



artigo técnico

um processo de se melhorar a qualidade de efluentes do branqueamento de celulose kraft de eucalipto

CELSO EDMUNDO B. FOELKEL

Riocell — Rio Grande Cia. de Celulose do Sul

APRESENTAÇÃO

“O presente estudo visa apresentar uma maneira simples, porém de resultados práticos imediatos, para redução considerável da cor e dos sólidos de efluentes de fábricas de celulose branqueada de eucalipto. O processo não exige gran-

des investimentos e pode ser considerado mesmo como um pré-tratamento onde, sem se adicionar nada ao efluente, conduz-se a uma redução de mais de 50% na cor”.

RESUMO

Um dos principais problemas da fabricação de celulose kraft branqueada é a cor escura do efluente hídrico da seção de branqueamento. O principal contribuinte para isso é o efluente da primeira extração alcalina, que colabora para que todo efluente alcalino seja bastante escuro e relativamente exigente em oxigênio para sua degradação. Significativa melhoria na cor do efluente kraft pode ser obtida pela simples combinação entre os efluentes ácido e alcalino do branqueamento, de forma a se obter pH's na faixa 2,6 a 2,8. Essas condições favorecem a floculação da matéria orgânica, principalmente cloro-ligno-compostos cromóforos, que decantam. Com isso a demanda de oxigênio também diminui. A eficiência do processo

pode ser melhorada pela diminuição da carga de soda cáustica em E₁, fato comprovado para o eucalipto. Frente à alta influência do pH na cor do efluente kraft, sugere-se a correção do pH do efluente final, não para 7,0 e sim para uma faixa de ligeira acidez (5,5 a 6,5).

INTRODUÇÃO

Como se sabe, nos processos clássicos de cozimento da madeira e de branqueamento da celulose kraft, grandes volumes de água são utilizados, após o que, resultam em volumes apreciáveis de águas residuárias bastante escuras. Este fato reveste-se da maior importância atualmente, pois o tratamento de efluentes desse tipo, essencial para a preservação do equilíbrio ecológico, é bastante oneroso e exige altos

investimentos de capital. Uma grande busca de maneiras de se obter melhorias nas qualidades dessas águas residuárias caracterizou as pesquisas do setor nos últimos anos. Sofisticados processos foram desenvolvidos, tanto do ponto de vista de se alterar o processo clássico de produção de celulose, como do de se desenvolverem sistemas de purificação dos efluentes. Em todos os casos, as modificações introduzidas eram sempre acompanhadas por altos custos operacionais e altos dispêndios de capital. GELLMAN & BERGER (1974) mencionam que se existiu um tempo, quando o problema de redução de cor do efluente era considerado uma busca por um processo simples, barato e versátil; esse tempo já se foi. Certamente existem muitas opções atualmente para redução de cor, demanda de oxigênio

e toxidez do efluente kraft, mas todas onerosas. Os processos mais simples são aqueles que procuram reduzir perdas nas áreas da fabricação de celulose não-branqueada e na área de evaporação e recuperação do licor preto. Na seção de branqueamento, os modernos processos têm procurado reduzir os volumes de água necessários e/ou utilizar-se de estágios que reduzam a carga poluente do efluente (oxigenação ou peroxidação). Entretanto, mesmo as seqüências clássicas convencionais, como CEHED CEDED, CEHDED, CoEDED, podem ser consideravelmente melhoradas no que diz respeito às suas emissões hídricas. Essas seqüências, comuns na maioria das fábricas de celulose kraft branqueada, têm sido também utilizadas com sucesso para a celulose do eucalipto. Elas procuram associar estágios ácidos (cloração, dioxidação) com estágios alcalinos (extração alcalina e hipocloração). Como os efluentes resultantes de cada estágio são bastante diluídos, não é econômica, na maioria das vezes, a reciclagem dentro da fábrica, o que resulta em um grande volume de água a ser tratado pelo setor de tratamento de efluentes. Considerando-se o problema cor escura, a maior e decisiva contribuição ao efluente total da moderna indústria de celulose kraft é o efluente da primeira extração alcalina. É por isso que grande parte das pesquisas se realizam sobre esse efluente alcalino.

