

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Considerações sobre a Coloração de Efluentes de
Fábrica de Celulose e Papel
(Fábrica de Celulose Sulfato Branqueada de Eucalipto)

Maria Luíza Otero D'Almeida Lamardo

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Química Analítica
do Instituto de Química da Universidade
de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Luiz R. M. Pitombo

São Paulo
1982

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
SUMMARY	IV
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA E PAPEL	3
1. MADEIRAS	5
1.1. Composição química da madeira	5
1.2. Estrutura da madeira	13
2. FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA	16
2.1. Polpação da madeira	18
2.2. Branqueamento da pasta celulósica	21
3. FABRICAÇÃO DE PAPEL	25
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
CAPÍTULO III	
FONTES POLUIDORAS NAS FÁBRICAS DE PASTA CELULÓSICA E PAPEL	28
1. FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA	29
1.1. Processos mecânicos	29
1.2. Processos químicos	30
1.3. Processos mecano-químicos	34
1.4. Processos semi-químicos	35
2. FABRICAÇÃO DE PAPEL	36
3. DADOS COMPARATIVOS	36
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

CAPÍTULO IV	
PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA E PAPEL NO BRASIL	39
1. PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA	41
2. PRODUÇÃO DE PAPEL	46
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
CAPÍTULO V	
CONSIDERAÇÕES SOBRE O TEMA EM ESTUDO	49
1. O PROCESSO SULFATO	50
1.1. Polpação da madeira	52
1.2. Recuperação do licor de cozimento	54
2. EFLUENTES LÍQUIDOS DE UMA FÁBRICA "SULFATO"	56
3. ORIGENS DA COR EM EFLUENTES DE FÁBRICA DE CELULOSE SULFATO	58
4. EFEITOS CAUSADOS POR EFLUENTES COLORIDOS	59
5. ELIMINAÇÃO DA COLORAÇÃO DE EFLUENTES	60
5.1. Modificação e controle do processo de fabricação	60
5.2. Tratamento dos efluentes	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
CAPÍTULO VI	
A FÁBRICA ESCOLHIDA COMO MODELO	76
CAPÍTULO VII	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	84
1. SISTEMÁTICA DE ESTUDO	85
2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS EFLUENTES DA FÁBRICA MODELO	85
2.1. Metodologia	85
2.2. Linha principal	88
2.3. Linha básica	92
2.4. Linha ácida	95

3.	CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES MAIS COLORIDOS DA FÁBRICA	
	MODELO	105
3.1.	Fracionamento dos efluentes em filtros Millipore	106
3.2.	Análise elementar do resíduo mineral dos efluentes	114
3.3.	Estudos espectroscópicos no ultra-violeta (inspirado no trabalho de Aulin-Erdtman)	116
4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
	CAPÍTULO VIII	
	CONCLUSÕES	140
1.	CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES	141
2.	NATUREZA DAS SUBSTÂNCIAS COLORIDAS	141
3.	ELIMINAÇÃO DA COR	142
	ANEXO I	144
	ANEXO II	148
	ANEXO III	153

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meu agradecimento ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo e às Indústrias de Papel Simão S.A.

No Instituto de Pesquisas Tecnológicas agradeço:

• ao Centro Técnico em Celulose e Papel — onde tenho vínculos empregatícios — por financiar grande parte das despesas deste trabalho. Meu agradecimento especial ao Dr. Leopold Rodés Garriga e a Silávia Bergman, pelo apoio, e aos colegas Paul Philipp, Ilda Tamada, João Alberto Câmara Sodré, Márcia de Oliveira Pereira Nitta, Marlene Dely Cruz de Cronis e Mario Mota de Almeida pela colaboração.

• ao Centro de Análises Químicas e Instrumentais pela execução de algumas análises.

No Instituto de Química agradeço especialmente aos professores Dr. Luiz R. M. Pitombo e Dr. Sérgio Massaro, orientador e co-orientador respectivamente. A orientação e ajuda de ambos foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho. Desejo ainda expressar meu agradecimento ao professor Dr. Massayoshi Yoshida pela sua colaboração.

Agradeço as Indústrias de Papel Simão S.A. pela permissão de utilizar os efluentes da unidade fabril situada em Jacareí. Meu agradecimento especial ao Sr. Alfredo Leon, ao Sr. Paulo Roberto Pacini e ao Sr. Paulo de Tarso Caramuru.

RESUMO

O presente estudo tem por tema a coloração de efluentes líquidos de fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada de eucalipto. Sua apresentação consta de uma introdução ao problema de estudo e de dados do trabalho experimental.

A introdução ao problema de estudo inclui noções sobre a fabricação de celulose e papel e seus efeitos ambientais, trata da situação do Brasil na produção desses bens e tece ainda algumas considerações a respeito da coloração dos efluentes.

Na apresentação do trabalho experimental, são dadas de início as características gerais dos efluentes de uma fábrica modelo e, posteriormente, algumas qualidades das substâncias cromóforas presentes nos efluentes mais coloridos.

A fábrica considerada como modelo produzia diariamente 430 toneladas de pasta celulósica branqueada, empregando como matéria-prima o eucalipto, como processo de polpação o sulfato e, para alvejar a pasta celulósica, duas sequências distintas de branqueamento.

Para a caracterização geral dos efluentes da fábrica modelo foram feitas as seguintes determinações: sólidos totais, sólidos suspensos, demanda química do oxigênio, cor e espectros na região do visível.

Para a avaliação das substâncias cromóforas, presentes nos efluentes mais coloridos da fábrica modelo, foram utilizados fracionamento dos efluentes em filtros Millipore, análise elementar de seus resíduos minerais e estudos espectroscópicos na região do ultra-violeta.

A abrangência da parte experimental permitiu várias considerações e algumas conclusões. Dentre estas podem ser ressaltadas as se-

guintes:

- . em uma fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada de eucalipto, efluentes dos primeiros estágios da sequência utilizada no branqueamento da pasta são os que mais contribuem para a coloração do efluente global
- . a sequência de branqueamento que emprega agentes alvejantes oxidantes nos dois primeiros estágios, fornece efluentes menos coloridos
- . o uso de curvas Δc , no ultra-violeta, consiste de técnica promissora na determinação de grupos e substâncias cromóforas em efluentes de fábrica de pasta celulósica e papel
- . cada unidade fabril deve encontrar soluções próprias para eliminação ou redução da coloração de seus efluentes, soluções estas condizentes com as suas características.

SUMMARY

The present study deals with the color of liquid effluents which occur in the bleached sulphate eucalyptus pulping. Following an introductory part, the experimental investigations are presented and their results discussed.

The first part covers notions of the manufacture of pulp and paper and its ecological effects, the Brazilian situation, and some aspects of the color problem.

The experimental part shows data with respect to a general characterization of the liquid effluents of a model plant, complemented by some properties of the chromophores which accompany the most strongly colored effluents.

The production level of the model plant was set at 430 daily tons of bleached sulphate eucalyptus pulp. In the bleaching of the pulp two different modes have been used.

To characterize the model plant effluents the following determinations were performed: total solids, chemical oxygen demand, color and absorption spectrum in the visible region.

In order to evaluate the chromophores in the stronger colored effluents of the model plant, separation of the effluents by Millipore membranes was used as well as chemical analysis of the ash of the effluents and spectroscopic examination in the ultra violet-region.

The experimental part gave many informations, which allowed certain conclusions, as by exemple:

- in a bleached sulphate eucalyptus pulp plant, the effluents from the initial stages of the bleaching sequences are the ones principally responsible for the total plant effluent color

- effluents from bleaching sequences which use oxidising agents, in their beginning stages, are considerably less colored
- the use of $\Delta\epsilon$ curves, in the ultra-violet region, seems to be a useful tool to evaluate chromophores in colored effluents
- each plant has to be treated as a separate problem, and the most convenient solution to reduce, in an efficient way, the color of their effluents established.

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

A importância da celulose e do papel é inquestionável, tendo em vista o largo uso destes bens em diversas áreas da atividade humana contemporânea.

A demanda de celulose e papel, e a diversificação de fins no emprego destes produtos levou ao desenvolvimento de uma variedade de processos para sua obtenção.

Os efluentes dos vários processos de fabricação de celulose e papel, normalmente são fonte de poluição. A descarga direta dos efluentes líquidos em cursos de águas naturais pode gerar inúmeras modificações nestes sistemas, tais como: aumento da demanda do oxigênio e de sólidos totais, introdução de substâncias tóxicas e de substâncias que atribuem cor à água.

Optou-se, neste trabalho, pelo estudo da coloração de efluentes líquidos de fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada de eucalipto. Dentro deste tema o objetivo foi, numa primeira etapa, verificar as características gerais dos efluentes de uma fábrica modelo. Para tanto, foram levantados dados básicos que, caso existam para indústrias brasileiras, encontram-se dispersos. Numa segunda e última etapa, foram evidenciadas algumas propriedades das substâncias cromóforas presentes nos efluentes que mais contribuem para a coloração.

Em síntese, neste trabalho serão apresentadas noções sobre a fabricação de celulose e papel e seus efeitos ambientais, a posição do Brasil na produção destes bens, algumas considerações sobre o tema abordado e, finalmente, os dados experimentais obtidos e sua discussão.

C A P Í T U L O I I

FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA E PAPEL

Denomina-se normalmente pasta celulósica ao material fibroso obtido de vegetais, por intermédio de processamento químico, mecânico, ou por ambos.

Várias são as fibras vegetais que podem ser empregadas na fabricação de pasta celulósica ⁽¹⁾:

- . fibras de frutos
(exemplos: algodão, casca de coco)
- . fibras de folhas
(exemplos: sisal, fôrmió, rami, carnaúba)
- . fibras de caule
(exemplos: bagaço de cana, bambu)
- . fibras liberianas
(exemplos: linho, juta)
- . fibras de madeira
(exemplos: eucalipto, pinho).

Atualmente, a madeira representa cerca de 90% das matérias primas fibrosas consumidas na fabricação de pasta celulósica ⁽²⁾. Isto se deve principalmente ao fato da madeira ser disponível em grande quantidade o ano todo, ser de exploração econômica, ser facilmente renovável e possibilitar a obtenção de produtos finais com características desejadas ⁽¹⁾.

A pasta celulósica é empregada tanto na fabricação de papel como na de derivados de celulose, dependendo do meio e da matéria prima utilizados para sua obtenção.

1. MADEIRAS

As madeiras podem ser classificadas como coníferas ou folhosas. As coníferas caracterizam-se principalmente por possuírem fibras mais longas e o teor de resina maior do que as folhosas. As coníferas (exemplo: pinho) também são chamadas de madeiras resinosas ou moles, enquanto as folhosas (exemplo: eucalipto) de madeiras não resinosas ou duras⁽¹⁾.

1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

As madeiras são compostas basicamente por:

- . celulose
- . hemiceluloses
- . lignina
- . constituintes menores

A tabela II.1 mostra a contribuição aproximada de cada componente na composição da madeira.

