

PROCESSO ELETROLÍTICO PARA REMOÇÃO DE COR DOS EFLUENTES DE UMA UNIDADE DE BRANQUEAMENTO

Laíze Guimarães Guaglianoni
Eduardo Cleto Pires

Escola de Engenharia de São Carlos, USP - São Carlos, SP - Brasil

1 - Introdução

Um dos grandes problemas ambientais enfrentados pela indústria de polpa celulósica é a descarga de efluentes com grandes quantidades de substâncias coloridas. Estes compostos são provenientes, principalmente, da unidade de branqueamento e não são degradados biologicamente nos sistemas usuais de tratamento das águas residuárias. A lignina, um produto polimérico natural, presente nas paredes celulares associadas à hemicelulose por meio de misturas físicas ou de ligações covalentes, é o composto responsável pela presença de cor nos efluentes das indústrias de papel e celulose (D'ALMEIDA, 1981). Ainda, os compostos clorados, formados durante o branqueamento da pasta, tem sido identificados como a principal fonte de poluição e toxicidade na fabricação de polpa celulósica. A unidade de branqueamento consome cerca de 50% de toda a água utilizada em instalações convencionais integradas de fabricação de papel e celulose, sendo, portanto, muito vantajosa qualquer diminuição na carga poluidora destes efluentes.

Os efluentes desse processo, em média, contribuem com uma carga poluidora que, em relação à carga total, corresponde a 40% da DBO, 25% de sólidos suspensos e 70% da cor (SPRINGER, 1986). Além disso, os efluentes coloridos do processo de branqueamento podem causar outros prejuízos aos corpos receptores como: atividade fotossintética retardada, aumento da carga de DBO, crescimento de algas e diminuição dos valores estéticos dos corpos receptores (SPRINGER & HAND, 1992). Para minimizar esse efeito, inúmeros pesquisadores estudam especificamente o processo de branqueamento, com o objetivo de conseguir-se redução substancial no volume de efluentes gerados. Duas alternativas tem sido pesquisadas, as modificações no processo, especialmente com a substituição do cloro, e tratamentos mais eficientes dos efluentes da unidade de branqueamento, permitindo desta forma aumentar a taxa de reciclagem da água. Este trabalho insere-se nesta segunda possibilidade.

Métodos de tratamentos biológicos tem sido estudados para a remoção de lignina de efluentes de indústria de papel e celulose, porém como a lignina é resistente ao ataque de microrganismos, tem-se adotado tratamentos físico-químicos ou tratamentos combinados, (WANG et al., 1974). Diversos métodos foram desenvolvidos: precipitação química, coagulação química, adsorção em carvão

"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".

ativado, utilização de algas e fungos, radiação ultravioleta e o processo eletrolítico.

O processo eletrolítico tem apresentado algumas vantagens em relação aos demais, para a remoção de cor em efluentes do processo de branqueamento. Segundo MILLER & KNIPE (1965) ao se utilizar o processo eletrolítico para tratamento de águas residuárias, deve-se considerar, entre outros pontos, que:

- o processo é simples e não requer grandes tanques com longos tempos de detenção ou adição de produtos químicos caros;
- o processo diminui cor, toxicidade e as concentrações de DBO e DQO;
- o processo é de fácil automatização e não requer grandes espaços físicos.

A pesquisa descrita no presente trabalho teve por objetivos uma melhor avaliação do processo, verificando-se a repetibilidade do resultados e investigando-se a viabilidade do processo no tratamento de efluentes reais, coletados na fase de branqueamento de uma indústria de papel e celulose. Ao contrário dos trabalhos anteriores, quando o processo foi testado em reator de batelada, foram utilizados reatores contínuos, com uma célula eletrolítica seguida de câmaras de separação. Realizaram-se, também, ensaios de floculação com o intuito de comparar-se a coagulação química simples com o processo eletrolítico.