Tanto as fábricas modernas como as fábricas mais simples, que produzem celulose kraft de eucalipto no Brasil, estão face a face com esse tipo de problema. Em todos os casos, um efluente escuro é obtido no setor de branqueamento. As fábricas mais privilegiadas, que dispõem de sistemas de tratamento dessas águas residuárias, conseguem purificá-las antes do despejo em cursos d'água, porém as fábricas que não possuem esses recursos vêem-se na contingência de lançá-los nos rios como tal. Isso tem motivado grandes protestos ecológicos da população, chegando-se mesmo ao desativamento de unidades de branqueamento em fábricas pequenas, sem condições

de tratar os efluentes por processos clássicos.

O presente estudo visa apresentar uma maneira simples, porém de resultados práticos imediatos, para redução considerável da cor e dos sólidos de efluentes de fábricas de celulose branqueada de eucalipto. O processo não exige grandes investimentos e pode ser considerado mesmo como um pré-tratamento, onde sem se adicionar nada ao efluente, conduz-se a uma redução de mais de 50% na cor.

REVISÃO DA LITERATURA

A remoção de cor do efluente do branqueamento de celulose kraft é uma prática mais recomendada ser realizada sobre o efluente da primeira extração alcalina, embora existam ainda muitas fábricas que misturam todos os efluentes antes de tratá-los. Os processos variam desde aqueles onde se faz a coagulação e precipitação dos corpos coloridos com sulfato de alumínio, até aqueles onde se usam dosagens maciças de cal ou então aqueles onde se provoca uma redução do teor desses compostos orgânicos por tratamento biológico, pela ação de bactérias aeróbicas.

GELLMAN & BERGER (1974) relatam que modificações tecnológicas simples no branqueamento são acompanhadas por melhoria da qualidade do efluente, como por exemplo: a) eliminação do estágio da extração alcalina, substituindo-o por hipocloração, por exemplo; b) uso de deslignificação com oxigênio e reciclando o efluente; c) intensa circulação dentro de cada estágio o que acaba provocando precipitação de matéria orgânica; d) adoção do sistema de ciclo fechado proposto por RAPSON & REEVE (1972); e) redução do nível de alvura da polpa.

Além das formas "in-plant" de se melhorar as emissões hídricas, existem também as medidas "end-of-pipe", que consistem no tratamento dos efluentes, com ou sem reaproveitamento dos subprodutos gerados. As medidas mais interessantes são aquelas em que se recuperam os produtos utilizados no tratamento ou produtos gerados pelo tratamento. Por

exemplo: o tratamento do efluente E₁ com dosagem elevada de Ca(OH)₂ provoca precipitação de compostos orgânicos de cálcio que podem ser engrossados, misturados na lama de cal e queimados no forno.

Outros processos, que não incluem reaproveitamento e que têm sido utilizados para redução de cor do efluente são: precipitação com cal, sem porém reaproveitamento do cálcio; precipitação por alumínio, cloração do efluente E₁, ozonização, etc. (GELLMAN & BERGER, 1974).

NICHOLLS (1973) analisando as alternativas para redução da cor de efluentes de branqueamentos em múltiplos estágios de celulose kraft sugeriu: a) redução do volume do efluente total, alterando-se principalmente a consistência do estágio de cloração; b) reciclagem do efluente na fabricação de celulose, pela adoção de estágio de oxigenação; c) uso de novos processos oxidativos para produção de polpa.

Na maioria dos casos, as alternativas representam sensíveis modificações, às vezes impraticáveis, em fábricas já instaladas e operando. Elas se aplicariam porém em novos projetos em desenvolvimento, onde um estudo técnico-econômico criterioso conseguiria delinear qual alternativa adotar.

Em fábricas pequenas, com limitados recursos de capital, o que interessa são alternativas simples.