TABELA II.1

Composição da madeira^(4, 6)

COMPONENTE	QUANTIDADE PRESENTE
celulose	~50%
lignina	15% a 35%
hemiceluloses	~20%
constituintes menores	3% a 10%

1.1.1. Celulose (4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16)

A celulose é o principal constituinte da madeira e a grande responsável pelas suas propriedades e utilização. A molécula de celulose consiste de um polímero de cadeia longa e linear, formado de unidades β -D glucose, ligadas entre si pelos carbonos 1 e 4 (figura II.1).

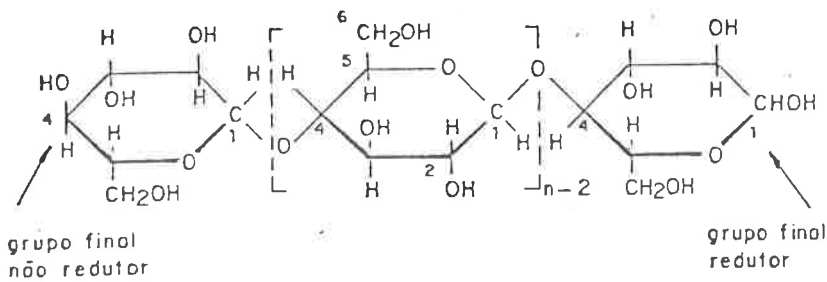


FIGURA II.1 - Estrutura química da celulose (4)

1.1.2. Hemiceluloses (4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17)

O termo hemiceluloses refere-se a mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, intimamente associados com a celulose na madeira.

Enquanto a celulose não contém outra unidade de repetição que não a D-glucose, as hemiceluloses, em contraste, são polímeros compostos principalmente pela condensação das seguintes unidades (figura II.2): D-xilose, D-manose, D-galactose, L-arabinose, ácido D-glicourônico, ácido D-galacturônico.

As hemiceluloses isoladas das madeiras são misturas complexas de polissacarídeos. Os principais polissacarídeos são: glicouranoxilanas, arabinoglicouranoxilanas, glicomananas, arabinogalactanas, e galacto-glicomananas. A tabela II.2 mostra a quantidade relativa destes polímeros presentes em madeiras de coníferas e folhosas, e a tabela II.3 as diferenças entre celulose e hemiceluloses.

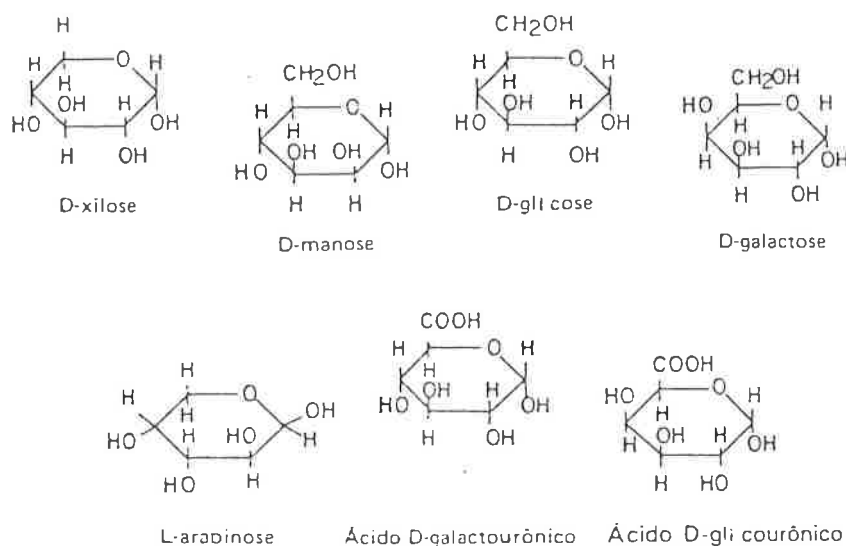


FIGURA II.2 - Açúcares que compõem as hemiceluloses (4,8)

TABELA II.2

Presença de hemiceluloses em folhosas e coníferas⁽⁴⁾

HEMICELULOSES	FOLHOSAS	CONÍFERAS
glicouranoxilanas	muito grande	pequena
arabinoglicouranoxilanas	traços	pequena e média
glicomanana	pequena	grande
galactoglicomananas	pequena	muito pequena
arabinogalactana	traços a pequena	traços a pequena

TABELA II.3

Diferença entre celulose e hemiceluloses^(4, 8, 11)

CELULOSE	HEMICELULOSES
<ul style="list-style-type: none"> . consiste de unidades de glicose ligadas entre si . grau de polimerização elevado . forma arranjo fibroso . leva à formação de regiões amorfas e cristalinas . atacada lentamente por ácido mineral diluído quente . muito pouco solúvel em álcali 	<ul style="list-style-type: none"> . consiste de várias unidades de açúcar (manose, xilose, glicose, arabinose, etc.) . grau de polimerização baixo . não forma arranjo fibroso . leva à formação apenas de regiões amorfas . atacada rapidamente por ácido mineral diluído quente . solúvel em álcali

1.1.3. Lignina^(4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 17, 18, 19)

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa e ainda não totalmente caracterizada. Ela difere dos polissacarídeos — celulose e hemiceluloses — pela sua resistência à hidrólise ácida e pela sua alta reatividade com agentes oxidantes.

A lignina não deve ser considerada uma única substância química, mas sim uma classe de materiais correlatos, pois não possui composição idêntica em todos os vegetais. Sabe-se, no entanto, que ela provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários (figura II.3): álcool trans-conoferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico.

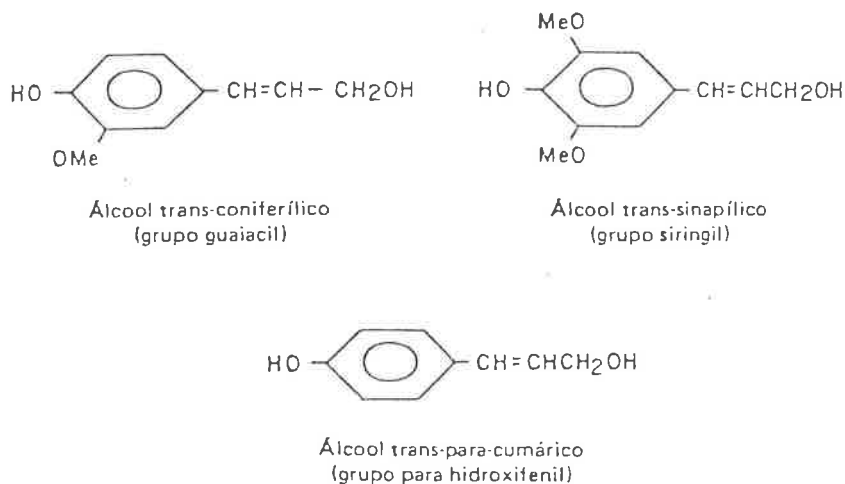


FIGURA II.3 - Precursores primários da lignina⁽¹⁸⁾

A figura II.4 mostra um modelo de estrutura para lignina de coníferas, proposto por Freudenberg e Harkin e desenvolvido posteriormente por outros; a figura II.5 um modelo de estrutura para lignina de folhosas, proposto por Nimz em 1973.

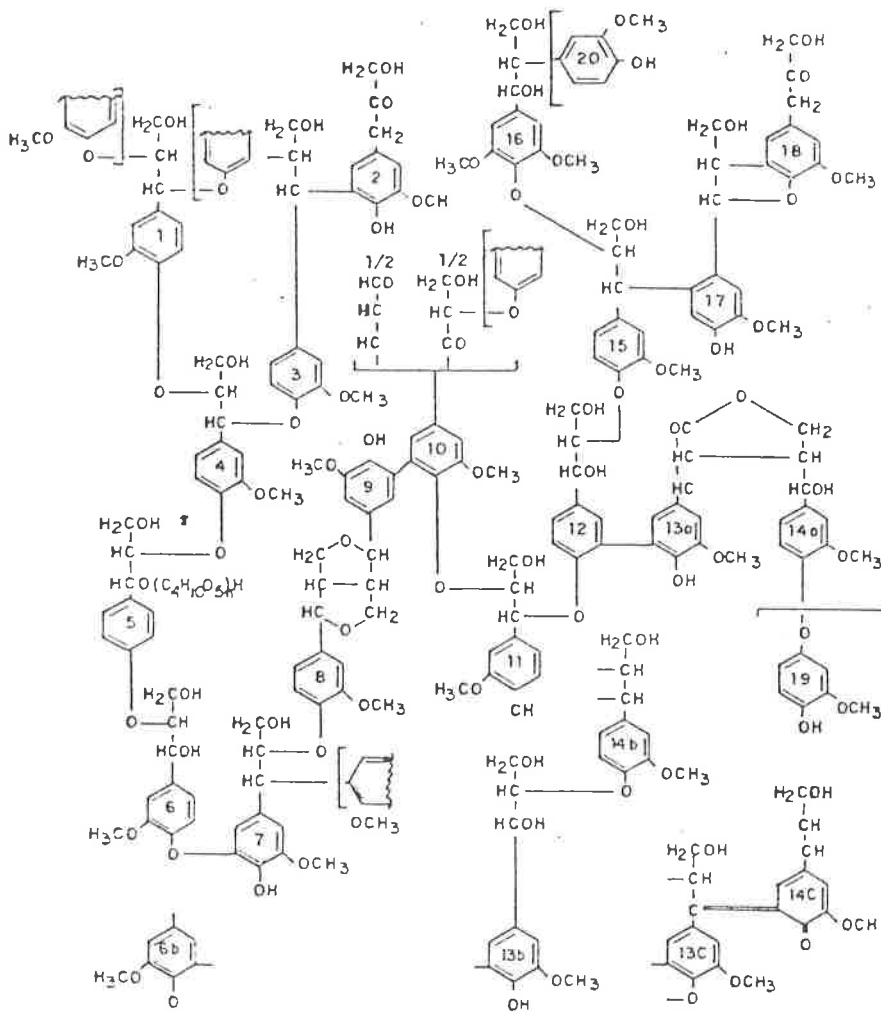


FIGURA II.4 - Modelo para lignina de coníferas (19)

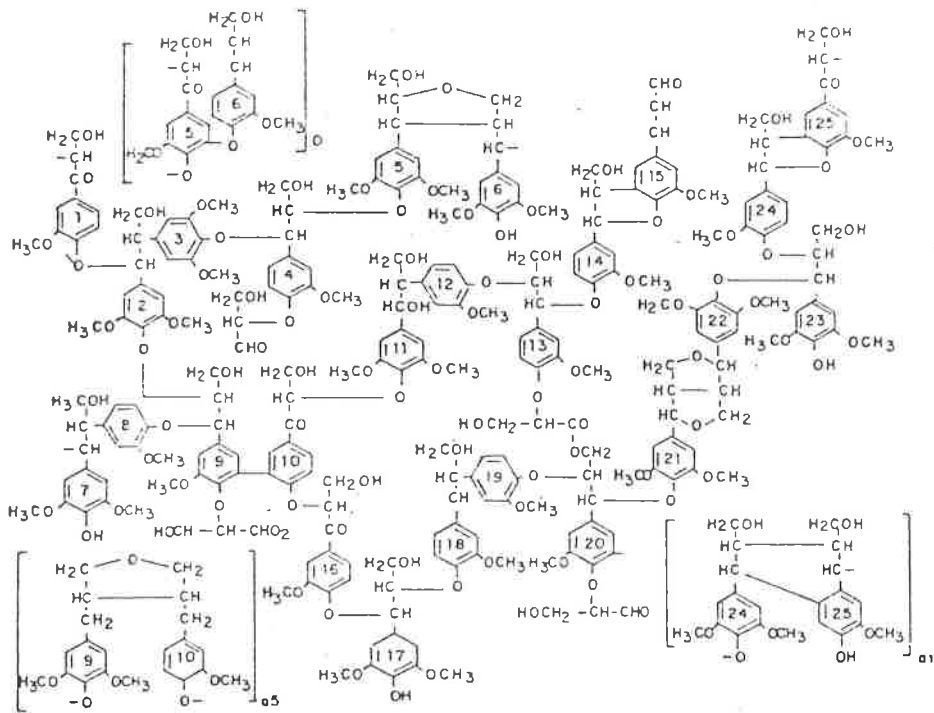


FIGURA II.5 - Modelo para lignina de folhosas (19)

Na lignina estão presentes somente carbono, hidrogênio e oxigênio. A tabela II.4 enfeixa sua composição elementar para madeiras de coníferas e folhosas.

