina.

3.2.2.3. Demanda química de oxigênio — DQO

É uma análise que permite expressar a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica e outros compostos oxidáveis, presentes no efluente. De acordo com PANOSSIAN (1974) e HAYES et alii (1976), trata-se de um método prático, pois fornece rapidamente uma qualidade importante do efluente. É um parâmetro qualitativo, importante para avaliações comparativas, não representando porém uma situação real, pois na natureza não ocorrem condições tão enérgicas de oxidação.

O método consiste em oxidar a matéria orgânica da amostra por um oxidante forte, o dicromato de potássio em solução de ácido sulfúrico a quente. O resultado é expresso como oxigênio e não como dicromato, em ppm.

3.2.2.4. Oxigênio dissolvido — OD

O teor de oxigênio dissolvido no efluente possibilita as seguintes avaliações: a) verificar se existem condições favoráveis ao desenvolvimento e reprodução da vi-

da aquática, como peixes e outros organismos; b) controlar as taxas de aeração dos efluentes, quando se dispõe de sistema para tal; c) avaliar a carga poluente do efluente; d) conhecer o potencial de desenvolvimento de microorganismos anaeróbicos indesejáveis.

O método de determinação adotado foi o chamado "Método de Winkler modificado pela azida", que elimina interferência de nitratos e pode ser utilizado em presença de pequenas quantidades de íons de ferro.

O método se baseia no princípio de fornecer à amostra um composto oxidável pelo oxigênio da mesma, o hidróxido manganoso $Mn(OH)_2$. A seguir, mede-se a quantidade do composto oxidado formado. O resultado é expresso em ppm de oxigênio.

3.2.2.5. Sólidos totais — ST

O teor de sólidos totais de um efluente indica a concentração de todos os sólidos nele presentes, quer em suspensão ou em forma dissolvida. A análise engloba inclusive as fibras celulósicas presentes no efluente.

O método consiste na secagem do material em estufa a 105°C, durante período suficiente para se obter peso constante. O resultado é expresso em mg de sólidos totais/litro do efluente, ou ppm.

3.2.2.6. Sólidos suspensos — SS

Esta determinação possibilita o conhecimento da concentração do material grosseiro, em suspensão no efluente. O método consiste na filtração de uma amostra de efluente em papel de filtro quantitativo de peso conhecido. A seguir, após secagem em estufa a 105°C, determinam-se os sólidos retidos no papel de filtro, conhecidos por sólidos suspensos. O resultado é expresso em mg/litro, ou ppm.

3.2.2.7. Teor de fibras

O teor de fibras é determinado por filtração de amostra do efluente em tela de malha fina (150 "mesh") e posterior secagem em estufa. O resultado é expresso em mg fibras/litro do efluente, ou ppm.

3.2.3. Ensaios para neutralização do efluente com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio

O efluente sintético era transferido para béqueres de 1.000 ml, onde se ajustava o seu pH, com ácido sulfúrico 8N ou hidróxido de sódio 17%, conforme a necessidade, para valores de 1 a 6 unidades. Em seguida, trazia-se o pH à neutralidade de duas formas: com hidróxido de cálcio comercial, com 90% de pureza, ou com carbonato de magnésio comercial (magnesita cáustica), com 95% de pureza. Após ajustamento do pH para 7,0, os materiais eram deixados em repouso por 24 horas. A seguir, retirava-se o sobrenadante por sifonação e este era analisado para: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, sólidos totais, sólidos suspensos, oxigênio dissolvido e teor de fibras. Determinava-se também: a) quantidade necessária de neutralizante, em kg/m³ de efluente, para trazer o pH do efluente para 7,0; b) peso de material precipitado, em g/l.

O experimento constou de 6 tratamentos para cada neutralizante (pH original de 1 a 6), com quatro repetições por tratamento. O delineamento seguido foi o inteiramente casualizado.

3.2.4. Análises estatísticas

Os resultados foram interpretados estatisticamente por meio de análise de variância da regressão e ajustamento de equações aos dados observados.