Recentemente, TEIXEIRA, FOELKEL & REGAZZI (1980) mostraram a notável influência que o pH exercia sobre as características do efluente kraft, principalmente sobre a sua cor, sólidos totais e demanda química de oxigênio. Em valores de pH's ácidos (entre 1 a 4), a qualidade do efluente era melhorada no que diz respeito às propriedades mencionadas. Reduções de 50% ou mais foram obtidas em condições de pH fortemente ácido. Quando o pH era aumentado e passava para a faixa alcalina, a qualidade do efluente era piorada com o aumento do pH. Os autores concluíram que era possível se estabelecer misturas controladas de efluentes setoriais de fábricas de

celulose, buscando o melhoramento da qualidade do efluente final. Essa descoberta está de acordo com o enunciado por NAYAK, NICOLLE & HISTED (1975) que notaram substancial redução de cor do efluente, por precipitação de matéria orgânica, quando misturaram o efluente da extração alcalina com o efluente concentrado do estágio da cloração, antecedente a um tratamento com cal.

MATERIAL

Foram utilizados, nessa pesquisa, efluentes setoriais típicos de uma fábrica de celulose kraft de eucalipto com seqüência de branqueamento CE₁HE₂O. Os efluentes foram definidos como **efluente ácido do branqueamento** (mistura dos efluentes dos estágios C — cloração e O — dioxidação), como **efluente alcalino do branqueamento** (mistura dos efluentes dos estágios E₁ — primeira extração alcalina, E₂ — segunda extração alcalina e H — hipocloração) e como **efluente do digestor**.

Esses três efluentes foram analisados no que diz respeito às seguintes características: pH, cor aparente, em unidades de platina e sólidos totais, em ppm. Os resultados constam do Quadro 1.

QUADRO 1: Características dos efluentes setoriais

Efluente	pH	Cor aparente (ppm Pt)	Sólidos totais (ppm)
Branqueamento ácido	2,5	950	805
Branqueamento alcalino	10,7	12000	1920
Digestor	9,1	170	288

MÉTODOS

O propósito da pesquisa era combinar os três tipos de efluentes setoriais em proporções tais que se atingissem condições que provocassem a autofloculação e decantação de matéria orgânica, com o que se esperava uma melhoria na qualidade da mistura.

Em geral, nas fábricas atuais existentes em nosso País, todos os efluentes são misturados, resultando em efluentes totais de

características levemente ácidas (pH's 5,5 a 6,5) até fortemente alcalinas (8,5 a 12,5), dependendo do processo industrial adotado.

O importante é que nesses pH's não ocorre autofloculação e decantação de parte da matéria orgânica do efluente, conforme relatado por TEIXEIRA, FOELKEL & REGAZZI (1980). Torna-se portanto necessário o fracionamento de partes dos efluentes setoriais, em fluxos tais que a mistura, por si só, promova uma floculação e melhoria, após decantação, da qualidade do efluente.

Dentro da metodologia adotada nesse trabalho, procuraram-se então combinar proporções volumétricas dos três efluentes, buscando-se verificar: a) ocorrência ou não de precipitação; b) características do sobrenadante após decantação do precipitado. As seguintes características eram analisadas no sobrenadante da mistura: pH, cor aparente ao pH da mistura, cor aparente ao pH 7,0, sólidos totais.

Dentre as propriedades analisadas, a única que podia ser considerada aditiva era o teor de sólidos totais. Tanto pH como cor não são propriedades aditivas, pois dependem de uma série de fatores que eliminam essa caracte-

terística. Inclusive a cor, sendo altamente dependente do pH, varia na mesma amostra conforme o seu pH.

Baseados nos teores de sólidos totais dos três tipos de efluentes setoriais e nas proporções em que eram misturados, procurou-se calcular qual o teor de sólidos totais que deveria conter a mistura. Com isso, era possível se verificar qual a proporção de sólidos que precipitava pela combinação dos efluentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Numa primeira tentativa, misturaram-se apenas os efluentes do branqueamento, ácido e alcalino, em proporções variáveis.

Os resultados constam do Quadro 2.

