

6

**PROPOSIÇÃO PARA REDUÇÃO DO TEOR DE CLORETOS E DE  
ELEMENTOS-TRAÇO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE  
CELULOSE KRAFT BRANQUEADA**

Sonia Maria Bitencourt Frizzo\*  
Celso Edemundo B. Foelkel\*\*  
Maria Cládis Mezzomo da Silva\*  
Ayrton Figueiredo Martins\*

\*Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS - Brasil

\*\*Riocell S.A., Guaíba, RS - Brasil

## **SUMMARY**

The present study describes the alternative treatments applied to the secondary effluent of a branched kraft process pulp industry. The effluent samples were analysed in relation to their contents of chloride and trace elements (zinc, copper, lead and cadmium), and after this submitted to a treatment with aluminium sulphate or iron chloride, as flocculants, using further, solid residues of industrial process (dreg, grit and heavy ash) and active carbon, as coagulation adjuvants.

A significant reduction of the contents of chloride and trace elements in the final effluent was observed by the combined use of aluminium sulphate/active coal 2 and ironchloride/industrial residues, respectively.

## **RESUMO**

O presente estudo descreve os tratamentos alternativos a que foi submetido o efluente secundário de uma indústria de celulose kraft branqueada.

As amostras do efluente foram analisadas quanto ao teor de cloretos e de elementos-traço (zinco, cobre, chumbo e cádmio) e, a seguir, foram tratadas com sulfato de alumínio ou cloreto férrico, como floculantes, utilizando-se, ainda, resíduos sólidos do processo industrial ("dreg", "grit", cinza pesada) e carvão ativo, como auxiliares de floculação.

Foi observada uma significativa redução do teor de cloretos e de elementos-traço nos efluentes finais, com o uso combinado de sulfato de alumínio/carvão ativo 2 e cloreto férrico/resíduos industriais, respectivamente.

---

Trabalho apresentado no 28<sup>o</sup> Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 6 a 10 de novembro de 1995.

## 1. INTRODUÇÃO

O conhecimento mais profundo das possíveis consequências do despejo de efluentes industriais em mananciais hídricos, em particular, tem motivado as empresas a investir em programas com o fim de minimizar ou eliminar danos deste gênero, aos ecossistemas(1).

Em efluentes da indústria de celulose faz-se necessário o controle do teor de cloretos em virtude da utilização de cloro e dióxido de cloro, em um dos estágios do processo de branqueamento da polpa celulósica(2). Já os elementos-traço (ET) devem ser monitorados, por um lado, devido ao fato dos equipamentos de processamento da celulose e do papel serem metálicos, e por outro, porque os reagentes de processo e a própria matéria-prima, os contém, em reduzidas concentrações.

Assim sendo, investigou-se a viabilidade da aplicação no efluente secundário da RIOCELL S.A., de tratamentos alternativos, em virtude de já terem demonstrado ser eficientes para redução de outros índices físico-químicos e organo halogenados(3).

Determinada a concentração de cloretos e do teor de elementos-traço, foram administrados vários tratamentos, às amostras de efluente, a fim de verificar o procedimento mais eficiente na redução do teor dos contaminantes.

A utilização de sulfato de alumínio e de cloreto férrico, como coadjuvantes/floculantes(4), coadjuvados por carvão ativo, no tratamento do efluente, complementa estudos preliminares(5).

Resíduos sólidos, de indústrias americanas de celulose, há algum tempo, vêm sendo utilizados como coadjuvantes de processos de tratamento de efluentes, com relativo sucesso(6).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Amostragem

As amostras foram coletadas do transbordo do tratamento secundário da indústria RIOCELL S.A. e acondicionadas em recipientes plásticos, descontaminados, sendo posteriormente armazenadas em câmara fria (7,8).

### 2.2 Desenvolvimento

O estudo dividiu-se em três etapas: caracterização geral do efluente (determinação da concentração de cloretos e dos teores de elementos-traço); aplicação dos tratamentos com coagulantes/floculantes [ $Al_2(SO_4)_3$  e  $FeCl_3$ ] (4) e adsorventes (carvão ativo 1, carvão ativo 2, "dreg", "grit", cinza pesada); caracterização do efluente pós-tratamento (determinação de cloretos e de elementos-traço).

"Dreg" e "grit" são os resíduos sólidos, de processo; cinza pesada é o resíduo da queima do carvão mineral utilizado para geração de energia; carvões ativos 1 e 2 correspondem aos produtos Merck e Tanacarbo, respectivamente.

### 2.3 Métodos de análise

A concentração de cloretos foi medida segundo o método Argentimétrico indireto de Volhard.

O teor de elementos-traço foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica (aparelho Perkin Elmer 3030), com forno de grafite HGA-400, amostrador automático AS-40 e impressora PR-100. Fez-se uso da técnica de adição sucessiva de padrões para todos os elementos analisados, bem como, de padrão certificado NIST (Estuarine Sediment Nr. 1646)(9).