TABELA II.4

Composição elementar da lignina⁽¹⁸⁾

ESPÉCIE	CARBONO % C	HIDROGÊNIO % H	OXIGÊNIO % O
coníferas	63 - 67	5 - 6	27 - 32
folhosas	59 - 60	6 - 8	33 - 34

Os principais grupos funcionais encontrados na lignina são:

. Grupos metoxilas (OCH_3): — são os grupos funcionais mais característicos da lignina. Embora as hemiceluloses contenham alguns grupos metoxilas, o teor destes na madeira provém praticamente da lignina. Nas coníferas este é ao redor de 16% e nas folhosas de 22%.

. Grupos hidroxilas (OH): — estes podem ser tanto fenólicos como alcoólicos, sendo seu conteúdo ao redor de 10% tanto para coníferas como para folhosas.

. Grupos carbonilas ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)

. Grupos carboxílicos ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$)

. Grupos eter ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$)

. Duplas ligações ($-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$)

. Grupos éster ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$)

1.1.4. *Constituintes menores* (4, 8, 11, 12, 20)

Entre os constituintes menores incluem-se os mais diversos compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que nenhuma espécie de planta contém todos os compostos possíveis, ou mesmo todas as diferentes classes de compostos. A presença relativa desses é governada por uma série de fatores, entre os quais merecem maior destaque os de ordem genética e ecológica.

Os constituintes menores são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas. A composição dos constituintes menores e sua quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie e idade da planta e região de procedência.

Os constituintes menores podem ser divididos basicamente em duas classes. A primeira classe engloba materiais conhecidos como extrativos, por serem extraíveis em água, em solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. A segunda classe engloba materiais não normalmente extraíveis nos agentes mencionados, tais como os compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pecticas. Nas madeiras coníferas o teor de extrativo fica na faixa de 5 a 8% e nas folhosas na faixa de 2 a 4%.

1.2. *ESTRUTURA DA MADEIRA* (3, 4, 8, 11, 21)

Uma árvore consiste basicamente de três partes: raiz, caule (ou tronco) e folhas. O caule é a parte normalmente utilizada para a fabricação de pasta celulósica.

No corte transversal do caule observamos as seguintes partes (figura II.6): casca, floema, câmbio, xilema e medula.

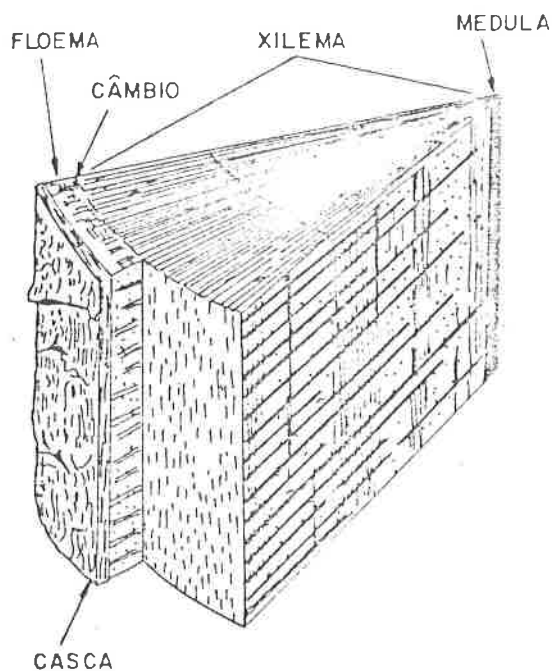


FIGURA II.6 - Esquema de uma secção do tronco⁽¹¹⁾

A casca tem como função, proteger os tecidos internos contra agentes externos.

O floema é o tecido condutor da seiva com nutrientes.

O câmbio, localizado entre o floema e xilema, consiste de uma camada fina de células responsáveis pelo crescimento em espessura do tronco.

O xilema ou madeira divide-se em alborno e cerne. Na planta jo vem, existe de início apenas o alborno, formado por células vi-vas, funcionais, responsáveis pela condução da seiva bruta e pe-lo armazenamento de substâncias alimentares. Porém, à medida que a planta se desenvolve, ocorre a morte das células mais velhas do alborno, que se tornam fisiologicamente inativas e originam o cerne. A transformação do alborno em cerne é acompanhada pela formação de várias substâncias orgânicas, que atribuem normalmen-te ao cerne uma cor mais escura.

A medula é um tecido primário localizado na região central do caule.

Em termos relativos o xilema é o maior contribuinte na fabrica-ção de pasta celulósica, em virtude da sua maior espessura.

O xilema é composto por:

- . elementos de condução
- . elementos de armazenagem
- . elementos de sustentação

Os elementos de condução, responsáveis pelo transporte da seiva bruta, são os traqueídeos e os vasos. Nas folhosas encontramos tanto traqueídeos como vasos, porém nas coníferas encontramos apenas o primeiro.

Os elementos de armazenagem constituem-se de células parenquimá-ticas.

Os elementos de sustentação são as fibras e os traqueídeos. Nas folhosas encontramos ambos, porém nas coníferas apenas os tra-queídeos, que, em uma linguagem industrial, são também designa-dos fibras. Os elementos de sustentação constituem a maior parte do xilema e são os elementos importantes na fabricação de pasta celulósica.

Tanto as fibras como os traqueídeos são células alongadas sem perfuração nas extremidades. Nas coníferas os traqueídeos possuem um comprimento de 3 a 5 mm e são conhecidos como fibras longas. Nas folhosas os traqueídeos e as fibras possuem comprimento na faixa de 0,8 a 1,6 mm e são conhecidos como fibras curtas.

As fibras e os traqueídeos apresentam basicamente a seguinte estrutura: uma parede primária, uma parede secundária e o lúmen ou canal central. As paredes das fibras são constituídas principalmente por celulose e hemiceluloses, embora também contenham certa quantidade de lignina. O lúmen, ou canal central, é grande e vazio.

As fibras são mantidas juntas por uma camada não celulósica (formada principalmente por lignina) denominada de lamela média.

A figura II.7 ilustra, de uma maneira simples, a formação da fibra; ou seja, as moléculas de celulose formam as microfibrilas que por sua vez fazem parte da constituição da fibra.

A análise das fibras por raios-X mostram que em certas regiões destas, as moléculas de celulose existem como um modelo cristalino bem definido, formando um arranjo compacto e apresentando o máximo de pontes de hidrogênio entre suas cadeias adjacentes. Estas regiões são conhecidas como cristalinas. No entanto, em outras regiões da fibra o arranjo das moléculas de celulose é mais ao acaso e menos compacto, levando à formação de regiões amorfas.

2. FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA^(4, 11)

O processo de fabricação de pasta celulósica a partir da madeira pode ser dividido em duas etapas (figura II.8): polpação e branqueamento.

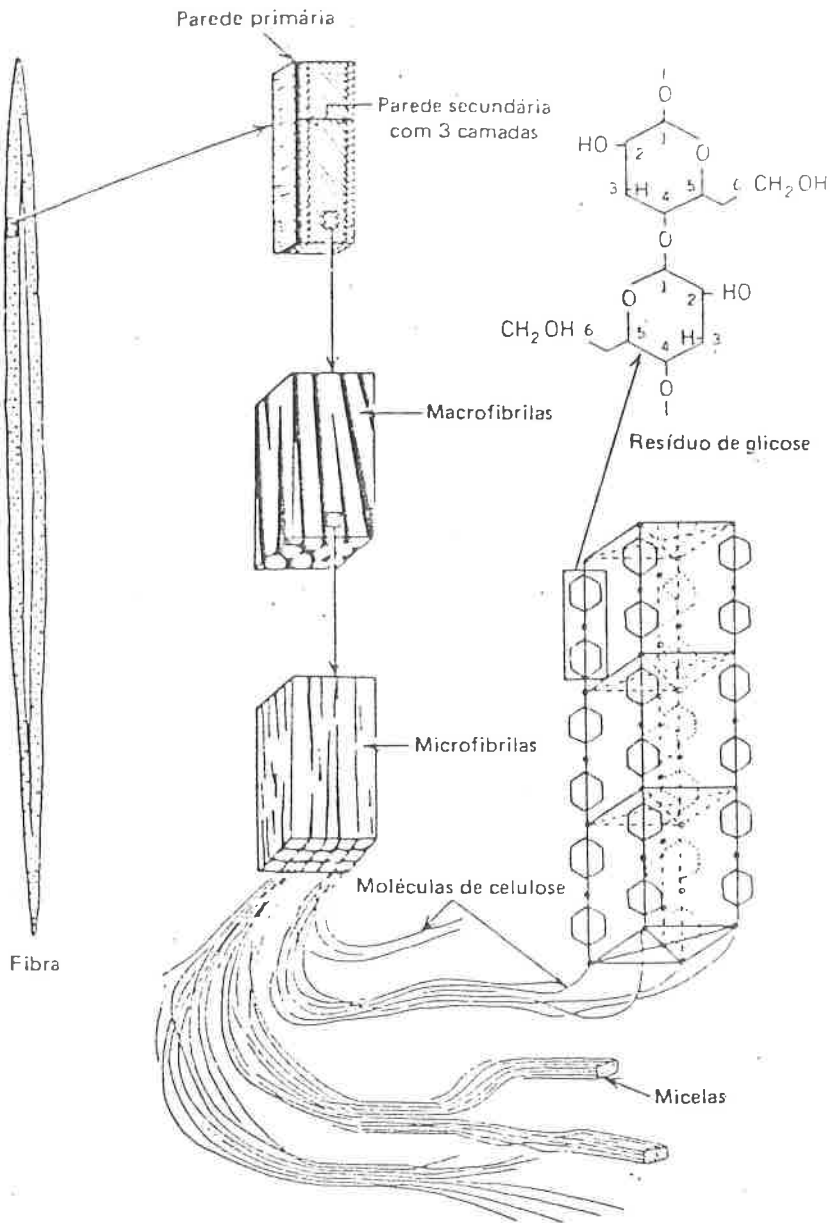


FIGURA II.7 - Formação da fibra de celulose⁽²³⁾



FIGURA II.8 - Fluxograma de obtenção de pasta celulósica

Na polpação, o objetivo é soltar as fibras de celulose presentes na madeira, obtendo-se pastas celulósicas cujas cores podem variar desde o amarelo claro até o marrom escuro.