Para o ajustamento das equações de regressão foram usadas, além das variáveis quantitativas Y e X, a variável "Dummy" D (BEN-DAVID e TOMEK, 1965 e WONNACOTT e WONNACOTT, 1976), em que se ajusta um único plano de regressão e dele se extraem equações pela substituição da variável qualitativa, codificada quantitativamente. Esse procedimento tem a vantagem de elevar o número de graus de liberdade para estimação do resíduo, quando comparado às equações individuais de cada agente neutralizante. Além disso, por esse processo, o número de estimações e testes a serem feitos é menor do que se fosse estimada uma equação para

cada agente neutralizante. Foi utilizado um modelo, que permite variações nas declividades e interceptos das curvas, cujo modelo geral para os dois aditivos de neutralização é o seguinte:

$$Y_1 = b_0 + b_1 X_1 + b_2 D + b_3 S + e_1$$

onde

Y_1 = características estudadas (variável dependente)

X = níveis de pH original

D = variável "Dummy" que mede a diferença de interceptos entre os dois aditivos de neutralização. D = 1 para Ca(OH)₂ e D = 0 para MgCO₃

S = D X = variável "Dummy" que modifica a declividade de X.

e_1 = erro aleatório, pressupondo-se normal e independentemente distribuído, com média zero e variância σ^2 .

Também no caso do uso de variável "Dummy", o grau de ajustamento dos modelos foi avaliado pelo coeficiente de determinação R² e pela significância dos coeficientes de regressão, testados pelo teste "t" de Student, a um nível de significância de até 5% de probabilidade.

Para o teste de interceptos, declividade e interceptos e declividade simultaneamente, de cada aditivo neutralizante considerado, em relação ao modelo geral da equação de regressão, utilizou-se a estatística "F" de Snedecor, sendo que:

$$F(V_1, V_2) = \frac{S_w - S_r}{S_r} \cdot \frac{V^2}{V_1}$$

onde

S_w = soma dos quadrados do desvio da regressão, baseada na equação de regressão estimada, quando se retira uma ou mais variáveis "Dummy" do modelo.

S_r = soma de quadrados do desvio da regressão, baseada no modelo completo.

V_1 = número de restrições independentes pela hipótese no modelo, isto é, os graus de liberdade da hipótese w, menos os graus de liberdade do modelo r.

V_2 = graus de liberdade do modelo completo (r), isto é, o

número de observações menos o número de parâmetros estimados independentemente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cor aparente

Os resultados médios para cor aparente dos efluentes no pH 7,0, ou seja, após neutralização com Ca(OH)₂ e MgCO₃, estão apresentados no Quadro 1. Buscou-se verificar como o pH inicial afetava a qualidade do efluente, após a neutralização com um ou outro dos aditivos neutralizantes.

Para essa característica estudada, não se encontrou um modelo de regressão, dentre os testados, que se ajustasse aos dados experimentais.

Os resultados indicavam mais baixas cores para os efluentes, que originalmente eram bastante ácidos. Observou-se que acima de pH 3, a cor aparente tendia a se estabilizar, em função do pH, para ambos os aditivos, sendo que o MgCO₂ deu origem a efluentes neutros com menor cor aparente. Deve-se levar em conta na interpretação desses resultados o efeito do pH sobre as próprias características dos efluentes (TEIXEIRA et alii, 1980). Quando o pH era trazido a valores abaixo de 3, ocorria precipitação de parte da matéria orgânica e é por isso que a cor dos efluentes eram melhores nos casos de pH's originais baixos.

4.2. Cor verdadeira

Os resultados médios para a cor verdadeira dos efluentes, após neutralização, são mostrados no Quadro 1.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que se ajustou aos mesmos.

No Quadro 2, estão apresentados os coeficientes de regressão estimados, os coeficientes de determinação para equações alternativas e a análise da variância da regressão para os dados da cor verdadeira.

O modelo completo da regressão não descreve as equações para declividade e para interceptos e declividade dos dois aditivos.