Normalmente, em fábricas de celulose kraft, os volumes dos efluentes ácidos e alcalinos variam em função do número de estágios de cada tipo, da consistência em cada estágio e da reciclagem dos efluentes para diluição e lavagem da massa. Assim, torna-se difícil dizer qual a proporção que na prática ocorreria entre os dois fluxos. Nas fábricas modernas, com um ou dois estágios de dioxidação e com cloração à baixa consistência, o fluxo do branqueamento ácido tende a ser maior que o alcalino. O pH desse efluente ácido é sempre bastante baixo, na faixa de 2,5 a 3,0, frente ao baixo pH da cloração e ao relativamente baixo pH das dioxidações.

Observou-se na experiência, que quando havia uma predominância do efluente ácido na mistura, resultando em pH abaixo de 0,4, ocorria melhoria significativa na cor do efluente resultante, mesmo após a correção do pH para a neutralização. Uma parte dos sólidos totais, em média 10%, se precipitava e decantava, melhorando assim a cor final. Pode-se mesmo admitir, que o precipitado era rico em ligno-compostos cromóforos, pois apenas uma precipitação de 10% de sólidos resultava em melhorias de até 50% na cor aparente da mistura. No caso da predominância de efluente alcalino, o pH da mistura mantinha-se alto e, com isso, os grupos cromóforos do efluente ácido, que são claros em pH ácido, também escureciam. Deve-se portanto evitar que o pH final do efluente esteja na faixa alcalina, pois a cor certamente será mais escura (TEIXEIRA, FOELKEL & REGAZZI (1980)).

Os melhores resultados foram obtidos quando o pH da mistura caía entre 2,6 e 2,8. Após a decantação, a correção do pH do sobrenadante à neutralidade trazia o efluente a uma cor entre 1600 a 2500 unidades de Pt, o que é razoável. Entretanto, segundo TEI-

QUADRO 2: Mistura de efluentes do branqueamento

Experiência	Volume		pH	Presença de Precipitado	Cor aparente		Sólidos Totais		
	Ácido	Alcalino			ao pH	ao pH 7,0	Teórico	Real	% Remoção
1	1	1	4,0	Não	5440	5840	1362	1351	0,8
2	2	1	3,0	Sim	2220	2900	1176	1069	9,0
3	3	1	2,8	Sim	1300	2200	1083	943	12,9
4	4	1	2,7	Sim	1010	1780	1028	887	13,7
5	9	1	2,6	Sim	850	1640	916	855	6,7
6	19	1	2,6	Sim	870	1580	861	770	10,6
7	1	2	7,9	Não	7920	7440	1547	1539	0,6

XEIRA, FOELKEL & REGAZZI (1980) deve-se procurar corrigir o pH mais para a faixa ácida, entre 5,0 a 7,0, pois com isso ganha-se na qualidade do efluente, principalmente na sua cor, que é tão mais clara, quanto menor o pH. Como a legislação estabelece que o efluente deve estar com pH's entre 5 a 9, do ponto de vista de sua qualidade, é preferível dosá-lo de forma a que seu pH final se mantenha ligeiramente ácido.

Para a polpa kraft de eucalipto, uma outra forma de se melhorar significativamente o nível de cor do efluente geral é se aplicar pouca soda no estágio de primeira extração alcalina. Em pesquisas realizadas por FOELKEL et alii (1979) comprovou-se a pequena exigência da celulose do eucalipto por soda, no estágio de extração alcalina. Tem-se como certo que aplicações de 1,5 a 1,7% de NaOH no estágio E₁ conduzem a efeitos similares aos obtidos com 2,0 a 2,5%, conforme o processo clássico. Com isso, o residual de NaOH no efluente é menor e a sua mistura com o efluente ácido é capaz de resultar em melhores efeitos de precipitação e clarificação. Além disso, como o pH do efluente alcalino será menor, menor também seria sua coloração escura.

Na segunda etapa da pesquisa, resolveu-se misturar com os efluentes do branqueamento, tam-

bém o efluente do setor de cozimento, aqui definido como efluente do digestor. Os resultados estão mostrados no Quadro 3.

Os resultados indicaram um efeito negativo do efluente do digestor sobre a precipitação de grupos orgânicos coloridos. Provavelmente a causa era seu baixo teor de sólidos, que resultava em uma mistura diluída e isso prejudicava a formação de flocos suficientemente grandes para decantar, mesmo a pH's favoráveis. Recomenda-se pois um cuidado especial nas misturas de efluentes setoriais quando o propósito for provocar a autofloculação e decantação de matéria orgânica para melhoria do efluente.