No branqueamento, o objetivo principal é obter, por processos econômicos e sem degradação apreciável dos carboidratos, uma pasta celulósica alva e de brancura estável.

A pasta celulósica não branqueada pode ser utilizada na manufatura de papéis para embalagem e de papéis mais grosseiros. Já na produção de uma variedade de produtos de papel e de cartões brancos, a pasta celulósica deve ser tratada para a redução ou remoção da cor das fibras; em outras palavras, deve ser branqueada.

2.1. POLPAÇÃO^(4, 10, 11, 21, 22)

A pasta celulósica não branqueada pode ser obtida da madeira através dos seguintes processos de polpação:

- . mecânico
- . químico
- . mecano-químico
- . semi-químico

2.1.1. Processos mecânicos

As pastas celulósicas obtidas pelos processos mecânicos — pastas mecânicas — contêm, praticamente, todas as substâncias presentes na madeira. Nestes processos o rendimento da pasta gira em torno de 65% a 90% em relação ao peso seco da madeira processada.

Os principais processos mecânicos são:

- . Processo mecânico de rebolo: — o moinho é alimentado com toretes da madeira a ser desfibrada. Os toretes são impelidos hidráulicamente contra um rebolo rotativo, especialmente desenhado para o propósito em questão. O desfibramento ocorre na presença de uma grande quantidade de água, que serve tanto para esfriar o rebolo, como para remover a pasta aderida em seu corpo.
- . Processo mecânico de refinação: — utiliza refinadores de discos para desfibrar a madeira. Os refinadores contêm um disco fixo e um rotatório, sendo que a madeira (em forma de cavacos), passa através destes juntamente com uma corrente de água.
- . Processo termo-mecânico: — os cavacos de madeira são primeiramente amolecidos com calor (vapor) e em seguida refinados, sob pressão e na faixa de temperatura de 110 - 130°C.

2.1.2. Processos químicos

Na fabricação de pastas químicas o desfibramento da madeira ocorre pela ação de agentes químicos. Nestes processos, a solução contendo o agente químico ativo é utilizada para cozinhar, sob pressão, a madeira. No final do cozimento há a liberação das fi-

bras, que são separadas do licor de cozimento por lavagem.

Nos processos químicos há dissolução de parte da lignina presente na madeira, assim como de uma fração de hemiceluloses e de celulose degradada. O rendimento da pasta obtida, em relação à massa seca da madeira processada, é no caso de pastas celulósicas para papel ao redor de 45 a 60% e no de pastas celulósicas para dissolução ao redor de 30 - 40%. A pasta para dissolução é utilizada na fabricação de derivados de celulose, tais como: acetato de celulose, nitrato de celulose e rayon. O processo de sua obtenção é o mesmo para pastas químicas para papel, sendo somente mais drásticas as condições empregadas.

Os processos químicos mais comumente empregado são:

• Processo sulfito: — é empregado para cozinhar os cavacos de madeira um licor de cozimento, de pH ao redor de 2, contendo ácido sulfuroso e hidrogenosulfito de cálcio, ou de sódio, ou de magnésio, ou de amônio. O licor normalmente mais utilizado é o a base de cálcio.

• Processo sulfato ou kraft: — os cavacos de madeira são cozidos com uma solução de soda cáustica e sulfato de sódio, conhecida como licor branco. Devido ao preço alto dos agentes químicos empregados na preparação do licor branco, sua recuperação química, a partir do licor já usado, licor negro, tem sido parte integrante do processo sulfato.

• Processo soda: — a diferença básica entre este e o processo sulfato é a presença do enxofre no licor de cozimento deste último. No processo soda os cavacos de madeira são cozidos com uma solução de soda cáustica, e, assim como no caso do processo sulfato, a recuperação do licor já usado tem sido parte integrante do processo.

2.1.3. Processos mecano-químicos

Os processos mecano-químicos utilizam um tratamento químico ameno antes do desfibramento mecânico. Há basicamente dois tipos de processo: soda fria e bissulfito. No processo de soda fria, antes de sofrer desfibramento mecânico, a madeira é imersa em solução de soda à temperatura ambiente, e, no processo bissulfito impregnada com solução de sulfito de sódio, a uma temperatura de 130 - 150°C.

2.1.4. Processos semi-químicos

Os processos semi-químicos utilizam tratamentos químicos não tão amenos quanto aos dos processos mecano-químicos. Neles, os cavacos de madeira são impregnados com um licor contendo agentes químicos específicos e são cozidos em alta temperatura, sofrendo, posteriormente, desfibramento mecânico.

Dos processos semi-químicos o mais utilizado é o denominado NSSC (neutral sulphite semi-chemical), que emprega como licor de cozimento uma solução de sulfito e carbonato de cálcio, ou sódio, ou magnésio, ou amônio. Aqui como no caso do processo sulfito, a base mais usada é a de cálcio.

2.2. BRANQUEAMENTO DA PASTA CELULÓSICA^(4, 10, 11, 22)

As pastas celulósicas obtidas pelo processo de polpação, não são suficientemente alvas para a produção de certos tipos de papéis e cartões, sendo assim necessário o seu branqueamento.

Na pasta celulósica, as substâncias principais que absorvem luz dentro do espectro do visível, ou seja, as que tem cor, estão relacionadas com a lignina. O custo específico de remoção dessas e de outras impurezas através do branqueamento é bem mais elevado do que através do cozimento. Por isso, procura-se remover o máximo de impurezas durante o cozimento e completar a remoção com o branqueamento.

Para pastas de alto rendimento, como é o caso das mecânicas, das semiquímicas e das mecano-químicas, os métodos de branqueamento utilizados não removem os materiais coloridos e sim os modificam, preservando, deste modo, o alto rendimento das pastas e, consequentemente, a vantagem destas sobre as pastas quimicamente cozidas. Este tipo de branqueamento é feito normalmente com peróxidos ou ditonitos e as pastas obtidas não possuem alvura alta e estável, tendo, no entanto, qualidade satisfatória para certos fins, como para papel jornal e papel base para recobrimento. Para alvura elevada, um papel de propriedades melhores ou uma pasta para dissolução, a remoção da lignina é necessária, sendo normalmente feita apenas em pastas químicas.

O alvejamento com remoção da lignina, pode ser encarado como continuação do processo de cozimento, ou seja, retirada da lignina e outras impurezas com degradação e solubilização mínima dos carboidratos. Os agentes alvejantes normalmente empregados para tal são o cloro, o hipoclorito e o dióxido de cloro. Alcalis, como soda cáustica e hidróxido de cálcio, são usados para a extração de produtos clorados presentes na pasta tratada. Algumas vezes peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio ou ácido peroxiacético são empregados em estágios finais do branqueamento. Dióxido de enxofre e sulfito de sódio podem ser usados como neutralizantes e reagentes anti-cloro, servindo para estabilizar a alvura da pasta.

As operações técnicas do branqueamento consistem essencialmente da mistura da pasta com os reagentes químicos, da permanência da

mistura em reatores adequados e da lavagem da pasta após a reação, a fim de se remover as substâncias orgânicas solubilizadas e as inorgânicas. A sequência mistura - permanência - lavagem constitui um estágio do branqueamento, que pode ser suficiente para branquear uma determinada pasta. Quando não, é necessária a passagem por vários estágios de branqueamento, o que se conhece como branqueamento multiestágio.

O branqueamento multiestágio pode ser definido como sendo o tratamento, com alvejantes químicos, feito na pasta celulósica em etapas sucessivas, entremeadas muitas vezes com extrações alcalinas. O processo multiestágio é mais vantajoso do que o monoestágio, por que reduz o consumo de reagentes químicos e permite obtenção de alvuras mais elevadas, com melhor preservação das propriedades mecânicas das fibras de celulose.

Existem no mercado vários produtos para alvejar as pastas celulósicas, os quais podem ser combinados resultando em sequências diferentes de branqueamento. Este fato tornou necessária a padronização da notação das sequências, onde cada estágio é representado por uma letra (tabela II.6). Assim, um processo de branqueamento do tipo CEH, por exemplo, significa a seguinte sequência : cloração, lavagem com água, extração alcalina, lavagem com água, hipocloração e novamente lavagem com água.

A seleção de um processo de branqueamento depende da matéria prima, do tipo de polpação e da finalidade a qual se destina o produto. A tabela II.6 enfeixa algumas sequências de branqueamento utilizadas para pastas químicas.

TABELA II.5

Algumas notações para estágios de branqueamento

NOTAÇÃO	ESTÁGIO
C	Cloração
E	Extração alcalina
H	Hipocloração
(EH) ou E _H	Extração alcalina com hipoclorito
D	Dióxido - Cloração
P	Peroxidação
HS	Hidrogenossulfitação
A	Tratamento com SO ₂
O	Oxigenação

TABELA II.6

Sequências de branqueamento⁽⁴⁾

PASTA	SEQUÊNCIAS
sulfito para papel	CED, CEHD, CEH
sulfato para papel	CEHDED, CEDED, CEH
soda para papel	CEHDED, CEDED, CEH, CED, CEHD
para dissolução	CEHHDEDA, CEEHDHA

3. FABRICAÇÃO DE PAPEL (22)

Denomina-se papel às folhas secas, finas e flexíveis, feitas a partir de pasta celulósica, refinada e, quando necessário, branqueada, contendo normalmente cola, carga e, às vezes, corantes.