2 - Revisão da literatura

O processo eletrolítico data de 1887, quando os primeiros trabalhos foram publicados na França e Inglaterra por Eugene Hermite. Hermite, cujo tratamento levava seu nome; tratava esgoto sanitário misturado a água do mar. SATURNINO DE BRITO (1943) introduziu o processo no Brasil e no decorrer dos anos vários sistemas ou modificações daquele inicialmente proposto foram sendo analisados, discutidos e muitas vezes até empregados. Vários autores como SLADGE & ROBERTS (1942), SATURNINO DE BRITO (1943), MARSON (1965), MILLER & KNIPE (1965), BEZERRIL Jr. & WIENDL (1985) e LEITÃO (1991), entre outros, publicaram revisões históricas do processo.

Este processo de tratamento consiste na introdução de fons metálicos na água residuária aproveitando-se dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem durante a passagem de corrente elétrica entre dois eletrodos submersos em um eletrólito. Como consequência dos fenômenos eletroquímicos há dissociação da água e outros compostos, com a formação de bolhas de gás, provocando simultaneamente a coagulação e a flotação dos resíduos.

Diversos processos tem sido pesquisados com o objetivo de remover-se economicamente a cor dos efluentes da indústria de papel e celulose. Paralelamente a estes estudos, baseados em processos ditos convencionais, HERER & WOODARD (1976) iniciaram estudos empregando o processo eletrolítico para a remoção de cor e outros materiais carbonáceos dos efluentes de indústria de papel e celulose, pois segundo eles, tratamentos convencionais para remoção da cor desses tipos de efluentes não eram economicamente viáveis. DAS GUPTA (1979) aplicou o tratamento eletrolítico em efluentes de indústria de papel com a função de remover cor, toxicidade e reduzir substancialmente DQO e DBO. Nassar e colaboradores, segundo LEITÃO (1991) publicaram um trabalho que mostrava a viabilidade de se tratar efluente da fase de branqueamento de pcpa celulósica pelo processo eletroquímico, utilizando oxidação anódica do material através de um cátodo de aço

inoxidável e um ânodo rotativo de chumbo, sendo este último utilizado devido ao seu alto poder de oxidação.

Em 1991, LEITÃO (1991) e LEITÃO & PIRES (1991) apresentaram uma avaliação do processo eletrolítico para a remoção de cor devida a lignina, investigando a viabilidade técnica e econômica de remover a cor causada pela presença de lignina e seus derivados em efluentes sintéticos, avaliando-se os seguintes parâmetros: material de eletrodo, tempo de tratamento, pH e densidade de corrente.

Em 1992, SPRINGER & HAND (1992) publicaram um estudo comparativo entre o método fotocatalítico e o método eletroquímico para remoção de cor de efluentes simulados do processo de branqueamento de indústria de papel. Neste trabalho foram utilizados efluentes sintéticos, concluindo-se pela maior eficiência do processo eletrolítico.

3 - Caracterização geral do efluente estudado.

O efluente estudado foi coletado na RIPASA S.A. Celulose e Papel, unidade de Limeira, onde usa-se o processo kraft para obtenção da polpa branqueada. Os efluentes são gerados em várias etapas do processo produtivo e divididos em duas linhas, uma ácida e outra alcalina. De acordo com as análises feitas na indústria, a fase de extração caústica do processo de branqueamento contribui com 27,1% da carga de DQO, 17,2% da carga de DBO e 55,4% de cor, sendo uma das fases de maior contribuição de cargas do processo, conforme relatado por ROSA e colaboradores (1991).

4 - Resultados e discussão

a) ensaios de tratabilidade com aplicação de coagulantes.

Esse ensaio teve como objetivo a avaliação da dosagem de coagulante, no caso sulfato de alumínio, necessária para a coagulação dos efluentes sintéticos, controlando-se os resultados de eficiência da remoção da cor. A partir dos resultados obtidos construiu-se o diagrama de coagulação, Figura 1. Observa-se uma remoção próxima a 70% da cor inicial para faixas de pH entre 9 e 11 e dosagem de sulfato de alumínio de 3600 mg/l. Com esses resultados nada se pode afirmar quanto aos íons presentes na solução, uma vez que tanto o pH quanto a dosagem de coagulante são altíssimos.

b) reator de batelada

Essa fase teve por objetivo a escolha do melhor eletrodo para esse efluente, considerando-se somente a viabilidade do processo quanto à remoção de cor para um tempo de tratamento de até setenta minutos. Aplicando-se diversas densidades de corrente, observou-se que, o eletrodo de aço carbono apresentou melhores resultados, Figura 2. Para efluentes sintéticos os eletrodos de alumínio foram mais eficientes, conforme mostrado por LEITÃO & PIRES (1991) e GUAGLIANONI (1993).