CONCLUSÃO

Significativa melhoria na cor do efluente kraft pode ser obtida pela simples combinação entre os efluentes ácido e alcalino do branqueamento, de forma a se obter pH's na faixa 2,6 a 2,8. Essas condições favorecem a floculação da matéria orgânica, possivelmente cloro-ligno-compostos, que decantam. Com isso a demanda de oxigênio do efluente é também diminuída. O processo é simples e recomendado pelas suas poucas exigências de capital. Deve-se entretanto evitar trabalhar com efluentes muito diluídos, pois nessas condições a floculação é deficien-

te. A eficiência do processo pode ser melhorada pela diminuição, ao mínimo possível, da carga de soda cáustica no estágio de primeira extração alcalina do branqueamento. Frente à alta influência do pH na cor dos efluentes kraft, sugere-se a correção do pH do efluente final não para a neutralidade, mas para uma faixa de ligeira acidez (5,5 a 6,5).

LITERATURA CITADA

- FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKE-VICIUS, C.; MILANEZ, A.F., FONSECA, M.J.A. & GADIOLI, O.M. Branqueamento em multi-mini-estágios. *O Papel*, São Paulo, 40 (12): 141-148, 1979.
- GELLMAN, I. & BERGER, H.F. Current status of the effluent decolorization problem. *Tappi*, Atlanta, 51 (9): 69-73, 1974.
- NAYAK, K.V.; NICOLLE, F.M. A. & HISTED, J.A. How to reduce bleachery effluent color. *Pulp and Paper Canada*, Westmount, 76 (4): 44-49, 1975.
- NICHOLLS, G.A. Kraft multistage bleach plant effluents. *Tappi*, Atlanta, 56 (3): 114-119, 1973.
- RAPSON, W.H. & REEVE, D. W. *Southern Pulp and Paper Manufacture*, 35 (11): 38, 1972.
- TEIXEIRA, M.L., FOELKEL, C.E.B. & REGAZZI, A.J. Influência do pH na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft. Entregue para publicação em *O Papel*, 1980.

QUADRO 3: Misturas de efluentes do branqueamento e digestor

Experiência	Volume Branqueamento		Volume Digestor	pH	Presença de precipitado	Cor aparente ao pH	Sólidos totais			
	Ácido	Alcalino					7,0 ao pH	Teórico	Real	Remoção
8	1	0	1	2,9	Não	820	1340	546	547	0
9	2	0	1	2,7	Não	820	1520	632	634	0
10	4	0	1	2,6	Não	890	1540	702	709	0
11	2	1	1	3,2	Não	3210	3580	954	984	0

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

MAIO/1981

índice

RIO GRANDE DO SUL
 Central de Registro e Arquivamento
 N.º 0039 | Data 9.03.83

MENSAGEM:

Preservação do Patrimônio Cultural Brasileiro pág. 27

XIII CONGRESSO ANUAL

Lista de Participantes (continuação) pág. 29

TRABALHOS TÉCNICOS:

Manual Técnico do Laboratório de Conservação e Restauração da
Fundação Casa de Rui Barbosa pág. 35

Homeofibragem — Processo de Incorporação de Fibras em Pa-
péis Deteriorados pág. 42

Velatura — Uma Técnica Fundamental em Restauração de Papel .. pág. 46

Um Processo Simples de se Melhorar a Qualidade de Efluentes do
Branqueamento de Celulose kraft de Eucalipto pág. 51

NOTICIÁRIO ABCP:

Novas colaborações com a Bolsa de Intercâmbio Energético; Bi-
blioteca; Curso da Divisão de Ensino aborda novos assuntos; Reu-
nião da Divisão de Normas e Especificações pág. 55

NOTICIÁRIO NACIONAL pág. 73

NOTICIÁRIO INTERNACIONAL pág. 78

NOTICIÁRIO DA ANAP pág. 81

XIV CONGRESSO ANUAL DA ABCP pág. 85

Este número contém 90 páginas