Verificou-se, na Figura 1, que

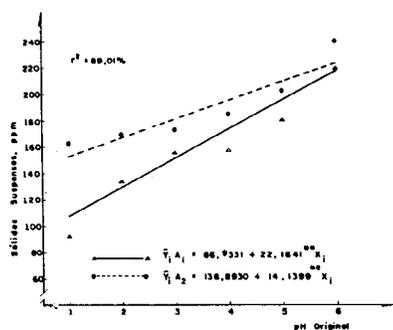


Fig. 1 — Variação da cor verdadeira do efluente após neutralização, em função do pH original. (* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade).

níveis crescentes de pH original, antes da neutralização, proporcionaram um aumento na cor verdadeira do efluente, após neutralização. A resposta da cor verdadeira, em função do pH, foi maior para o hidróxido de cálcio (A_1) que para o carbonato de magnésio (A_2), pois a cor verdadeira dos efluentes neutralizados com $MgCO_3$ manteve-se praticamente constante.

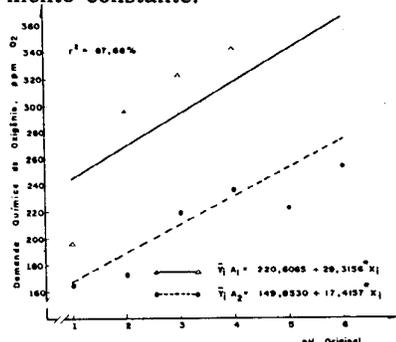


Fig. 2 — Variação da demanda química de oxigênio do efluente após neutralização, em função do pH original. (* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade).

Quadro 1: Características médias dos efluentes após neutralização com $Ca(OH)_2$ e $MgCO_3$.

pH original	1	2	3	4	5	6
Cor aparente						
— $Ca(OH)_2$	444	1050	1058	1058	1070	1122
— $MgCO_3$	274	278	690	770	795	830
Cor verdadeira						
— $Ca(OH)_2$	94	97	108	108	120	120
— $MgCO_3$	89	90	90	93	93	93
DQO						
— $Ca(OH)_2$	198	294	322	342	336	340
— $MgCO_3$	164	172	218	236	222	253
Oxigênio dissolvido						
— $Ca(OH)_2$	2,9	2,9	2,8	2,8	2,9	3,0
— $MgCO_3$	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Sólidos totais						
— $Ca(OH)_2$	239	262	476	466	472	473
— $MgCO_3$	226	236	276	343	385	394
Sólidos suspensos						
— $Ca(OH)_2$	95	135	176	179	180	222
— $MgCO_3$	164	168	173	184	201	240
Fibras						
— $Ca(OH)_2$	10	11	11	11	11	11
— $MgCO_3$	12	12	13	12	13	12
Peso do precipitado (g/l)						
— $Ca(OH)_2$	1,68	1,24	1,02	1,00	1,04	0,97
— $MgCO_3$	5,40	1,75	1,29	1,26	1,28	1,24
Consumo do neutralizante (kg/cm³)						
— $Ca(OH)_2$	6,96	1,04	0,32	0,09	0,04	0,02
— $MgCO_3$	15,15	3,48	0,61	0,40	0,37	0,25

Quadro 2: Coeficientes da regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de cor verdadeira

EQUAÇÕES	Coeficientes de regressão estimados				Coeficiente de determinação R^2	Soma de quadrados do desvio da regressão	G. L. do desvio da regressão	F
	b_0	b_1	b_2	b_3				
E_1	88,156	0,889700	-0,246023	3,121720	0,9834	10,722400	8	
E_2	88,033	0,918098	—	3,064940	0,9834	10,757100	9	0,0258 n. s.
E_3	82,693	2,450570	10,680000	—	0,8519	95,990500	9	63,61**
E_4	88,033	2,450570	—	—	0,3241	438,178900	10	159,46**

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n. s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Quadro 3: Coeficientes da regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de demanda química de oxigênio