As folhas de papel são obtidas manual ou mecanicamente e podem ainda conter um recobrimento que visa atribuir ao papel certas propriedades específicas. Por exemplo, um recobrimento com parafina ou silicone visa uma impermeabilização do papel, enquanto um recobrimento com caulim uma melhor opacidade.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRANT, J. Wood Pulp Allied Products. London, Leonard Hill Limited, 1947
2. Associação Nacional de Fabricantes de Papel e Celulose Relatório Estatístico 1980. São Paulo, ANFPC, 1981
3. CRONQUIST, A. Introductory botany. London, Aarper, 1971
4. MACDONALD, R.G., ed. Pulp and paper manufacture. New York, McGraw-Hill, 1969, v.1 e v.2
5. BROWNING, B. L. Methods of Wood Chemistry. New York, Interscience, 1967, v.1
6. TEMMING, H. et alii. Temming linters. Glückstadt, Peter Temming, 1973
7. PASHIN, A.J. et alii. Textbook of Wood Chemistry. New York, McGraw-Hill, 1964. v.1
8. BROWNING, B.L. The Chemistry of Wood. New York Interscience, 1963
9. HERMANN, W. The Chemical Technology of Wood. New York, Academic Press, 1970
10. CASEY, J.P. Pulp and paper chemistry and chemical technology. New York, Interscience, 1960, v.1
11. RYDHOLM, S.A. Pulping processes. New York, Interscience, 1965
12. NIKITIN, N.I. The chemistry of cellulose and wood

13. ATT. E. et alii, ed. Cellulose and cellulose derivatives. New York, Interscience, 1954, v.5
14. ASPINALL, T.A. Polysaccharides. Oxford. Pergamon, 1970
15. PIGMAN, W. et alii. The carbohydrates. New York, Academic Press, 1970
16. MORRISON, R.J. et alii. Organic chemistry. Boston, Allyn and Bacon, 1959
17. International Union of Pure and Applied Chemistry. Wood chemistry. London, Butterworths, 1962
18. SARKANEN, K.V. et alii. Lignins-Occurrence, formation structure and reactions. New York, Wiley-Interscience, 1971
19. REDKO, B.V.P. et alii. Observações sobre a concentração da lixívia negra de eucalipto. O Papel, São Paulo, 40 (1): 55-58, 1979
20. ASSUMPÇÃO. R.M.V. Extrativos de madeira e sua influência na preparação de polpa e papel. São Paulo, EPUSP, 1974 (apostila)
21. WENZL, H.F.J. The Chemical Technology of Wood. New York, Academic Press, 1970
22. BRITT, K.W., ed. Handbook of pulp and paper technology. New York, Van Nostrand-Reinhold, 1970
23. ESAU, K. Plant anatomy. New York, John Wiley, 1965.

C A P Í T U L O I I I

FONTES POLUENTES NAS FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL

Nas fábricas de celulose e papel as fontes poluentes que causam mais impacto são relativas ao ar e a água.

Neste capítulo será descrita a poluição, concernente ao ar e a água, que as fábricas de celulose e papel podem causar. Para efeito didático considerou-se dois segmentos bem definidos:

- . fabricação de pasta celulósica
- . fabricação de papel

1. FABRICAÇÃO DE PASTA CELULÓSICA

A fabricação de pasta celulósica pode ser efetuada em uma ou duas etapas, dependendo se a pasta for ou não branqueada. No caso de pasta celulósica branqueada, temos as etapas de polpação e branqueamento, e, no caso de pasta não branqueada apenas a de polpação.

Como já visto no capítulo II, os processos de polpação existentes são: mecânico, químico, mecano-químico e semi-químico. Por sua vez as seqüências de branqueamento são as mais diversas possíveis, existindo, normalmente, para cada processo de polpação seqüências apropriadas. A seguir serão listadas as características poluentes principais de cada processo.

1.1. PROCESSOS MECÂNICOS

- . Poluição do ar⁽¹⁾

No processo mecânico, a poluição do ar é em si negligenciável, exceto pelas caldeiras que produzem vapor e energia elétrica para

o moinho. Estas caldeiras são movidas, normalmente, a carvão ou óleo, e podem emitir dióxido de enxofre. Ainda, quando se usa rejeitos de madeira, e mesmo carvão, há também emissão de partículas.

Poluição da água⁽²⁾

Nos efluentes líquidos dos processos mecânicos de polpação encontramos sólidos suspensos e materiais dissolvidos. Dos sólidos suspensos, ao redor de 80% é decantável e mais de 90% de origem orgânica (essencialmente fibras e pó de madeira). Os materiais dissolvidos são na maioria de natureza orgânica, compondo-se, principalmente, de açúcares de madeira, produtos de degradação da celulose e de substâncias resinosas.

O pH dos efluentes de pastas mecânicas está na faixa neutra a levemente ácida. A cor destas águas depende da madeira, sendo geralmente de índice baixo.

No que se refere a etapa de branqueamento, as fontes poluidoras de seus efluentes variam de acordo com o alvejamento empregado, sendo, no entanto, os agentes alvejantes mais comuns os ditionitos e peróxidos. O uso de ditionito de zinco, leva a concentrações, às vezes altas, de íons zinco no efluente.

1.2. PROCESSOS QUÍMICOS

1.2.1. Processo Sulfito

Poluição do ar⁽¹⁾

A emissão atmosférica mais significativa no processo sulfito é o

SO₂, proveniente da fabricação do licor de cozimento sulfito, do tanque de descarga da pasta celulósica (ou seja, da madeira cozida) e do sistema de recuperação do licor de cozimento usado, quando houver. Além deste tipo de emissão, temos também as de partículas, causadas principalmente pelas caldeiras que geram energia e vapor.

. Poluição da água (2, 3)

Os efluentes líquidos provenientes do processo de polpação sulfito causam demanda bioquímica do oxigênio, possuem sólidos suspensos e são, além de ácidos, coloridos. As substâncias solúveis presentes nestes, consistem, principalmente, de lignosulfonatos, ácidos graxos de baixa massa molecular, álcoois, cetonas, pentosanas e hexosanas.

A fração de lignina presente nos efluentes sulfito é a grande responsável pela sua coloração. A intensidade desta coloração depende de fatores tais como o tipo de madeira e a base empregada no preparo do licor de cozimento. Por exemplo, se esta for de magnésio obtemos efluentes menos coloridos do que quando for de amônio.

O processo de obtenção de pasta celulósica sulfito para dissolução requer grandes quantidades de água, que, geralmente, não é reusada e nem reciclada devido a pureza exigida para o produto final. Neste processo mais de 50% da madeira torna-se rejeito, representando material altamente biodegradável. No final da polpação o licor de cozimento contém uma quantidade apreciável de sólidos, pois o cozimento é prolongado até quase toda a lignina ser solubilizada.

No processo sulfito, quando o licor de cozimento já usado é submetido a um sistema de recuperação dos agentes químicos, os efluentes provenientes da polpação não constituem grande problema ambiental.

No branqueamento de pastas sulfito as seqüências mais comumente empregadas são CEH e CEHD. Os efluentes do branqueamento possuem:

- . sólidos suspensos, constituídos de fibras finas que passam através dos lavadores da pasta celulósica
- . substâncias dissolvidas, que atribuem cor às águas receptoras e causam demanda de oxigênio
- . meio ácido, na faixa de pH 2,5 a 3,5
- . eletrólitos, sendo os principais os cloretos de sódio e cálcio.

As seqüências de branqueamento destinadas às pastas para dissolução possuem mais etapas e portanto extraem maior quantidade de material.

1.2.2. Processo sulfato

- . Poluição do ar (3, 5, 6)

A poluição do ar, causada pelo processo sulfato, consiste na emissão de gases odoríficos e de partículas.

O problema de odor provém do uso de sulfeto de sódio como um componente no licor de cozimento da madeira. Durante o processo de polpação, o íon sulfeto reage com radicais metoxilas da lignina, formando principalmente metil mercaptana (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3)₂S e dimetil dissulfeto (CH_3)₂S₂, que são liberados juntamente com quantidades consideráveis de gás sulfídrico (H_2S). Além disto, o sulfeto de sódio residual e outros compostos de enxofre, presentes no licor de cozimento já usado, licor negro, podem ser, nas operações em que participam, fontes de emissões adicionais de enxofre reduzido. Todos estes compostos de enxofre pos

suem odor bastante forte, detectado em concentrações tão baixas quanto uma parte por bilhão.

A emissão principal de partículas ocorre no sistema de recuperação do licor negro, consistindo estas de sulfato de sódio, carbonato de sódio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio. Além disto, pode também haver emissões de partículas nas caldeiras geradoras de energia e vapor.

Poluição da água⁽²⁾

Os efluentes líquidos do processo de polpação sulfato possuem pH ao redor de 10 e contêm entre outros, sólidos suspensos, substâncias orgânicas dissolvidas, eletrólitos e íons inorgânicos ligados a compostos orgânicos (como lignina, resinas e ácidos graxos). Os materiais orgânicos não degradáveis, como a lignina, são largamente responsáveis pela coloração escura destes efluentes.

A poluição causada pelos efluentes líquidos do processo de polpação sulfato depende consideravelmente do grau de eficiência da recuperação do licor negro.

O efluente do sistema de branqueamento de pasta celulósica sulfato possui meio ácido, sólidos suspensos, substâncias que atribuem cor à água e materiais que consomem oxigênio. As substâncias que atribuem cor a água consistem principalmente de derivados de lignina, que pouco têm das propriedades da lignina original.

1.2.3. Processo soda

. Poluição do ar⁽¹⁾

A poluição do ar causada pelo processo soda consiste principalmente na emissão de SO_2 e de partículas.

. Poluição da água⁽²⁾

Os efluentes líquidos provenientes do processo de polpação soda possuem: sólidos suspensos, na sua maioria decantáveis, agentes que consomem oxigênio e agentes que atribuem cor à água. Os efluentes deste processo possuem um grau de toxidez menor que o do processo sulfato, devido a eliminação do uso de sulfeto de sódio. Porém, também neste caso, assim como no sulfato, eles dão origem a espuma.

Os efluentes do processo de branqueamento da pasta celulósica soda possuem as mesmas fontes poluentes dos da pasta celulósica sulfato.

1.3. PROCESSOS MECANO-QUÍMICOS

. Poluição do ar⁽¹⁾

Neste caso as fontes poluidoras do ar são, basicamente, as mesmas listadas no processo mecânico.

Poluição da água⁽²⁾

Os efluentes líquidos do processo de polpação mecano-químico possuem os mesmos poluentes mencionados para o processo mecânico, porém com as seguintes ressalvas:

- o pH dos efluentes não é ao redor da neutralidade
- há maior quantidade de material dissolvido e maior presença de íons inorgânicos, devido ao tratamento químico empregado

A poluição causada pelos efluentes do branqueamento das pastas mecano-químicas depende do alveamento realizado. Este pode ser semelhante ao empregado para pastas mecânicas ou então semelhante ao das pastas químicas, sendo a poluição causada análoga às descritas em cada caso.

1.4. PROCESSOS SEMI-QUÍMICOS

Poluição do ar⁽¹⁾

As emissões atmosféricas neste processo consistem basicamente de SO_2 e de partículas.

Poluição da água⁽²⁾

As fontes poluidoras dos processos de polpação semi-químicos, consistem de substâncias orgânicas dissolvidas, sólidos suspensos e eletrólitos. O material dissolvido causa demanda bioquímica do oxigênio e atribue cor à água.

2. FABRICAÇÃO DE PAPEL (2, 4)

Na fabricação de papel, aditivos químicos são normalmente empregados, visando a obtenção de um papel melhor.

Os poluentes presentes nos efluentes de fábrica de papel são normalmente:

- . fibras finas
- . substâncias dispersas adicionadas à pasta celulósica e não retidas durante a formação do papel (breu, cola, caseína, resinas sintéticas, sulfato de alumínio e outras)
- . coberturas adicionadas após a formação do papel (amido, caseína, resinas sintéticas, caulim, carbonatos e outras).

3. DADOS COMPARATIVOS

A tabela II.1 mostra características médias dos efluentes totais de alguns processos. Entende-se por efluente total a junção dos efluentes das etapas de polpação, de branqueamento e de fabricação de papel.