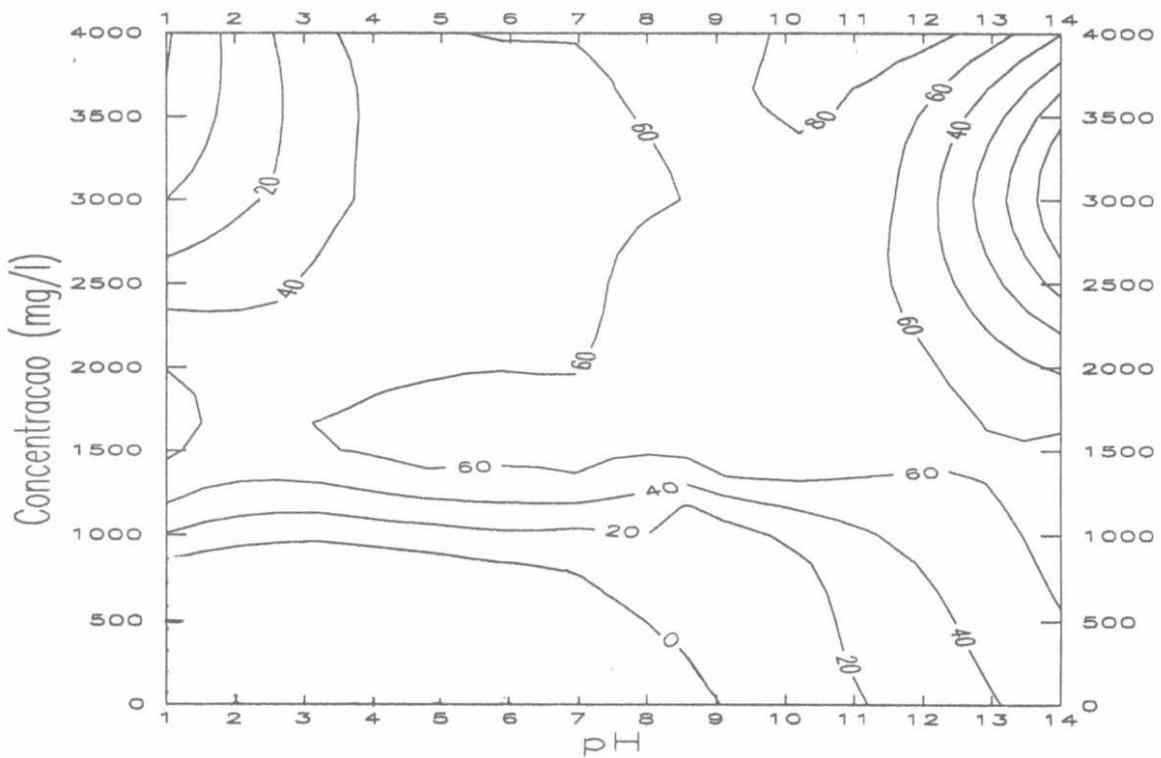


Figura 1 - Diagrama de Coagulação.