Os tratamentos aplicados ao efluente constaram de 12 combinações entre coagulantes/floculantes e adsorventes: FeCl<sub>3</sub>, sem adsorvente; FeCl<sub>3</sub> e "grit"; FeCl<sub>3</sub> e "dreg"; FeCl<sub>3</sub> e cinza pesada; FeCl<sub>3</sub> e carvão 1; FeCl<sub>3</sub> e carvão 2; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, sem adsorvente; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e "grit"; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e "dreg"; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e cinza pesada; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e carvão 1; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e carvão 2. 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 [para Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] e 4,0 (para FeCl<sub>3</sub>), respectivamente. O programa de agitação, com auxílio de agitador mecânico, foi simples: em alta velocidade, por 1 minuto, seguindo-se 15 minutos à baixa velocidade; depois disto, deixou-se em repouso por 30 minutos.

No sobrenadante resultante, determinaram-se valores de cloretos e da concentração de elementos-traço (Cu, Zn, Pb e Cd).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Cloretos

A média dos valores de cloretos do efluente, antes dos tratamentos propostos foi de 600 mg/l. Valores inferiores a 500 mg/l caracterizam os melhores tratamentos(10).

A Tabela I mostra o comportamento do efluente, em relação a cloretos, quando submetido aos tratamentos com os dois floculantes e os cinco tipos de adsorventes.

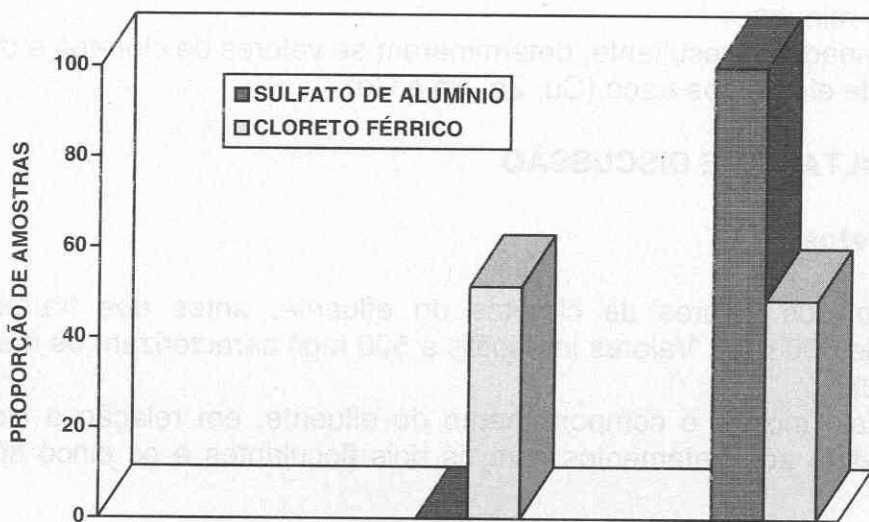
TABELA I - Resumo estatístico do comportamento do efluente, em função dos valores de cloretos.

MEDIDA ESTATÍSTICA	AOX (mg/l)
Número de observações	246
Concentração média de cloretos (mg/l)	466,60
Desvio padrão	46,20
CVP (%)	9,91

A Tabela II e a Figura 1 mostram as percentagens das concentrações de cloretos, de acordo com os tipos de tratamentos utilizados.

TABELA II - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a concentração de cloretos em mg/l.

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTES	
	Sulfato de alumínio	Cloreto férrico
Proporção de amostras com maior valor para cloretos	0,00	51,43
Proporção de amostras com menor valor para cloretos	100,00	48,57
TOTAL	100,00	100,00



MAIOR CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS MENOR CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS  
CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DOS TRATAMENTOS

FIGURA 1 - Distribuição relativa de amostras em função dos floculantes e da concentração de cloretos em mg/l.

De acordo com a Tabela II, os tratamentos com sulfato de alumínio são os que apresentaram o maior número de amostras com concentrações inferiores a 500mg/l.

O mesmo tipo de análise foi realizada para os coadjuvantes, sendo o carvão 2 o que demonstrou ser o melhor.

### 3.2 Elementos-traço

As médias das concentrações de ET para o efluente sem tratamento foram 1,170 mg/l para o Zn; 0,246 mg/l para o Cu; 0,123 mg/l para o Pb e 0,006 mg/l para o Cd.

A Tabela III traz os resultados médios obtidos na determinação de zinco, cobre, chumbo e cádmio. A amplitude total, resultante da diferença dos resultados obtidos em cada tratamento, encontra-se na Tabela IV.

TABELA III - Resultados médios obtidos na análise de elementos-traço.

