

**UTILIZAÇÃO DE COADJUVANTES DE FLOCULAÇÃO ALTERNATIVOS NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT**

Sonia Maria Bitencourt Frizzo*
 Celso Edmundo Foelkel**
 Ayrton Figueiredo Martins*

* Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS - Brasil
 ** Riocell SA., Guaíba, RS - Brasil

SUMMARY

One of the possibilities wanted by the pulp industry is the substitution of chemical input in the effluent treatment, using residues and surplus in the production process, because besides cutting costs it contributes significantly for the reduction of the contaminate loading.

This investigation, describes procedures based on the reuse of solid residues and the surplus of process chemicals for the secondary treatment of the Riocell SA. Industry (Guaíba, RS-Brazil).

The effluent samples were characterized in relation their pH, color and content of organ-halogenated compounds and then submitted to a conditioning step with the application of one flocculant using solid residues of process (dregs, grits, ashes) and active carbon as coadjuvants.

An appreciable reduction of the content in organ-halogenated compounds and color was observed, as well as a substantial economy on costs with flocculants.

RESUMO

A substituição de insumos químicos no tratamento de efluentes, por resíduos e excedentes do processo de produção, é uma possibilidade atraente para indústrias de celulose, uma vez que, além de reduzir custos, pode contribuir significativamente para a minimização da carga poluente.

Este trabalho descreve procedimentos para o tratamento secundário dos efluentes da indústria Riocell S.A. (Guaíba, RS), com base no reaproveitamento de resíduos sólidos e de excedentes de processo.

As amostras de efluente foram caracterizadas em relação ao pH, cor aparente e quanto ao teor em organo-halogenados; a seguir, submetidas a polimento com um coagulante/floculante, utilizando resíduos sólidos de processo (dregs, grits, cinzas) e carvão ativo, como coadjuvantes.

Uma apreciável redução na cor aparente e no teor de organo-halogenados dos efluentes finais foi observada, bem como uma substancial economia no gasto com coagulantes/floculante.

"Trabalho apresentado no 26º Congresso Anual de Celulose e Papel
 da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil,
 de 22 a 26 de novembro de 1993."

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho, primeiramente, visa contribuir para o desenvolvimento de processo de tratamento do efluente secundário de indústria de celulose e papel. Determinados o pH, a cor aparente e a concentração média de organo-halogenados (AOX), foram aplicados diferentes tratamentos às amostras do efluente com o propósito de testar a eficiência de cada procedimento, na redução da cor e do teor de organo-halogenados.

A possibilidade de utilização de resíduo sólido (dregs, grits e cinzas), no tratamento de efluentes, e, de excedente (cloro), na produção de cloreto férrico, ambos subprodutos de processo, constitui uma elegante alternativa para o reaproveitamento de indesejáveis(1). O uso de carvão ativado como coadjuvante de floculação, ademais, complementa estudos preliminares(2).

A avaliação do pH do efluente é fundamental para o controle da corrosão e desinfecção e está em íntima associação com a cor dos despejos industriais(3).

O estudo da concentração de organo-halogenados reunidos (AOX) faz-se necessário, outrossim, em virtude do uso de dióxido de cloro em um dos estágios do branqueamento da polpa. Em contacto com a lignina, este produtos, além de atribuírem cor à água, geram compostos organo-halogenados, que, quando não controlados, podem contaminar todos os organismos da estrutura trófica(4,5).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragem

As amostras de efluente, sem que tenham recebido qualquer tipo de coagulante, foram coletadas do transbordo do tratamento secundário da RIOCELL, durante o mês de julho de 1992, tendo sido acondicionadas em recipientes descontaminados, de polietileno, para as determinações de pH e cor aparente e, de vidro, para as determinações de AOX, sendo posteriormente armazenadas em câmara fria(3,6,7).

2.2 Desenvolvimento do trabalho

O presente estudo dividiu-se em três estágios: caracterização geral do efluente (determinação de pH, cor aparente e da concentração de AOX); aplicação dos tratamentos com coagulante/floculante (FeCl_3)(8) e adsorventes (carvão ativo Merck, carvão ativo Tanacarbo, dregs, grits e cinza pesada); caracterização do efluente após os tratamentos (determinação de pH, cor aparente e AOX).