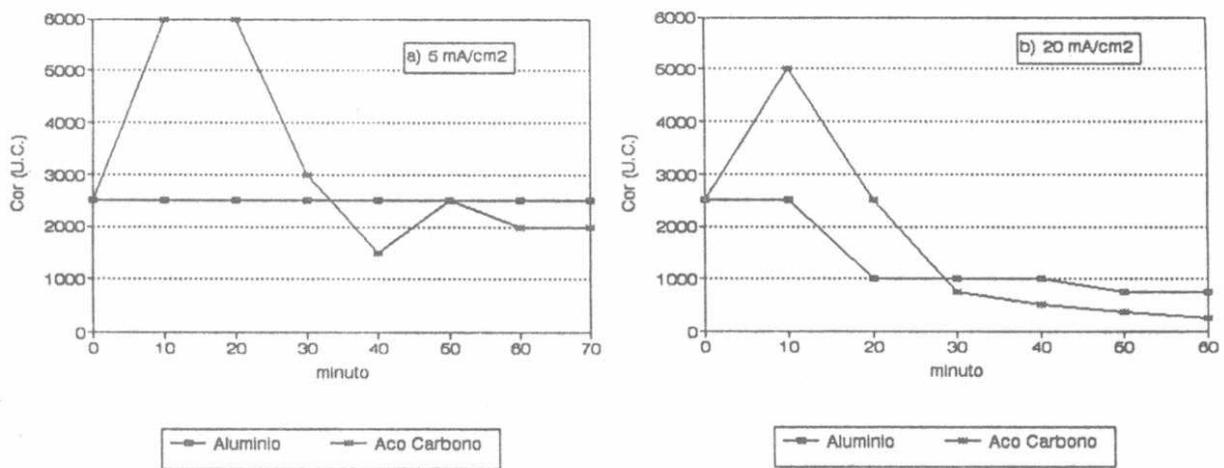


Figura 2 - Variação do cor em função do tempo para efluentes da fase de extração caústica do processo de branqueamento com eletrodos de alumínio e aço carbono. a) densidade de corrente 5 mA/cm²; b) densidade de corrente 20 mA/cm².

Observou-se ainda que embora inicialmente o eletrodo de aço carbono acrescente cor à solução, decorridos aproximadamente trinta minutos inicia-se a remoção com maior eficiência que aquela proporcionada pelo uso do eletrodo de alumínio. Este comportamento também vem sendo observado nos experimentos realizados por SPRINGER (1993 - comunicação pessoal). Verificou-se também, que baixas densidades de corrente não apresentam resultados positivos para esse

efluente, como pode ser observado na Tabela I. Eletrodos de alumínio utilizados a 5mA/cm^2 não proporcionaram remoção mensurável de cor.

Tabela I - Resumo dos resultados obtidos nos experimentos com reator de batelada.

Efluente	Material Eletrodo	i (A)	Dens. Corr. (mA/cm^2)	Remocao de cor (%)	Consumo eletrodo (g)	Tempo op. (min.)
Simulado (2000 mg/l de lignina)	Alumínio	1	5	83	1,0	70
		2	10	92	2,0	70
		4	20	17,7	2,5	70
	Aço Carbono	1	5	-	0,5	70
		2	10	31	3,8	70
		4	20	-	4,5	70
Extração Caustica	Alumínio	1	5	-	*	70
		4	20	70	*	60
	Aço carbono	1	5	20	*	70
		4	20	90	*	60

Nota: - experimento sem resultados positivos

* medida não realizada

c) reator de escoamento contínuo

FASE 1 - AMOSTRA DE EFLUENTE SINTÉTICO

Para esse efluente foi usado o eletrodo de alumínio devido a sua melhor eficiência nos ensaios com reator de batelada, quando observou-se uma remoção média aproximada de 84% da cor inicial para tempos de tratamento variando entre 2,5 e 3,66 horas. No reator de escoamento contínuo, os resultados resumidos na Tabela II, indicam que variações de densidade de corrente afetam mais a eficiência do processo do que variações no tempo de detenção.

Tabela II : Resumo dos resultados obtidos para efluente sintético com eletrodos de alumínio em reator de escoamento contínuo.

i (A)	Dens. Corr. (mA/cm^2)	Tempo de Detenção (h)	Remoção de cor (%)	Consumo de eletrodo (g)	Tempo de Operação (min.)
2	20	1,50	48,60	2,5	60
4	40		84,60	6,0	60
6	60		88,40	10,0	60
2	20	2,66	85,91	6,0	60
4	40		88,59	9,5	60
6	60		89,67	16,0	60
2	20	1,83	83,92	3,0	60
4	40		91,02	8,5	60
6	60		91,20	11,5	60

Observa-se que o tempo de detenção intermediário 1,83 h, apresentou resultados acima de 90% na remoção de cor inicial para densidades de corrente de 40 e 60 mA/cm^2 , com um consumo de aproximadamente 2,0 g/A de eletrodo nessas

condições. Assim pode-se dizer que as condições ótimas de operação do reator contínuo, estão próximas a:

- corrente = 4 A;
- densidade de corrente = 40 mA/cm²;
- tempo de detenção = 1,83 h;
- tempo de tratamento = 2,66 h, onde tempo de tratamento é a soma do tempo de detenção com o tempo de operação do reator.