TABELA III.1

Características de efluentes de diversos processos (a)

PROCESSO	DESPEJO (m ³ /ton de pasta)	DBO ₅ ^(a) (kg/ton de pasta)	STS ^(b) (kg/ton de pasta)
MECÂNICO	91	17	58
SULFITO ^(c) (pasta p/papel)	190	86	73
SULFITO (pasta p/dissolução)	250	116	84
SULFATO	148	35	45
SODA	115	44	70

(a) DBO₅ = demanda bioquímica do oxigênio, em cinco dias

(b) STS = sólidos totais suspensos

(c) = os dados neste caso representam a média para fábricas que recuperam quimicamente seu licor de cozimento já usado, ou o queimam, após concentrar, para minimizar problemas de poluição.

Por falta de literatura nacional, os dados apresentados na tabela III.1 são médias referentes a algumas fábricas dos Estados Unidos da América, e visam mais mostrar a contribuição relativa de cada processo, do que permitir aplicação generalizada a outras fábricas.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pulp and Paper Industry Emissions. Cópia xerox do original. s/referência. Biblioteca do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
2. United States Environmental Protection Agency. Development document for advanced notice. EPA 440/1-75/047. Group I, Phase II, 1975.
3. Tötterman, H. The Sulphite Pulp Mills and Water Pollution. Cópia xerox do original - s/referência. Biblioteca do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
4. Wesleyan University. White water wastes from paper and paperboard mills. Boston. NEI WPCG, s.d. (TR-12).
5. SARKANEN, K.V., et alii. Kraft Odor. Tappi, vol. 53, nº 5, maio 1970.
6. TSUCHIYA, G.; JAHANSON, L.N. Prediction of Generation and Release of Odorous Gases from Kraft Pulp Mills. Tappi, vol.55, nº 5, maio 1972

C A P Í T U L O I V

PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA E PAPEL NO BRASIL

O Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais de pasta celulósica e de papel (tabela IV.1), ocupando respectivamente nestas modalidades o 8º e 12º lugar.

TABELA IV.1

Os 15 maiores produtores mundiais de celulose e papel - papelão, em 1980⁽¹⁾

PASTA CELULÓSICA (1.000 ton.)		PAPEL E PAPELÃO (1.000 ton.)	
1. Estados Unidos	45.686	1. Estados Unidos	56.764
2. Canadá	19.944	2. Japão	18.088
3. Japão	9.788	3. Canadá	13.471
4. Rússia	9.000*	4. Rússia	8.900*
5. Suécia	8.699	5. Alemanha Ocidental	7.498
6. Finlândia	7.234	6. Suécia	6.182
7. China	3.800	7. Finlândia	5.919
8. Brasil	3.507	8. França	5.152
9. Alemanha Ocidental	1.996	9. China	5.100*
10. França	1.829	10. Itália	4.935
11. Noruega	1.494	11. Inglaterra	3.793
12. Espanha	1.328	12. Brasil	3.468
13. Áustria	1.229	13. Espanha	2.565
14. Nova Zelândia	1.147	14. México	2.462
15. Itália	1.075	15. Países Baixos	1.714

* valor estimado

1. PRODUÇÃO DE PASTA CELULÓSICA

A produção de pasta celulósica no Brasil tem sido crescente nos últimos anos. Este fato pode ser verificado através dos dados apresentados na Tabela IV.2

TABELA IV.2

Produção e consumo aparente da pasta celulósica para fabricação de papel, em 1.000 toneladas⁽²⁾

	1976	1977	1978	1979	1980
Produção	1.510	1.716	2.058	2.740	3.224
Importação	68	68	71	77	67
Exportação	138	95	268	582	890
Consumo Aparente	1.440	1.689	1.861	2.235	2.401

No Brasil a produção de pasta celulósica química e semi-química é significativamente maior que a de pasta mecânica e mecano-química (Tabela IV.3).

TABELA IV.3

Produção brasileira de pastas química/semi-química e mecânica/mecano-química, em toneladas⁽²⁾

	1978	1979	1980
Pasta mecânica e mecano-química	190.343	220.138	223.569
Pasta química e semi-química	1.831.994	2.447.751	2.872.696

A tabela IV.4 apresenta a produção em 1980 de pasta química e semi-química por estado. Para o mesmo tipo de pasta as tabelas IV.5, IV.6 e IV.7 mostram respectivamente a evolução nos últimos anos para: a produção por matéria prima fibrosa, a produção por tipo de fibra e alveijamento e a produção por processos.

TABELA IV.4

Produção brasileira, por estado, de pasta química e semi-química em 1980⁽²⁾

ESTADO	PRODUÇÃO (em toneladas)
São Paulo	973.027
Paraná	377.199
Espírito Santo	361.280
Santa Catarina	330.071
Minas Gerais	292.682
Pará	222.607
Rio Grande do Sul	203.867
Pernambuco	61.252
Maranhão	24.108
Bahia	14.367
Paraíba	5.418
Rio de Janeiro	4.074
Rio Grande do Norte	2.000
Ceará	720
Alagoas	24

TABELA IV.5

Produção brasileira de pasta química e semi-química por matéria prima fibrosa, em toneladas⁽²⁾

	1978	1979	1980
FIBRA LONGA			
. Pinheiro	504.128	585.687	714.167
. Bambu	17.471	21.718	26.885
. Sisal	30.707	18.175	10.160
. Linter	518	1.206	1.608
FIBRA CURTA			
. Eucalipto	1.155.085	1.562.697	1.727.997
. Gmelina	-	120.365	222.607
. Bagaço de cana	73.199	79.549	68.647
. Latifólias mistas	43.801	43.357	69.568
. Babaçu	-	19.456	24.108
. Acácia	2.397	2.805	4.197

Além das pastas celulósicas destinadas à fabricação de papel, o Brasil também produz pastas para dissolução, destinadas à fabricação de derivados de celulose (Tabela IV.8).

TABELA IV.8

Produção brasileira de pasta celulósica para dissolução, em toneladas⁽²⁾

	1978	1979	1980
DE MADEIRA	18.858	30.916	36.237
DE NÃO MADEIRA	34.807	41.191	43.736
TOTAL	53.665	72.107	79.973

2. PRODUÇÃO DE PAPEL

No Brasil a produção de papel tem sido, como no caso de pastas celulósicas, crescente nos últimos anos (Tabela IV.9).

TABELA IV.9

Produção e consumo aparente de papel, em 1.000 toneladas⁽²⁾

	1978	1979	1970
Produção	2.534,0	2.979,0	3.361,7
Importação	266,0	331,0	257,8
Exportação	104,0	141,0	190,0
Consumo aparente	2.696,0	3.169,0	3.428,9

A tabela IV.10 apresenta a distribuição geográfica da produção de papéis para 1980, e, a tabela IV.11 a produção de papel por categoria.

TABELA IV.10

Produção brasileira de papel por estado, em 1980⁽²⁾

ESTADO	PRODUÇÃO (em tonelada)
São Paulo	1.795.765
Paraná	592.216
Santa Catarina	418.156
Rio de Janeiro	195.288
Minas Gerais	106.618
Pernambuco	94.641
Rio Grande do Sul	67.027
Maranhão	27.843
Bahia	24.852
Paraíba	18.081
Espírito Santo	6.392
Pará	5.111
Ceará	4.441
Rio Grande do Norte	3.300
Alagoas	2.000

TABELA IV.11

Produção brasileira de papel por categoria, em 1980⁽²⁾

CATEGORIA	PRODUÇÃO (em toneladas)
Imprensa	105.000
Imprimir/Escrever	870.000
Embalagem	1.600.000
Sanitários	232.000
Cartões e cartolinas	422.000
Especiais	132.000

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pulp and Paper International Review Number, Vol. 22, nº 8, julho 1981
2. Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose, Relatório Estatístico 1980

C A P Í T U L O V

CONSIDERAÇÕES SOBRE O TEMA EM ESTUDO

Como visto no capítulo IV, o Brasil encontra-se entre os maiores produtores de pasta celulósica e de papel.

No Brasil, o processo mais comumente empregado na fabricação de pasta celulósica é o químico sulfato e a matéria prima, o eucalipto. Segundo os últimos dados estatísticos (1980) ao redor de 41% da produção total de pasta celulósica para papel provém da matéria prima eucalipto, processada pelo método químico sulfato⁽¹⁾.

Devido sua posição de destaque, a produção de pasta celulósica de eucalipto, pelo processo sulfato, foi escolhida como ponto de enfoque no estudo realizado.

1. O PROCESSO SULFATO

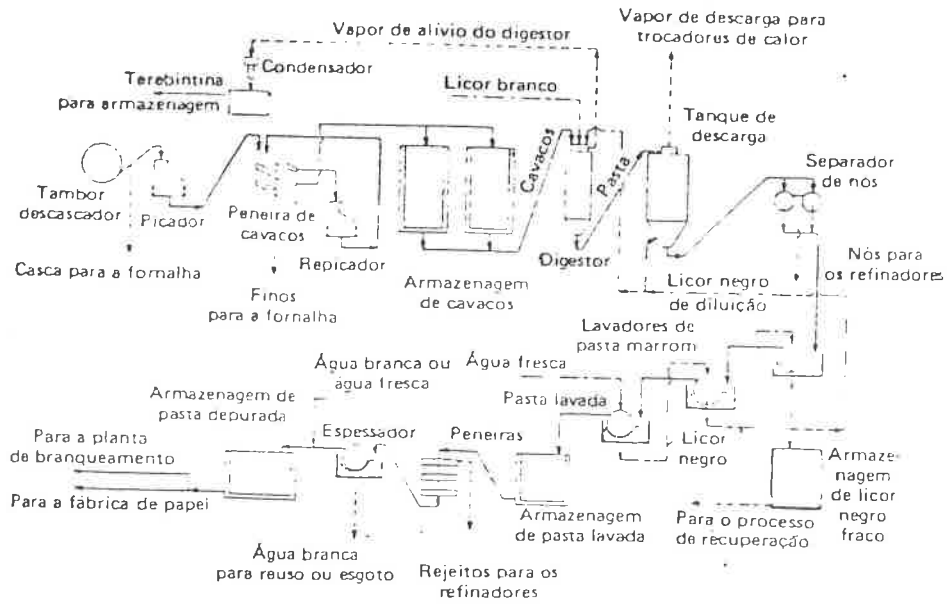
O processo sulfato para a fabricação de pasta celulósica a partir da madeira foi proposto por Dahl e Danzig em 1879, sendo porém empregado industrialmente apenas em 1881⁽²⁾.

O processo sulfato é essencialmente um procedimento para separar as fibras de celulose dos materiais não celulósicos presentes na madeira. O nome sulfato provém de uma das matérias primas principais empregadas, o sulfato de sódio. Este processo também é chamado de kraft, que em alemão significa forte, devido a pasta celulósica obtida por ele fornecer papéis resistentes. Quimicamente falando, uma terminologia mais correta do que sulfato ou kraft seria processo sulfeto, uma vez que o sulfato de sódio deve ser reduzido à sulfeto de sódio antes de ser usado⁽²⁾.

O processo sulfato é um método universal por ser empregado com sucesso na polpação tanto de coníferas (madeiras resinosas, ex: pinho), assim como de folhosas (madeiras não resinosas, ex: eucalipto).