Dregs e grits são resíduos sólidos gerados durante a fase de recuperação do licor de cozimento da produção de polpa sulfato. Cinza pesada provém da queima de carvão mineral na caldeira de força.

2.3 Métodos de análise

O pH das amostras foi determinado com Potenciômetro Phillips PW 9409. A cor aparente foi medida segundo método fotométrico(3) com auxílio do aparelho Micronal B295, em comprimento de onda de 440 nm; a curva analítica foi obtida com solução padrão Pt-cloreto cobaltoso(3). A determinação de organo-halogenados totais (AOX)(7,9) foi realizada com aparelho de adsorção EUROGLAS ECS 1000.

Os tratamentos aplicados ao efluente constaram de seis combinações entre coagulante/floculante e adsorventes: FeCl_3 sem adsorvente; FeCl_3 e carvão Merck; FeCl_3 e carvão Tanacarbo; FeCl_3 e grits; FeCl_3 e dregs; FeCl_3 e cinza pesada.

Esta etapa foi realizada com o auxílio do teste de Jarro, colocando-se, respectivamente, o adsorvente e a amostra, e, corrigindo-se o pH para 4,0, valor ótimo 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 pH, cor aparente e teor de AOX, de acordo com as normas acima mencionadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 pH

O valor médio encontrado para o pH do efluente sem tratamento foi de 7,6. Valores de pH entre 6,0 e 8,5, entretanto, caracterizam os tratamentos considerados como os mais eficientes(2). Por esta razão, são aqui apresentados somente os resultados referentes ao grupo de tratamentos que leva a valores mais elevados de pH final.

A Tabela I mostra floculante, adsorventes e respectivas concentrações. Nesta, os tratamentos foram codificados, atribuindo-se a cada tratamento um conjunto de dígitos arbitrados da seguinte forma: (a) o primeiro dígito corresponde ao floculante (2 = cloreto férrico); (b) o segundo dígito diz respeito a concentração do floculante (1 = 200 ppm, 2 = 250 ppm, 3 = 350 ppm); (c) o terceiro dígito indica o adsorvente (1 = dregs, 2 = cinza pesada, 3 = carvão Merck, 4 = carvão Tanacarbo, 5 = grits e 6 = sem adsorvente); (d) os dígitos posteriores representam a concentração empregada do adsorvente (0 = sem adsorvente, 1 = 58,2 ppm, 2 = 70,6 ppm, 3 = 78,3 ppm, 4 = 78,8 ppm, 5 = 82,4 ppm, 6 = 100,0 ppm, 7 = 105,0 ppm, 8 = 105,5 ppm, 9 = 150,0 ppm e 10 = 200,0 ppm).

TABELA I - Grupo de tratamentos que apresentou o maior valor para o pH médio, segundo comparações dois a dois com a diferença mínima significativa para o teste de Kruskal- Wallis.

COAGULANTE/FLOCULANTE	
Cloreto férrico	
2346	2212
2124	2249
2227	2146
2136	2149
22310	22410
2127	2246
2239	2224
2139	2112
2339	2115
21410	
23310	
2215	

Por exemplo, o código 2115, indicado na última casela da Tabela I, significa que foi incluído no grupo de tratamentos que apresentou o maior pH médio, quando comparado com os demais tratamentos; ou ainda: 2115 = cloreto férrico 2, 200 ppm 1, dregs 1, 82,4 ppm 5.

A Tabela II apresenta uma descrição estatística do comportamento do pH do efluente, quando submetido aos tratamentos indicados na Tabela I. Analisando-se aquela, constata-se que o grupo de tratamentos que forneceu o maior valor de pH foi composto de 126 observações, resultantes dos 21 tratamentos que compõem esse grupo.

TABELA II - Resumo estatístico do comportamento do efluente, em função dos valores de pH obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados na Tabela I.

MEDIDA ESTATÍSTICA	pH
Número de observações	126
pH médio	5,04
Desvio padrão	0,46
CVP (%)	9,13
Primeiro quartil	4,71
pH mediano	4,96
Terceiro quartil	5,28
Amplitude interquartilica	0,57
pH modal	4,63
Menor valor encontrado para o pH	2,28
Maior valor encontrado para o pH	6,24
Amplitude total	3,96

Observando-se a Tabela III, nota-se que houve um maior número de amostras agrupadas na classificação de maior pH.