Nas condições operacionais ótimas, houve um consumo de 3,00 g/h ou 2,13 g/A, que para a vazão de entrada do reator ($0,73 \times 10^{-3}$ l/s) implica em 7,00 l de efluente tratado e com consumo de 1200 mg/l de eletrodo, no caso alumínio.

Comparando-se esse consumo de alumínio, 1200 mg/l com a dosagem ótima de sulfato de alumínio usado como coagulante para esse mesmo efluente em ensaios de tratabilidade, temos que o emprego do processo eletrolítico consegue atingir maior eficiência com consumo menor de alumínio, ou seja esse processo remove 91,02% da cor inicial com 1200 mg/l de alumínio consumido pelo eletrodo contra uma remoção de 75% da cor inicial conseguida no ensaio de tratabilidade com 3600 mg/l de sulfato de alumínio usado como coagulante.

O valor do pH inicial do experimento nas condições ótimas seria 7,76 e para esse valor, através do diagrama de coagulação (Figura 1) temos que seria necessária uma dosagem de aproximadamente 1900 mg/l de sulfato de alumínio para uma remoção de 60% da cor inicial, a qual seria a maior porcentagem conseguida. Portanto, o processo eletrolítico continua sendo mais eficiente que a coagulação com sulfato de alumínio empregado como coagulante.

Para o efluente sintético (2000 mg/l de lignina) em reator de escoamento contínuo, a constante de Faraday será aproximadamente 0,54 A/g com um desvio padrão de 0,147; e portanto a lei de Faraday será:

$$Me = \frac{i}{0,54 \pm 0,147}$$

FASE 2 - AMOSTRA DE EFLUENTE DA FASE DE EXTRAÇÃO CÁUSTICA DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO.

Para o efluente da fase de extração cáustica, nos experimentos com reator de batelada observou-se uma melhor eficiência com eletrodos de aço carbono, sendo este o escolhido para os experimentos com reator de escoamento contínuo. Nestes ensaios foi observado uma remoção média de aproximadamente 50% da cor inicial para tempos de tratamento variando de 2,3 a 3,25 horas. Pelos resultados resumidos na Tabela III, pode-se observar que para baixas densidades de corrente o processo não apresentou boa eficiência.

Tabela III: Resumo dos resultados obtidos para efluente das fase de extração caústica com eletrodos de aço carbono em reator de escoamento contínuo.

i (A)	Dens. Corr. mA/cm ²	Tempo de Detenção (h)	Remoção cor DQO (%)		Consumo eletrodo (g)	Qdade. Ferro (mg/l)	Tempo oper. (min)
2	20	1,33	5,77	82,01	4,0	36,50	60
3	30		56,63	93,16	6,5	7,24	60
4	40		76,16	88,13	8,5	7,78	60
2	20	2,25	13,85	89,08	5,0	57,20	60
3	30		79,62	90,55	9,0	17,90	60
4	40		85,00	91,00	11,5	10,10	60
3	30	1,84	65,39	85,25	8,0	14,20	60
4	40		75,77	88,61	10,5	12,90	60

Observa-se também, que neste caso há menor eficiência do que a encontrada para o efluente sintético apresentando remoção de cor menor que 80% da cor inicial. Os resultados com eficiência próxima a 80% apresentam um tempo de detenção de 2,25 horas para densidades de corrente de 30 e 40 mA/cm², com consumo de 3,0 g/A de eletrodo. Para se escolher as condições ótimas para esse efluente seria necessária a análise de outros parâmetros, porém para as variáveis estudadas pode-se dizer que baixas densidades de corrente acarretam baixa eficiência.