EQUAÇÕES	Coeficientes de regressão estimados				Coeficiente de determinação R ²	Soma de quadrados do desvio da regressão	G. L. de desvio da regressão	F
	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃				
E ₁	149,853	17,753500	70,753500	6,899920	0,8768	5995,120000	8	
E ₂	185,230	9,251850	—	23,227700	0,8174	8883,200000	9	3,853 n. s.
E ₃	137,778	20,865700	94,903300	—	0,8682	6411,640000	9	0,555 n. s.
E ₄	185,230	20,865700	—	—	0,3130	33431,500000	10	18,305**

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n. s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

4.3. Demanda química de oxigênio — DQO

Os resultados médios para a DQO dos efluentes, após neutralização, estão mostrados no Quadro 1.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou.

No Quadro 3, estão apresentados os coeficientes de regressão estimados, os coeficientes de determinação para equações alternativas e a análise da variância da regressão para os dados de demanda química de oxigênio.

O modelo completo da regressão não descreve as equações para interceptos e declividade simultaneamente dos dois aditivos.

Verifica-se na Figura 2 um aumento linear para a DQO, para os dois aditivos de neutralização. Entretanto, os efluentes neutralizados com Ca(OH)₂ mostraram maior DQO em toda faixa de pH's estudados. Isso indicava que o Ca(OH)₂ tinha menor eficiência para remoção da matéria orgânica dissolvida, em relação ao MgCO₃, dentro das condições do ensaio. Em valores de pH alta-

mente ácido, teve-se necessidade de usar dosagens maciças de MgCO₃ para neutralização. É possível que, nessas condições, o magnésio tenha arrastado material orgânico dissolvido, durante a sua precipitação, diminuindo assim o teor de material do efluente.

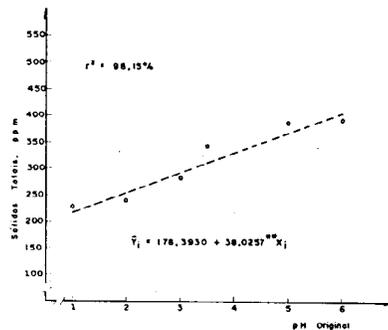


Fig. 3 — Variação do teor de sólidos do efluente, após neutralização com MgCO₃, em função do pH original. (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade).

4.4. Oxigênio dissolvido — OD

Os valores médios obtidos experimentalmente para o teor de oxigênio dissolvido dos efluentes estão apresentados no Quadro 1.

Dentre os vários modelos esta-

tísticos testados, nenhum se ajustou aos dados da pesquisa, pois praticamente não ocorreu variação dessa propriedade em função dos níveis originais de pH.

4.4. Sólidos totais — ST

Os resultados médios para sólidos totais dos efluentes após neutralização estão apresentados no Quadro 1.

Neste caso não se usou a variável "Dummy", em virtude do mesmo modelo isoladamente não se ajustar aos dados. Desta forma, procurou-se um modelo que se ajustasse aos dados de cada agente neutralizante, separadamente.

No MgCO₃, o modelo linear descreveu satisfatoriamente os dados conforme pode ser verificado na análise da variância da regressão, apresentada no Quadro 4.

A Figura 3 constituiu-se na representação gráfica da variação do teor de sólidos totais do efluente neutralizado com MgCO₃, em função do pH original. Verificou-se que níveis crescentes de pH original eram acompanhados por maiores teores de sólidos to-

Quadro 4: Análise da variância da regressão relativa à influência do pH original sobre o teor de sólidos totais, após neutralização com MgCO₃

Causa de variação	G. L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	1	25.304,2000	25.304,2000	100,11**
Desvios da regressão	4	1.011,0360	252,7590	1,31 n. s.
Resíduo	18	3.459,2508	192,1806	—

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n. s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

tais no efluente, após neutralização. Isso representa que, a pH's altamente ácidos, uma fração dos sólidos se precipita e não retorna à solução com a elevação posterior do pH para 7. Por outro lado, há a se considerar ainda o efeito de arraste de sólidos pela ação do $MgCO_3$, que dosado em cargas maciças precipitava-se, arrastando materiais do meio.