TABELA III - Distribuição relativa do número de amostras classificadas no maior e no menor pH

CLASSIFICAÇÃO	Cloreto férrico
Número de amostras classificadas no grupo de maior pH	60,00
Número de amostras classificadas no grupo de menor pH	40,00

Executou-se análise pelo método do qui-quadrado com correção de Yates, para as diversas concentrações de cloreto férrico empregadas, chegando-se ao valor de 45,31. Isto significa que as concentrações diferentes, conduzem a classificações diferentes. As concentrações que agruparam o maior número de amostras com maior pH, foram 200 ppm (distribuição relativa = 81,82) e 250 ppm (distribuição relativa = 69,23).

Após estas constatações, passou-se a estudar o efeito do adsorvente e respectivas concentrações utilizando-se também o teste de qui-quadrado e o nível de significância de 5,00%. O valor de 54,4 calculado significa que os diferentes adsorventes conduzem a diferentes classificações. De acordo com o acima exposto, o adsorvente que agrupou o maior número de amostras com maior pH foi o carvão ativo Tanacarbo (distribuição relativa = 77,78), seguido de dregs, cinza pesada e carvão Merck (distribuição relativa = 66,67).

3.2 Cor aparente

A média da cor aparente do efluente, antes dos tratamentos foi de 1081,4 mg Pt.Co/l. Seguindo-se os mesmos procedimentos apresentados no item 3.1, procedeu-se aos mesmos testes estatísticos; só que, para a avaliação do melhor tratamento, julgou-se o grupo de amostras que apresentaram-se com menor valor de cor (mgPt.Co/l).

Segundo a distribuição relativa, foi de 65,71 o valor encontrado para as amostras agrupadas com a menor cor aparente, relacionadas ao floculante utilizado.

Para a análise das concentrações de cloreto férrico, constatou-se forte associação estatística com a classificação das amostras (98,26), com correção de Yates. A concentração que agrupou o maior número de amostras com menor cor aparente foi 250 ppm (distribuição relativa = 92,31), seguida de 350 ppm (distribuição relativa = 81,82).

Para os adsorventes, todos apresentaram a mesma distribuição relativa no grupo representado pelas amostras com menor cor aparente (66,67), com exceção de grits (50,00).

3.3 Organo-halogenados

A média da concentração de AOX para o efluente sem tratamento foi de 3,55 mg/l. A Tabela IV 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 IV - Resumo estatístico do comportamento do AOX do efluente, em função dos tratamentos.

MEDIDA ESTATÍSTICA	AOX (mg/l)
Número de observações	62
AOX média	0,99
Desvio padrão	0,36
CVP (%)	36,36
Primeiro quartil	0,68
AOX mediana	0,97
Terceiro quartil	1,28
Amplitude interquartilica	0,60
Concentração modal de AOX	0,74
Menor valor encontrado	0,37
Maior valor encontrado	2,17
Amplitude total	1,80

A Tabela V mostra a percentagem de amostras classificadas com maior e com menor concentração de AOX.

TABELA V - Distribuição relativa de amostras classificadas em função da concentração de AOX (mg/l)

CLASSIFICAÇÃO	COAGULANTE/FLOCULANTE
	FeCl3
Número de amostras classificadas no grupo de maior concentração de AOX	11,43
Número de amostras classificadas no grupo de menor concentração de AOX	88,57

De acordo com a Tabela V, o cloreto férrico apresentou 88,57 % das amostras classificadas com 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 ppm, 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. O melhor adsorvente testado, foi, pois o carvão Tanacarbo, não havendo, também, diferença significativa entre as dosagens 100, 150 e 200 ppm.