Conclui-se, portanto, que as condições ótimas de operação do reator de escoamento contínuo para efluente da fase de extração caústica estariam próximas a:

- corrente = 3A;
- densidade de corrente = 30 mA/cm²;
- tempo de detenção = 2,25 h;
- tempo de tratamento = 2,25 h.

Para essas condições foram consumidos 9,0 gramas de aço carbono do eletrodo que significa um consumo de 3,00 g/A ou 2,80 g/h, resultando para a vazão de entrada do reator ($0,55 \times 10^{-3}$ l/s) em 6,44 l de efluente tratado e um consumo de 1400 mg/l de aço carbono do eletrodo. Esse consumo de aço carbono equivale a um consumo de 675 mg/l de alumínio que pode ser considerado um baixo consumo de alumínio.

O pH inicial era igual a 9 e durante os experimentos ele aumentava e logo depois estabilizava próximo a 4,5.

Outro parâmetro analisado nessa fase foi a remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e o processo mostrou-se bastante eficiente, observando-se uma média de 88,30% de remoção sobre a DQO inicial. Comparando-se os resultados da eficiência do processo para remoção de cor e DQO (Demanda Química de Oxigênio), verifica-se que a remoção de DQO, neste caso, independe da remoção de cor.

Para o efluente da fase de extração cáustica do processo de branqueamento em reator de escoamento contínuo, a constante de Faraday será aproximadamente 0,409 A/g com um desvio padrão de 0,057; e portanto a lei de Faraday será:

$$Me = \frac{i}{0,409 \pm 0,047}$$

5 - Conclusões

- A) Para o efluente simulado o eletrodo de alumínio apresentou maior eficiência
- B) Para o efluente da fase de extração cáustica do processo de branqueamento, o eletrodo de aço carbono apresentou maior eficiência.
- C) Para o efluente da fase de extração cáustica do processo de branqueamento, baixas densidades de corrente acarretaram baixa eficiência do processo quanto à remoção de cor.
- D) Para efluentes simulados, baixas densidades de corrente acarretaram boa eficiência do processo eletrolítico quanto a remoção de cor.
- E) A diferença de comportamento entre o efluente simulado e o efluente real indica a necessidade de se desenvolver uma nova formulação da água residuária sintética a ser utilizada em estudos fundamentais.
- F) Para efluentes da fase de extração cáustica do processo de branqueamento, o emprego do processo eletrolítico é viável tecnicamente.
- G) O pH e a condutância específica não se alteraram durante o processo com reator de escoamento contínuo.
- H) O processo com reator de escoamento contínuo apresentou alta taxa de remoção de DQO.
- I) Para o efluente simulado, o processo eletrolítico apresentou menor consumo de eletrodo quando comparado à concentração de íons de alumínio provenientes do sulfato de alumínio empregado em ensaios de tratabilidade.

6 - Equipamento e procedimento experimental

As amostras de efluente sintéticos foram preparadas a partir de uma solução de 2000 mg/l de lignina tipo Polyfon T, ajustando-se o pH com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) e a condutividade com cloreto de sódio (NaCl). Esses compostos químicos - HCl, NaOH e NaCl - foram usados, por produzirem íons normalmente encontrados na água de lavagem da polpa. A condutância específica foi elevada a valores próximos a 3000 μ S, que é o valor aproximado da amostra real. A concentração escolhida encontra-se entre os extremos de 4000 mg/l encontrados no efluente da fase de extração cáustica e 800 mg/l encontrados no efluente final do branqueamento.

As amostras de efluente sintético foram submetidas a ensaios de tratabilidade com aplicação de coagulantes, no caso sulfato de alumínio, e a tratamentos em reatores de batelada e em reatores de escoamento contínuo.

As amostras de efluentes reais foram coletadas na fase de extração caústica do processo de branqueamento e preservadas em geladeira até o ensaio.