Para os dados obtidos para neutralização com $Ca(OH)_2$, não se encontrou um modelo, dentre os testados, que se ajustasse aos dados. Observou-se porém que o teor de sólidos totais ao pH 7, após neutralização, era menor que aquele encontrado para o efluente sintético original ao mesmo pH. Poder-se-ia supor que deveria ser maior, pois se adicionou $Ca(OH)_2$ tm efeito positivo, arrastando consigo matéria orgânica, possivelmente por precipitação de complexos orgânicos de cálcio.

4.6. Sólidos suspensos — SS

Os resultados médios para sólidos suspensos dos efluentes, após neutralização, estão apresentados no Quadro 1.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou.

No Quadro 5 estão apresentados os coeficientes de regressão estimados, os coeficientes de determinação para equações alternativas e a análise da variância da regressão para os dados de sólidos suspensos.

Pela observação da Fig. 4, foi possível se verificar, que a elevação do pH do efluente original conduzia a um aumento do teor

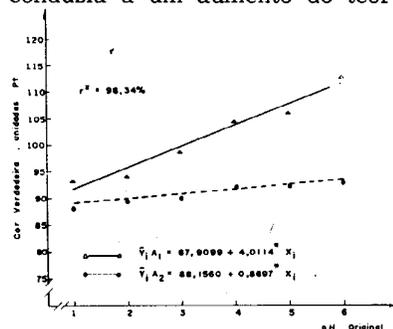


Fig. 4 — Variação do teor de sólidos suspensos do efluente após neutralização, em função do pH original. (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade).

de sólidos suspensos, após neutralização com $Ca(OH)_2$ ou $MgCO_3$.

Pela análise dos interceptos das curvas, observou-se que o $MgCO_3$ conduzia o maior teor de sólidos suspensos, em relação ao $Ca(OH)_2$. Acreditou-se, que isso se devia à mais alta dosagem de $MgCO_3$ necessária para corrigir o pH.

Em relação ao efluente sintético a pH 7,0, o teor de sólidos suspensos mostrou-se maior quando se corrigia o pH com $Ca(OH)_2$ e principalmente com $MgCO_3$. Esse teor extra de sólidos suspensos não sedimentáveis, originado pela adição de cal ou magnésita cáustica, não deve acarretar, entretanto, ação negativa sobre o meio ambiente, pois apresenta baixa demanda bioquímica de oxigênio, conforme LEE et alii (1977).

4.7. Teor de fibras

Os resultados médios para teor de fibras dos efluentes, após neutralização, estão apresentados no Quadro 1.

Dentre os vários modelos estatísticos testados pela análise da variância da regressão, nenhum se ajustou aos dados. Isso porque os valores do teor de fibras para os diversos tratamentos praticamente se equivaliam, permanecendo na faixa de 10 a 12 ppm. Os resultados se explicam pela ação da gravidade sobre as fibras, independentemente da condição de pH em que o efluente se encontra.

4.8. Peso do precipitado

Os resultados médios para peso do precipitado nos efluentes, após neutralização, estão apresentados no Quadro 1. A unidade adotada para medir essa característica foi gramas de precipitado por litro do efluente, após correção do pH.

Neste caso, não se usou a variável "Dummy" em virtude do modelo proposto não se ajustar aos dados. Sendo assim, para cada um dos agentes de neutralização isoladamente, dentre vários modelos testados, o que melhor ajustou aos dados foi o potencial. Para a estimação dos parâmetros foi usado um programa para regressão não linear (KUESTER e MIZE, 1973), baseado no método de Gauss Newton.

Nos Quadros 6 e 7 estão apresentadas as análises da variância da regressão para os dados de peso do precipitado.