Pode-se usar grits, também, em qualquer uma das dosagens testadas, uma vez que, estatisticamente, apresentaram-se iguais (58,2 e 78,3 ppm)

3.4 Associações estatísticas entre as variáveis em estudo

A presença, intensidade e sentido da associação entre as variáveis estudadas (pH, cor aparente e AOX) foi avaliada com o objetivo de elucidar a associação entre as mesmas. Para isto, empregou-se o coeficiente de associação de Spearman, com nível de significância de 5,00%

TABELA VI - Coeficientes de associação de Spearman para as variáveis estudadas

VARIÁVEIS	pH	Cor aparente	AOX
pH	----		
Cor aparente	-43,80	----	
AOX	-42,62	+74,79	----

Analisando-se a Tabela VI, verifica-se a presença de associação estatística significativa entre pH x cor aparente, na ordem de 43,80%. O sinal negativo informa que o sentido desta associação é inversamente proporcional, isto é, a medida que o pH cresce a cor diminui.

A associação mais forte foi encontrada entre as variáveis cor aparente x AOX (+ 74,79%). Isto é muito importante, pois as análises de AOX são caras e morosas, e, então, partindo deste pressuposto, poderiam ser substituídas por modelo estatístico conveniente, que permita prever a concentração de organo-halogenados (AOX).

4. CONCLUSÕES

Com base nestes resultados pode-se tirar as seguintes conclusões:

- houve redução dos teores percentuais da cor aparente (entre 50,49 e 96,95 %) e de AOX (entre 38,87 e 89,57 %), no decurso dos diversos tratamentos propostos:

- a melhor concentração de coagulante/floculante testado para o pH foi 200 ppm, isto é, aquela concentração que resultou em um maior número de amostras agrupadas com o pH próximo da faixa de 6,0 a 8,5; já para a cor aparente, foi de 250 ppm; para AOX, a melhor concentração foi de 350 ppm (um fato interessante, já que o cloreto férrico pode ser produzido na própria indústria, pelo aproveitamento do cloro excedente).

- o melhor adsorvente, tanto para o pH, como para a cor aparente e para o AOX foi o carvão Tanacarbo, que, por razões econômicas pode ser usado na concentração de 100 ppm;

- grits, o segundo melhor adsorvente, pode ser usado na concentração mais elevada, em função da quantidade gerada no processo, ou seja, 78,3 ppm, para o caso de AOX:

- todas as médias encontradas, para cor aparente e AOX, após os tratamentos, foram inferiores àquela da caracterização do efluente, demonstrando a eficiência de todos os tratamentos investigados:

- o conhecimento das associações entre as variáveis cor aparente e AOX pode permitir uma predição do valor de uma, em função da outra, segundo adequado modelo estatístico, o que pode ser muito favorável economicamente.

Assim sendo, pode-se concluir pela adequabilidade do uso dos resíduos sólidos e excedente, aqui investigados, como insumos para o tratamento de efluentes secundários de indústria de celulose. As vantagens podem ser, no mínimo, redução apreciável no consumo de insumos convencionais e considerável diminuição da carga poluente final.

5. BIBLIOGRAFIA

1. COOKSON, J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: CHEREMISINOFF, P. N., ELLE BUSH, F. Carbon adsorption handbook. Michigan: Ann Arbor, 1981. p.241-279.
2. FROELICH, C. Melhoramento de Efluentes da Indústria de Celulose e Papel por carvão biológico. Porto Alegre, UFRGS, 1987. 166p. Dissertação (Mestrado em Engenharia).
3. APHA/AWWA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington: APHA AWWA, 1985. 1268p.
4. MARWAH, N., JOYCE, T. W., CHEN, C. L., GRATZL, J. S. 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.
5. SUSS, H. U., NUMMERFROH, N., EUL, L.W., MEIR, J. Environmental aspects of short-sequence bleaching. Bleaching: A TAPPI PRESS Anthology, 1987-1990. Atlanta: Jamell, Hasan, 1991. p.482-492.

6. AGUDO, E.G. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo: CETESB, 1987. 150p.
7. DIN. Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX). Germany, DIN 38409. n.14. march. 1985.
8. AZEVEDO NETO, J.R., POVINELI, J., PARLTORE, A.C., HESPANOL, I., ROSSIN, A.C., YAGUINUMA, S. Técnica de abastecimento e tratamento de água. São Paulo. CETESB, 1976. v.2, 951p.
9. SCAN. Effluents from pulp mills: organically bound chlorine by the AOX method. Denmark. SCAN-W 9:89. 1989.