Os experimentos foram feitos em reatores de batelada e de escoamento contínuo. O equipamento experimental consistiu de um aparelho de ensaios de floculação (Jar-Test) usado como agitador; uma fonte estabilizada de corrente contínua com capacidade de corrente de 0 a 15 A e tensão de 1,3 a 23 V e um temporizador para alternar a polaridade. Utilizaram-se reatores de batelada com base quadrada, 100 x 100 x 200 mm, comportando 1,5 l de solução. A corrente aplicada à célula foi constantemente monitorada em todos os experimentos. O reator de escoamento contínuo possuía uma célula eletrolítica e câmaras de separação que funcionavam como decantadores ou floculadores, Figura 3.

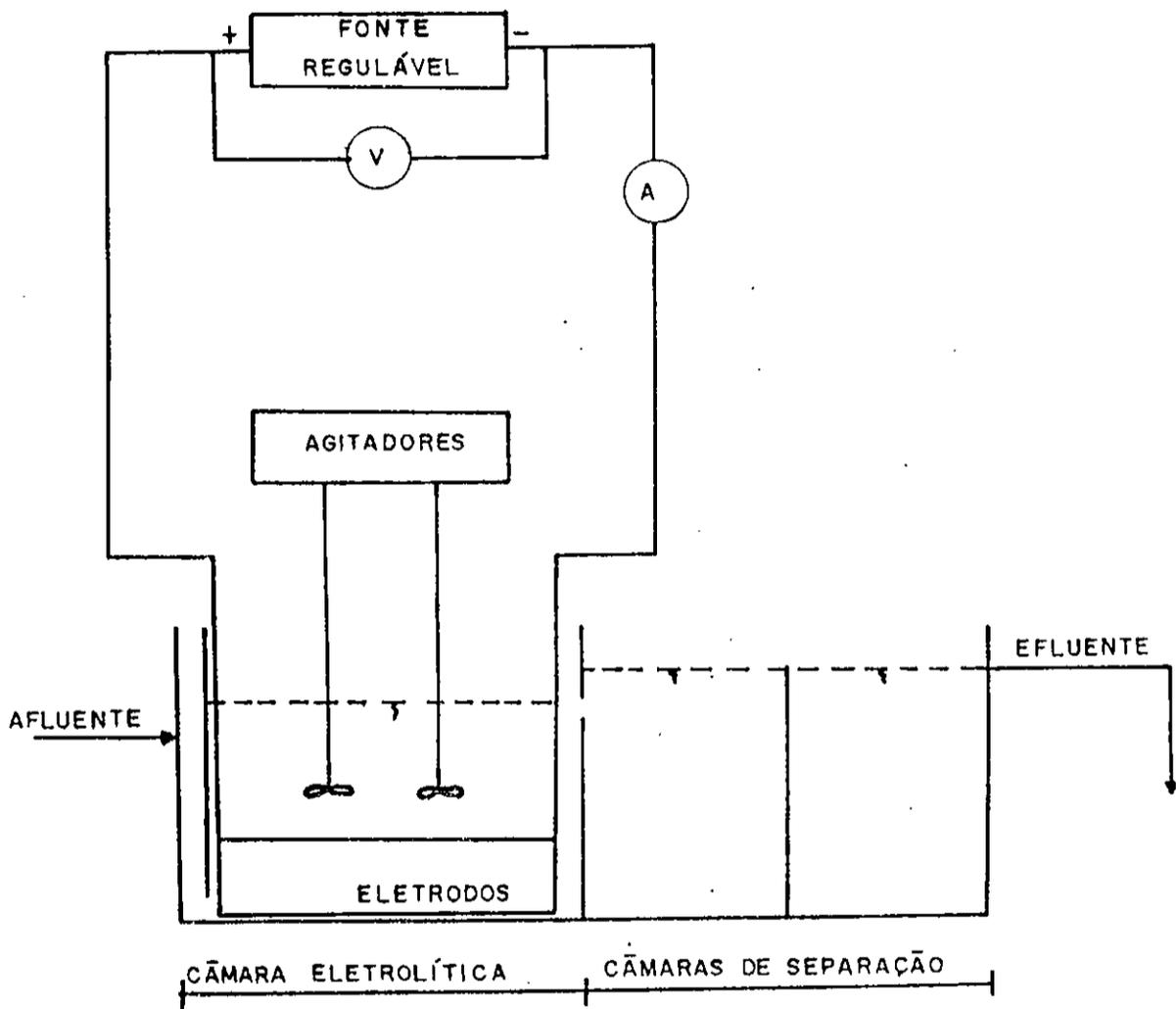


Figura 3 - Esquema do reator de escoamento contínuo.