Quadro 5: Coeficientes de regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de sólidos suspensos

EQUAÇÕES	Coeficientes de regressão estimados				Coeficiente de determinação R^2	Soma de quadrados do desvio da regressão	G. L. do desvio da regressão	F
	b_0	b_1	b_2	b_3				
E_1	138,893000	14,139900	— 51,959000	8,024270	0,8901	1.703,180000	8	—
E_2	112,914000	20,135300	—	— 3,966490	0,7897	3.260,760000	9	7,31*
E_3	124,851000	18,152100	— 23,875000	—	0,8538	2.266,560000	9	2,64 n. s.
E_4	112,913000	18,152100	—	—	0,7436	3.976,600000	10	5,33*

* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade

n. s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade.

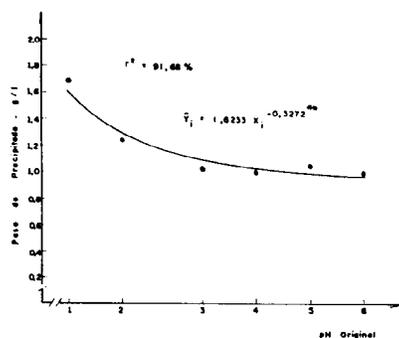


Figura 5 — Variação do peso do precipitado no efluente após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em função do pH original. (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

Verifica-se pelas Figuras 5 e 6, que a elevação gradual do pH original correspondia a uma dimi-

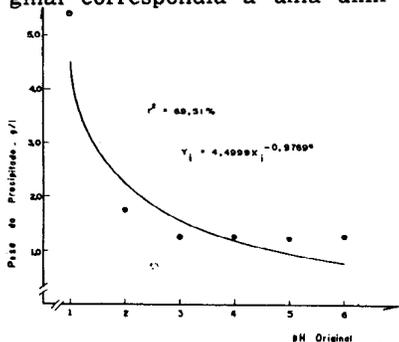


Fig. 6 — Variação do peso do precipitado no efluente após neutralização com MgCO_3 , em função do pH original. (*Significativo, ao nível de 5% de probabilidade).

nuição do peso do precipitado formado após neutralização.

O MgCO_3 mostrou um maior peso de precipitado na faixa de baixos pH's, fato esse que pode ser decorrente da maior quantidade desse aditivo, necessária para ajuste do pH até a neutralidade. Como nessa faixa de pH ocorreu, concomitantemente, uma redução de cor aparente e cor verdadeira e da demanda química de oxigênio, pressupõe-se que, durante a precipitação dos sais dos aditivos, parte do material orgânico dissolvido também se precipitava ou por desestabilização do sistema coloidal ou por arraste pelo aditivo, ou por ambos os motivos.

Pela análise da curva referente à ação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ notou-se que o peso do precipitado era baixo, correspondendo-se o fato aos resultados relativamente estáveis para cor aparente e sólidos totais obtidos nos ensaios da neutralização com esse aditivo.

4.9. Consumo de aditivo para neutralização

Os resultados para consumo dos aditivos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e MgCO_3 , para neutralização do efluente, estão apresentados no Quadro 1.

Para cada um dos agentes de neutralização isoladamente, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o potencial.

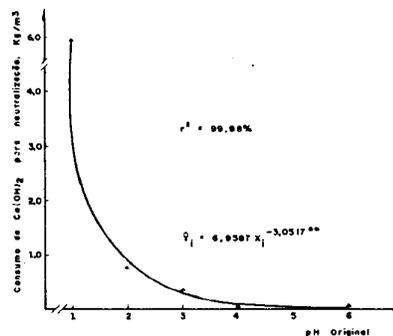


Fig. 7 — Variação do consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralização do efluente, em função do pH original. (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade).

Nos Quadros 8 e 9 estão apresentadas as análises da variância da regressão para os dois agentes de neutralização.

Pela análise das Figuras 7 e 8, conforme o lógico, quando o pH original era crescente diminuía-se a quantidade de aditivo para neutralização. Em todos os casos, porém, havia maior consumo de MgCO_3 , em relação ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para a neutralização. Em baixos pH's, a demanda dos dois aditivos para elevação do pH até 7,0 era alta. Isso é explicado pela maior dificuldade em se modificar pH's extremos, já que um pH muito baixo, grandes variações da concentração hidrogênio-iônica produzem pequenas alterações no mesmo.