TRATAMENTOS	ELEMENTOS-TRAÇO (mg/l)			
	Zn	Cu	Pb	Cd
Caracterização (efluente sem tratamento)	1,170	0,246	0,123	0,006
Sulfato de alumínio	1,050	0,073	0,018	0,002
Sulfato de alumínio + "dreg"	1,768	0,158	0,014	0,002
Sulfato de alumínio + carvão 1	0,886	0,103	0,016	0,003
Sulfato de alumínio + carvão 2	0,727	0,038	0,028	0,002
Sulfato de alumínio + "grit"	1,958	0,028	0,017	0,002
Sulfato de alumínio + cinza pesada	1,743	0,056	0,020	0,001
Cloreto férrico	0,870	0,040	0,012	0,002
Cloreto férrico + "dreg"	0,624	0,040	0,005	0,002
Cloreto férrico + carvão 1	1,174	0,057	0,012	0,001
Cloreto férrico + carvão 2	0,988	0,087	0,007	0,001
Cloreto férrico + "grit"	0,985	0,034	0,012	0,001
Cloreto férrico + cinza pesada	0,796	0,029	0,016	0,002

TABELA IV - Amplitudes totais obtidas na análise de elementos-traço.

TRATAMENTOS	ELEMENTOS-TRAÇO (mg/l)			
	Zn	Cu	Pb	Cd
Caracterização	0,032	0,001	0,019	0,002
Sulfato de alumínio	0,043	0,002	0,002	0,001
Sulfato de alumínio + "dreg"	0,274	0,004	0,003	0,001
Sulfato de alumínio + carvão 1	0,008	0,001	0,001	0,000
Sulfato de alumínio + carvão 2	0,008	0,001	0,004	0,000
Sulfato de alumínio + "grit"	0,022	0,001	0,002	0,000
Sulfato de alumínio + cinza pesada	0,007	0,000	0,005	0,000
Cloreto férrico	0,021	0,001	0,002	0,000
Cloreto férrico + "dreg"	0,027	0,002	0,004	0,001
Cloreto férrico + carvão 1	1,174	0,000	0,001	0,000
Cloreto férrico + carvão 2	0,037	0,000	0,002	0,000
Cloreto férrico + "grit"	0,000	0,000	0,002	0,000
Cloreto férrico + cinza pesada	0,003	0,002	0,001	0,001

Analisando-se os resultados das Tabela III e IV, constata-se que no processo de caracterização obteve-se uma concentração média de 1,170 mg/l de zinco e uma variabilidade correspondente a 0,032 mg/l (amplitude total = 0,032). Interpretações semelhantes, podem ser obtidas para os demais tratamentos.

Nota-se, também, que o tratamento que forneceu a menor concentração média de Zn foi o formado por cloreto férrico/"dreg", sendo que a dispersão não foi acentuada; aproximadamente 4,33% da concentração média. Análise semelhante pode ser feita para o restante dos resultados.

#### 4. CONCLUSÕES

Face aos resultados obtidos, evidencia-se que:

- o melhor coagulante/floculante testado para redução de cloretos foi sulfato de alumínio, na concentração de 350 mg/l, coadjuvado por 100 mg/l de carvão ativo 2.
- o melhor coagulante/floculante para redução de ET foi cloreto férrico, na concentração de 250 mg/l, coadjuvado por resíduos sólidos industriais, nas concentrações de: 70,6 mg/l de "dreg", para o zinco e para o chumbo; 78,8 mg/l de cinza pesada, para o cobre; 58,2 mg/l de "grit", para o cádmio;
- houve redução do teor percentual de cloretos e de ET no decurso dos diversos tratamentos propostos, demonstrando a eficiência de quase todos os tratamentos;
- a utilização de cloreto férrico como coagulante/floculante pode constituir fator de economia, uma vez que existe a possibilidade de ser produzido a partir do cloro e de minério de ferro, a baixo custo. Associado o seu uso, ao dos coadjuvantes residuais ("dreg", "grit" e cinza pesada), pode-se obter excelentes resultados, com menor gasto em insumos.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. SHIN, N.H., SUNDARAM, M., JAMEEL, H. et al. Bleaching of softwood RDH pulp with low - no chlorine bleaching sequences. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE. Anais... Atlanta: Tappi Press, 1991. v. 2, p.549-560.
2. SÜSS, 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.
3. FRIZZO, S.M.B., FOELKEL, C.E., MARTINS, A.F. Utilização de coadjuvantes de floculação alternativos no tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft. In: 26º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. Anais... São Paulo, 1993. p.581-588.
4. AZEVEDO NETO, J.R., POVINELI, J., PARLTORRE, A.C., HESPANOL, I., ROSSIN, A.C., YAGUINUMA, S. Técnica de abastecimento e tratamento de água. São Paulo, CETESB, 1976, v.2, 951p.
5. PERRICH, J.R. Activated carbon adsorption for wastewater treatment. Columbus, 1981. 252p.
6. COOKSON, J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: CHEREMISINOFF, P.N.; ELLEBUSH, F. Carbon adsorption handbook. Michigan: Ann Arbor: 1980. p.241-279.
7. APHA AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 1985. 1268p.
8. AGUDO, E.G. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo: CETESB, 1987. 150p.
9. BETTINELLI, M., PASTORELLI, V., BARONI, U. STPF Determination of trace metals in fly ash samples. Athomic spectroscopy, Piacenza, 1986, v.7, n.2. p.45-48.
10. SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL. Norma Técnica SSMA no 1/89. Diário Oficial do Estado, Porto Alegre, 19 mar. 1989.