A cor foi medida através da leitura da absorbância, empregando-se um espectrofotômetro marca VARIAN série 634 com comprimento de onda igual a 280 nm e fenda de 2,0 cm; convertendo-se a absorbância em unidades de cor (U.C.) por meio de uma curva de calibração.

A DQO (Demanda Química de Oxigênio) foi medida utilizando-se o método colorimétrico descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1985) com as modificações descritas no anexo C de LEITÃO (1991).

Após cada experimento, os eletrodos eram desmontados, limpos com água, detergente e palha de aço, secos em estufa e pesados para controle da quantidade de íons metálicos introduzidos no tratamento.

AGRADECIMENTOS: à FAPESP pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa (Processo n. 91/4713-0) e ao CNPq pelas bolsas aos pesquisadores. À RIPASA S.A. Celulose e Papel pelo fornecimento dos efluentes.

Referências Bibliográficas

- BEZERRIL Jr., P. & WIENDL, W.G. Tratamento Eletrolítico do Esgoto Urbano - Instalação pioneira de Itacemópolis-SP. *Revista DAE*, v.45, n.143, 420-429, Dezembro/1985.
- BRITO, SATURNINO DE. Depuração de Águas dos Esgotos. In: [--- **Esgotos: parte geral**. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional, 1943. v. 2., cap.8, p. 305 - 331
- D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais. In: **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. Coord. Maria Luiza Otero D'Almeida, São Paulo, SENAI/IPT, 1981. v.1.
- DAS GUPTA, S. A novel electrochemical process for effluent treatment in kraft mill effluents. *Pulp & Paper Canada*, v.80, n-2, 68-70, April/1979.
- GUAGLIANONI, Lafze G. **Remoção de cor por processo eletrolítico em águas residuárias contendo lignina**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Fevereiro/1993.
- HERER, D.O. & WOODARD, F.E. Electrolytic coagulation of lignin from kraft mill bleach plant wastewater. *TAPPI*, v. 59, n. 1, 134-136, January/1976.
- LEITÃO, R.C. **Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida a lignina**. Dissertação de Mestrado, EESC-USP, Fevereiro/1991.
- LEITÃO, R.C. & PIRES, E.C. Avaliação do processo eletrolítico para a remoção de cor causada pela lignina. In: **Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Goiânia, ABES 1991, v.2, tomo IV, 476-492.
- MARSON, H.W. Electrolytic sewage treatment. *The Engineer*, n. 2, 591-592, April/1965.
- MILLER, H.C. & KNIPE, W. **Electrochemical treatment of municipal wastewater**. United State of America, Dept. of Health, Education and Welfare, 1965, 59p. (Envir. Health Ser., AWTR-13).
- ROSA, J.; VITTI, J.; ROBLES, L.G.; ORTOLANO, M.R. & SILVA, N.A. **Caracterização físico-química e toxicológica de efluentes de fábrica integrada de papel e celulose kraft**, Divisão de Controle e Meio Ambiente, RIPASA S/A. - Celulose e Papel, Novembro/1991.
- SLADGE, E.A. & ROBERTS, L.M. Treatment of Sewage and sewage sludge by electrolysis. *Sewage Works Journal*, v. 14., n-5, 1021-1029, September/1942.
- SPRINGER, A.M. **Industrial environmental control: Pulp and paper industry**. New York, John Wiley, 430 p. 1986.
- SPRINGER, A.M. & HAND, V.C. An analysis of the potential of photochemical techniques for decolorization of bleached kraft mill effluent. **TAPPI Environmental Conference**, April 12 -15, 1992.
- WANG, Mu-Hao; GRANSTROM, M.I.; WILSON, T.E. AND WANG, L.K. Removal of lignin from water by precipitate flotation. *ASCE Journal of the Environmental Engineering Division*. 629-640, June/1974.