Quadro 6: Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no peso do precipitado formado pela neutralização do pH com $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Causa de variação	G. L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	1	0,341514	0,341514	44,11**
Desvios da regressão	4	0,030970	0,007742	8,60**
Resíduo	18	0,016200	0,00900	—

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

Quadro 7: Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no peso do precipitado formado pela neutralização do pH com MgCO_3

Causa de variação	G. L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	1	12,416874	12,416874	34,12**
Desvios da regressão	4	1,455256	0,363814	12,22**
Resíduo	18	0,535500	0,029750	—

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

Quadro 8: Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralização

Causa de variação	G. L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	1	37,891344	37,891344	22554,37**
Desvios da regressão	4	0,006744	0,001686	0,16 n. s.
Resíduo	18	0,186750	0,010375	—

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n. s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

Quadro 9: Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no consumo de MgCO_3 para neutralização

Causa de variação	G. L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	1	173,401315	173,401315	1215,17**
Desvios da regressão	4	0,570784	0,142696	8,02**
Resíduo	18	0,320202	0,017189	—

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

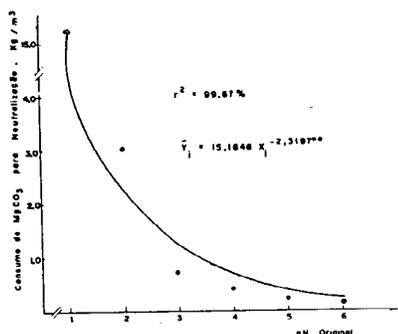


Fig. 8 — Variação do consumo de MgCO_3 para neutralização do efluente, em função do pH original. (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade).

5. CONCLUSÕES

Nas condições adotadas para a execução desse experimento, foi possível se chegar às seguintes conclusões:

- A neutralização do efluente praticamente não exerce ação sobre o teor de fibras e oxigênio dissolvido do mesmo.
- A neutralização de efluentes ácidos com hidróxido de cálcio e/ou carbonato de magnésio só é aconselhável quando o pH do efluente estiver acima de 3, pois a pH's mais baixos são necessá-

rias altas dosagens desses aditivos, o que seria antieconômico.

c) O carbonato de magnésio, do ponto de vista qualitativo, mostrou-se superior ao hidróxido de cálcio, conduzindo a efluentes neutralizados com melhores características que aqueles neutralizados com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Entretanto, quantitativamente, era inferior, pois eram necessárias maiores quantidades de MgCO_3 , que de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para mesmo efeito de neutralização.

d) A neutralização do efluente kraft, quando esse se apresentar ácido, traz prejuízos à qualidade do mesmo, no que diz respeito principalmente à cor, demanda química de oxigênio, sólidos totais e sólidos suspensos.

6. LITERATURA CITADA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 14.a edição, New York, 1975, 391 p.

BEN-DAVID, S. & TOMEK, W. J. *Allowing for slope and intercept changes in regression analyses*. Ithaca, Cornell University, 1965, 22 p. (Boletim Técnico, 179).

BLACK, A. P.; SHUEY, B. S. & FLEMING, R. J. *Studies of the magnesium carbonate*. *Water works association journal*, 63 (10): 613-628, 1971.

DENCE, C.; LUNER, P.; BENNETT, D. & KUNG, F. L. *The mechanisms of color removal in the treatment of pulping and bleaching effluents with lime*. New York, N. C. A. S. I., 1970 (Technical Bulletin n.º 239).

DUGAL, H. S.; LEEKLY, R. M. & SWANSON, J. W. *Kraft effluent color nature before and after lime treatment*. *Paper trade journal*, New York, (9): 39-40, 1974.

DUGAL, H. S. et alii. *Color characterization of kraft linerboard decker effluent*. *Paperi ja puu*, Helsinki, 58(4): 47-50, 1976.

GOOS, G. *Optimizing organic carbon and color removed from a board mill effluent*. *Aiche symp. service*, 70(5): 144-213, 1974.

GOULD, M. *Color removal from waste effluents*. *U. S. Patent 3531370*, Georgia Pacific Corporation, 1970.

HAYES, E. R.; MUNROE, V. G. & SPURR, J. *Using OD, COD and BOD tests for characterize kraft mill effluents*. *Journal of*

water and pollution control, 22-38, Sept. 1976.

JONES, H. R. **Pollution control and chemical recovery in the pulp and paper industry.** London, Noyes Data Corporation, 1973, 331 p.

JUDKINS, J. F. & HORNSBY, J. S. Color removal from textile dye waste using magnesium carbonate. **Journal of Water Pollution Control Federation:** 2446-2456, Nov. 1978.

LATHIA, S. G. & JOYCE, T. W. Removal of color from carbonate

pulping effluent. **Tappi**, Atlanta, 61(10): 67-70, 1978.

MUSKETT, T. & STEVENS, F. Effluent decolorizing process. **Pulp Paper Canada**, Westmount, 77(6): 84-87, 1976.

NATIONAL COUNCIL OF PULP AND PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. **Laboratory studies of magnesium based coagulation process for reduction of color from neutral sulfite effluents.** New York, 1977 (Technical Bulletin n.º 295).

PANOSSIAN, Z. Controle ana-

lítico no tratamento de água. **Revista brasileira de química**, Rio de Janeiro, 70: 197-199, 1974.

SPRUILL, E. L. J. Color removal and sludge disposal for kraft mill effluents. **Paper trade journal**, New York, (8): 24-27, 1974.

TEIXEIRA, M. L.; FOELKEL, C. E. B. & REGAZZI, A. J. Influência do pH na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft. ABCP, entregue para publicação, 1980.

WONNACOTT, R. J. & WONNACOTT, T. H. **Econometria**, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1970, 424 p.



Marombas, Bernardoni s.a. - ind. e com.

C. G. C. 83.751.065/0001-04 — INSC. ESTADUAL 250.149.877

FONES (0492) 45-0671 e 45-0471 — END. TELEGR. "MABESA" — RUA CEL. VIDAL RAMOS, 194

CAIXA POSTAL, 81 — CURITIBANOS — SANTA CATARINA

MADEIRAS DE PINHO, PAPELÃO COURO E BRANCO (PARANA)

O PAPEL

único órgão oficial de divulgação de noticiário da
abcp - associação técnica brasileira de celulose e papel
De Utilidade Pública, pelo Decreto Nº 11091 de 12/1/78 **FEVEREIRO/1982**

índice

INDEXADO

MENSAGEM

A nova Diretoria Executiva da ABCP — 82 pág. 3

REPORTAGENS

Empresários do setor de celulose e papel realizam o seu almoço anual pág. 25

No Programa de Damas, um passeio ecológico pág. 27

TRABALHOS TÉCNICOS

Influência da neutralização com hidróxido de cálcio e carbono de magnésio sobre a qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft pág. 28

Estudos da viabilidade técnica da utilização do licor verde no processo sulfato — PREMIO PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA. ... pág. 51

NOTICIÁRIO DA ABCP

Programação anual da Divisão Técnica; Novos cursos programados pela Divisão de Ensino para 1982; Comissão de Administração prossegue a discussão sobre o tema "Transportes"; Resumo da reunião sobre bambu, realizada durante o XIV Congresso Anual da ABCP pág. 59

NOTICIÁRIO NACIONAL

Posse de presidentes de Comissões da ABNT; Produção brasileira de celulose e papel — números reais e perspectivas; Privatização da Inbrapel; Financiamento para a PISA; etc. pág. 65

NOTICIÁRIO INTERNACIONAL

Notícias da Alemanha, Suécia, Estados Unidos, etc. pág. 66

NOTICIÁRIO DA ANAP pág. 73

Este número contém 78 páginas