O processo sulfato pode ser esquematizado segundo a figura VI.1 e

a) Unidade de polpação



b) Unidade de recuperação

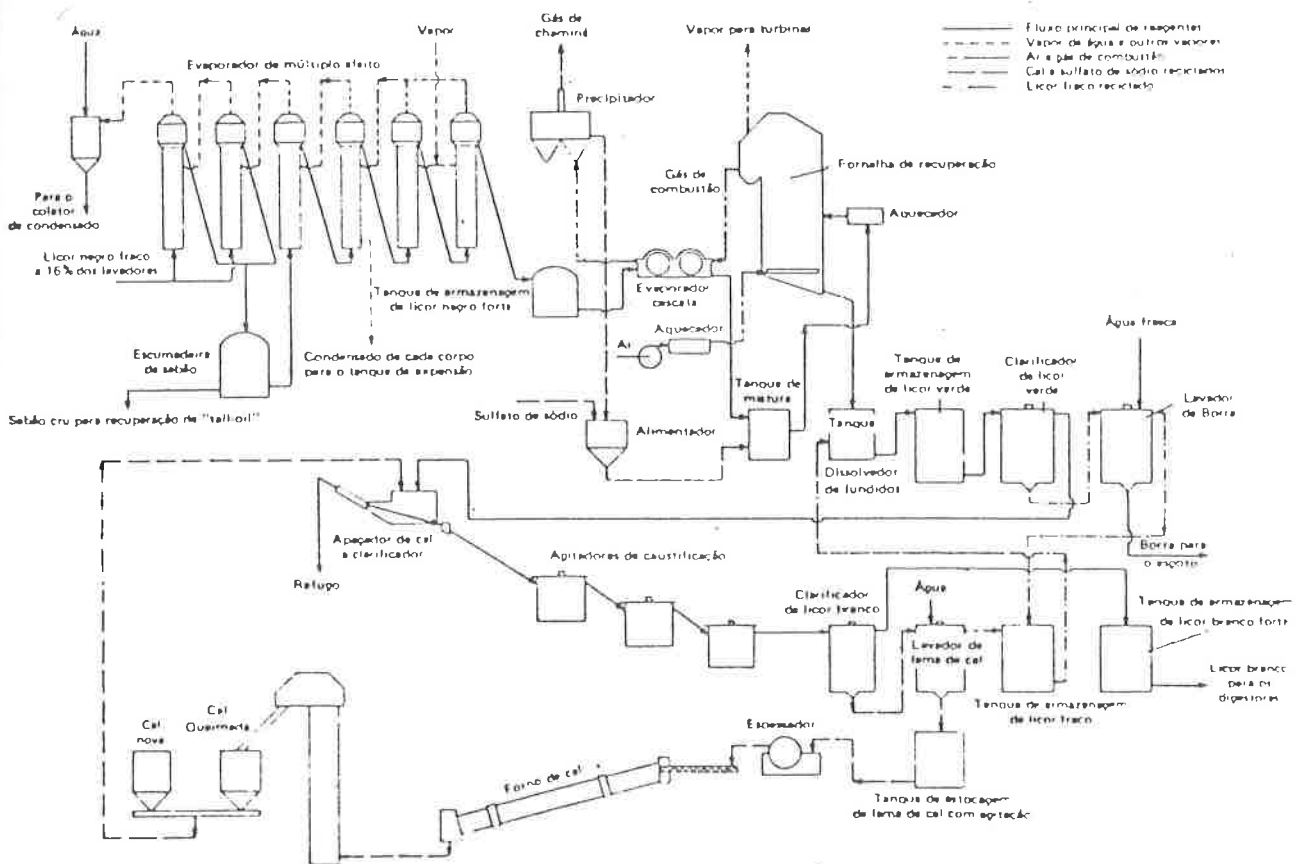


FIGURA IV.1 - Esquema do processo sulfato (3)

sumarizado como segue:

1.1. POLPAÇÃO DA MADEIRA^(3, 4, 5, 6)

No cozimento da madeira delineamos as seguintes etapas:

- . troncos de madeira são descascados e cortados em cavacos
- . os cavacos são colocados em digestores juntamente com o licor de cozimento, constituído de solução de hidróxido de sódio, contendo uma certa quantidade de sulfeto de sódio. A razão cavaco/licor, juntamente com outras variáveis (concentração do licor, umidade dos cavacos, etc.) é cuidadosamente controlada. A presença de soda cáustica no licor permite a polpação de praticamente todas as espécies de madeira. O sulfeto de sódio mantém a concentração dos íons hidroxilas dentro de certo limite, minimizando, deste modo, os danos que aqueles íons causam às fibras de celulose
- . os cavacos de madeira são cozidos durante um tempo prescrito e sob condições apropriadas de pressão e temperatura. Normalmente são empregados tempos de cozimento de 2 a 4 horas e pressão de 100 a 110 psi. Caso a madeira possua constituintes voláteis, passíveis de industrialização, estes podem ser destilados do digestor, condensados, processados, quando necessário, e vendidos como sub-produto. O objetivo do cozimento dos cavacos é dissolver parte da lignina e de outros materiais não celulósicos presentes na madeira, fornecendo deste modo fibras soltas que podem ser transformadas em folha de papapel
- . ao completar o cozimento obtemos a pasta celulósica, que é, juntamente com o licor de cozimento, despejada no tanque de descarga. O vapor pressurizado é propelente para a descarga

no tanque de descarga a suspensão da pasta celulósica no licor (licor negro) é diluída (ver no próximo ítem) e então bombeada para os tanques de lavagem, onde o licor negro, contendo agentes químicos de cozimento assim como lignina e outros materiais dissolvidos da madeira, é separado da pasta celulósica. A lavagem é feita em contra corrente, sendo três a quatro estágios comumente utilizados. Os lavadores são geralmente cilindros, rotativos, munidos de vácuo; a pasta celulósica envolve o cilindro sendo lavada e drenada

a pasta lavada é enviada para a unidade de branqueamento ou para a fabricação de papel. Uma fração do licor negro dos lavadores é usada para diluir a suspensão no tanque de descarga, sendo o restante enviado para a unidade de recuperação, onde os agentes de cozimento são recobrados.

1.1.1. Variáveis do cozimento (3, 4, 5, 6)

As variáveis principais do cozimento são:

- espécie e qualidade da madeira
- temperatura de digestão — no processo sulfato esta é ao redor de 180°C
- álcali ativo no licor — é o teor de NaOH mais Na_2S expresso em Na_2O ou NaOH
- sulfidez do licor — é a porcentagem obtida pela divisão do teor de Na_2S pelo de álcali ativo, ambos expressos em Na_2O ou NaOH. A sulfidez normalmente está na faixa, de 20 a 30%
- tempo de digestão — esta variável está associada com outras variáveis do cozimento, como temperatura, a concentração de álcali ativo no licor e sua sulfidez. O aumento, dentro de

certos limites, de qualquer das três últimas variáveis mencionadas, diminuí o tempo requerido para cozinhar a madeira até um rendimento e qualidade específica

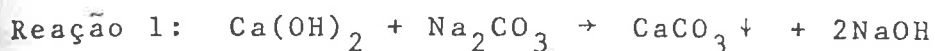
razão entre álcali ativo e madeira.

1.2. RECUPERAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO^(3, 4, 5, 6)

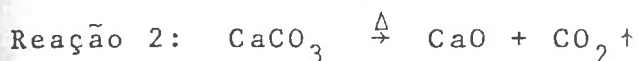
A recuperação do licor de cozimento usado (licor negro) é uma parte inerente ao processo sulfato. Se todos os agentes químicos empregados no cozimento fossem descartados após o uso, o custo deste processo de polpação seria proibitivo. A recuperação dos agentes químicos e calor a partir do licor negro pode ser sumarizada nas seguintes etapas:

- o licor negro, separado da pasta celulósica nas operações de lavagem, contendo ao redor de 10 a 14% de sólidos, é evaporado primeiramente em evaporadores de múltiplo efeito, até ao redor de 40 a 50% de sólidos, e depois em evaporadores de contato, até ao redor de 60 a 65% de sólidos
- o licor concentrado (60 a 65% de sólidos) é incinerado na caldeira de recuperação. Lignina e outros materiais extraídos da madeira entram em combustão e os agentes químicos de cozimento formam uma lama no fundo da caldeira. Durante a queima os compostos orgânicos de sódio são convertidos em carbonato de sódio e os sulfatos em sulfeto. O calor da caldeira é utilizado para produzir vapor superaquecido para os turbogeradores da indústria, assim como vapor para o processo
- a lama de sais da caldeira de recuperação é dissolvida em água, formando o licor verde. Este contém basicamente sulfeto, sulfato e carbonato de sódio
- o licor verde é caustificado, o carbonato de sódio é converti

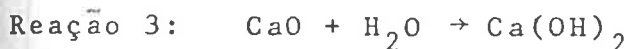
do em hidróxido de sódio e o cálcio precipita como carbonato de cálcio (reação 1). O sobrenadante, denominado licor branco, é uma solução de hidróxido de sódio, contendo também sulfeto de sódio formado na caldeira de recuperação. Esta solução é ajustada com o licor negro fraco, para a concentração desejada para o cozimento e então estocada, estando pronta para ser usada. Reagentes que foram perdidos durante o processo de polpação, de lavagem e de recuperação são repostos por novos.



o carbonato de cálcio precipitado (reação 1) é encinerado para formar o óxido de cálcio (reação 2)



o óxido de cálcio formado (reação 2) é hidratado para formar hidróxido de cálcio a ser usado na etapa de caustificação (reação 3)



2. EFLUENTES LÍQUIDOS DE UMA FÁBRICA "SULFATO"

A fabricação de pasta celulósica sulfato branqueada de eucalipto pode ser dividida nas unidades esquematizadas na figura V.2

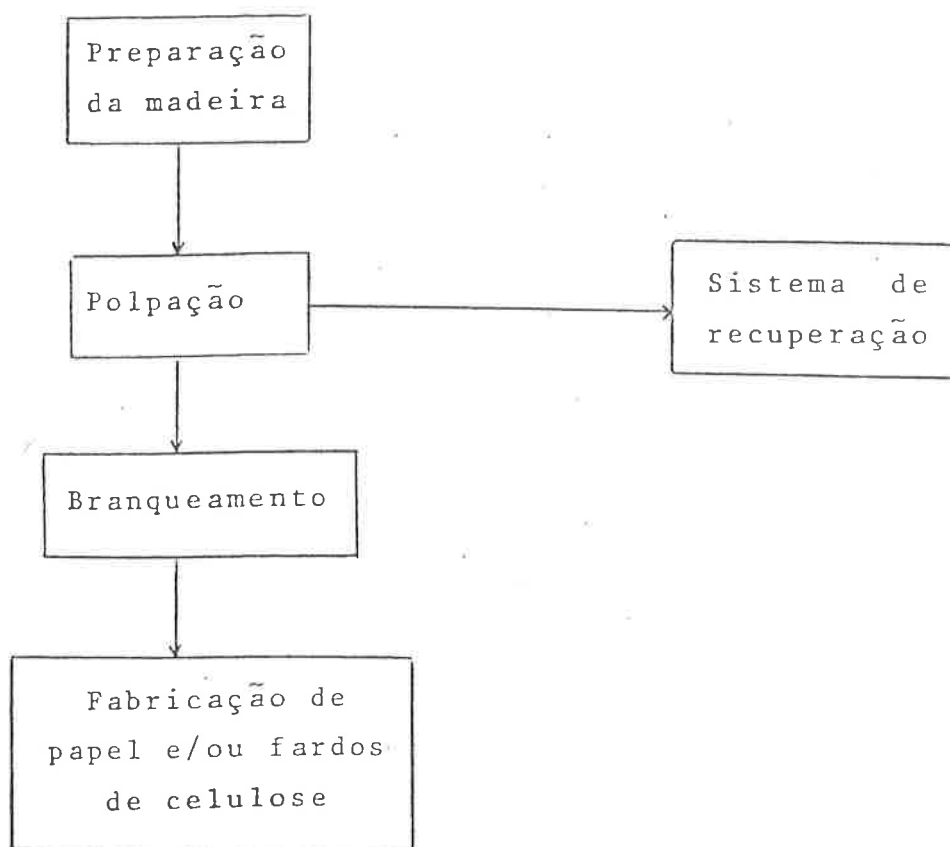


FIGURA V.2 - Esquema de uma fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada

A contribuição volumétrica aproximada de cada unidade, para uma indústria que utiliza os sistemas convencionais de fabricação, está ilustrada na tabela V.1. As características dos efluentes, constantes desta tabela, são dados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, e por referirem-se a uma única fábrica, visam mostrar mais a contribuição relativa dos processos unitários do que permitir necessariamente aplicação generalizada a outras fábricas de celulose sulfato branqueada. Ainda, dados de literatura estrangeira⁽⁷⁾ confirmam a tendência encontrada.

TABELA V.1

Características dos efluentes de uma fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada

SETOR	CONTRIBUIÇÃO VOLUMÉTRICA	CARACTERÍSTICAS
. Preparação da madeira	3%	pH = 10,80
. Polpação	15%	ST = 0,9 g/L
. Sistema de recuperação	12%	STS = 0,12 g/L
. Fabricação de papel e/ou fardos de celulose	20%	DQO = 616,4 mg/L COR = 194 unidades de cor
. Branqueamento	50%	pH = 6,10 ST = 5,8 g/L STS = 2,10 g/L DQO = 2.195,7 mg/L COR = 1.690 unidades de cor
. Total	100%	pH = 6,40 ST = 5,8 g/l STS = 2,10 g/l DQO = 2.195,7 mg/L COR = 1.270 unidades de cor

ST = sólidos totais

STS = sólidos suspensos totais

DQO = demanda química de oxigênio

Os efluentes originais do branqueamento possuem pH ao redor de 2, porém, o da tabela V.1 por receber adição de carbonato tem pH próximo da neutralidade.

Pela tabela V.1 observamos que a unidade de branqueamento, além de ser o setor que mais contribui volumetricamente, possui também maior carga poluente. Dentre as características indesejáveis do efluente desta unidade, está sua coloração, normalmente bastante elevada em comparação com suas águas receptoras. A título de comparação, a tabela V.2 mostra valores de cor para efluentes totais de fábrica de pasta celulósica sulfato, branqueada e não branqueada, e para outros líquidos⁽⁸⁾.

TABELA V.2

Valores de cor para vários líquidos⁽⁸⁾

AMOSTRA	COR (UNIDADES DE COR)
. efluente de fábrica de pasta sulfato branqueada	2.000
. efluente de fábrica de pasta sulfato não branqueada	700
. café	10.000 a 15.000
. coca-cola	8.500
. "chopp"	1.000

3. ORIGENS DA COR EM EFLUENTES DE FÁBRICA DE CELULOSE SULFATO

Materiais que dão origem a cor podem ser de natureza inorgânica ou orgânica⁽⁹⁾.

Os compostos inorgânicos, frequentemente denominados pigmentos, são usados na produção de papéis coloridos. Exceto em poucas linhas de produção de papel, os pigmentos empregados são insolúveis em água, sendo portanto eliminados no tratamento primário dos efluentes⁽⁹⁾.

Nas indústrias de celulose e papel predomina a coloração conferida por substâncias de origem orgânica. Estas provêm quase que totalmente da lignina presentes na madeira. A natureza da estrutura dos derivados ou fragmentos de lignina, que dão origem a coloração, não é sempre conhecida, mas sabe-se que são materiais solúveis em água e de biodegradação demorada⁽⁹⁾.

Nos efluentes do processo kraft, apontam-se como contribuintes substanciais para a coloração: duplas ligações conjugadas com anéis aromáticos; calconas, estruturas quinóidicas, radicais livres, complexos metálicos, derivados clorados da lignina e produtos de degradação alcalina e/ou térmica de açúcares. Alguns destes compostos possuem caráter oxidante, capazes de gerar novos grupos cromóforos^(10, 11, 12).

Uma segunda fonte de material orgânicos que pode contribuir para coloração consiste de corantes sintéticos solúveis em água⁽⁹⁾, utilizados na produção de papéis coloridos.

4. EFEITOS CAUSADOS POR EFLUENTES COLORIDOS

Efluentes coloridos podem causar os seguintes efeitos em suas águas receptoras^(7, 8, 13, 14).

- retardamento, ou até mesmo impedimento, da transmissão de luz solar através d'água, fato que interfere na fotossíntese de plantas aquáticas.
- sequestro, por complexação, de íons metálicos indispensáveis

ao metabolismo normal de organismos do rio.

influência negativa na mobilidade e produtividade de peixes.

elevação dos custos de tratamento de águas industriais e municipais.

comprometimento do aspecto paisagístico e diminuição da possibilidade do uso das águas para fins recreativos.

a longo prazo, demanda bioquímica do oxigênio.

ELIMINAÇÃO DA COLORAÇÃO DE EFLUENTES

eliminação ou redução da coloração de efluentes pode ser efetuada pelo tratamento destes e/ou por modificações ou controle do processo de fabricação.

1. MODIFICAÇÕES E CONTROLE DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO

modificações e controle do processo de fabricação podem levar a uma redução da coloração dos efluentes, diminuindo sensivelmente os custos de tratamento destes. Neste tema existe, em literatura, muitos estudos (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22), alguns já apresentando aplicação industrial.

2. TRATAMENTO DOS EFLUENTES

rios métodos vêm sendo estudados para remover a coloração em efluentes de fábricas de celulose e papel. Porém, poucos tem encontrado viabilidade de aplicação industrial.

Os principais métodos de tratamento estudados até o momento são:

- . co-precipitação química
- . coagulação eletrolítica
- . adsorção
- . oxidação por agentes químicos
- . oxidação eletroquímica
- . radiação
- . flotação
- . ultrafiltração
- . osmose reversa (hiperfiltração)
- . bioquímico

A seguir tem-se uma breve descrição destes métodos e por fim, na tabela V.3, suas respectivas eficiências.

5.2.1. Co-precipitação química

Nesta técnica são adicionados ao efluente agentes químicos que causam a formação de flocos de grande área superficial. Ao sedimentar, estes flocos arrastam consigo parte, ou até a maior parte, dos materiais coloridos presentes n'água. A dosagem ótima do agente químico, seu pH ótimo de atuação e a porcentagem de cor removida são fatores que dependem do efluente⁽¹³⁾. As maiores dificuldades encontradas nesta técnica são: desidratação e eliminação do lodo resultante, o preço dos agentes químicos empregados⁽²⁴⁾.

Entre os agentes químicos estudados encontramos poliamidas^(8, 25), sulfatos e cloretos de ferro e de alumínio^(24, 26, 27, 28), e óxido de cálcio^(7, 29, 30, 31, 32, 26, 27, 33, 34). Para este último temos um número relativamente maior de referências, justificando em parte pelo fato que as técnicas desenvolvidas aplicam o agente em dois níveis distintos: tratamento massivo com cal e com dosagem mínima de cal.

O tratamento massivo com cal, patenteado pelo "National Council of Air and Stream Improvement", utiliza um excesso de cal (por volta de 20 g/l) a fim de produzir um lodo denso, de fácil decantação e desidratação^(7, 8, 30). O óxido de cálcio empregado, proveniente da etapa de calcinação do sistema de recuperação do licor de cozimento kraft, é misturado com os efluentes coloridos da primeira extração alcalina do processo de branqueamento. Esta mistura é permitida repousar durante certo tempo para formação de flocos, que ao sedimentarem dão origem a um lodo e a um efluente clarificado. O efluente clarificado é tratado com dióxido de carbono a fim de precipitar, na forma de carbonatos, os compostos de cálcio dissolvidos, que conferem ao efluente um pH alto. O carbonato precipitado é reunido com o lodo formado na clarificação. Esta lama resultante é filtrada e usada na etapa de caustificação do sistema de recuperação do licor de cozimento kraft.^(7,26,27,29,30,31,32) Este método requer certas modificações no sistema de recuperação do licor de cozimento kraft.

No tratamento com dosagem mínima de cal, a quantidade de cal empregada não ultrapassa 2 g/L e o lodo formado pode ser descartado ou recuperado⁽⁷⁾. Para contornar o problema que surge na desidratação do lodo, quando se usa dosagens pequenas de agente químico, pode-se utilizar como auxiliar de filtração: lama proveniente da etapa de caustificação do sistema de recuperação do licor de cozimento kraft⁽²⁾, fibras de celulose (dispersas nas águas brancas) e polieletrólitos, que cooperam na desidratação e auxiliam na decantação^(7, 35).

Ambos os tratamentos, o massivo com cal e o com dosagem mínima de cal, já encontram aplicação industrial^(7, 29, 36).

5.2.2. Coagulação eletrolítica

Esta técnica usa uma cela eletrolítica cujo eletrodo anódico dissolve-se durante o processo de eletrólise. Como resultado cations de anodo entram em solução e agem como coagulantes de fragmentos solubilizados de lignina^(37, 38).

5.2.3. Adsorção

Nesta técnica carvão ativo e resinas têm sido objeto de amplo estudo.

Devido a seu alto custo, o carvão ativo é melhor empregado como um "agente polidor", isto é, após algum tratamento químico e/ou biológico^(7, 32, 39, 40). Sua forma pode ser em granulos ou em pó, sendo a primeira mais dispendiosa que a segunda. O carvão ativo na forma granular é regenerável, portanto o seu emprego é viável apenas em indústrias de grande porte, onde um investimento em um sistema de recuperação de carvão é justificável. O carvão ativo na forma de pó não é regenerável, constituindo seu descarte um problema⁽⁹⁾.

Resinas não iônicas (Amberlite XAD-2, Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-7, Amberlite XAD-8, PVP) e resinas iônicas também tem sido objeto de estudo na remoção da cor de efluentes^(7, 8, 41, 42, 43, 44). As resinas iônicas têm se mostrado mais efetivas que as não iônicas.

5.2.4. Oxidação por agentes químicos

Nesta técnica, os grupos estruturais das moléculas responsáveis pela coloração do efluente, grupos cromóforos, são oxidados por agentes químicos. Os compostos resultantes desta oxidação não absorvem luz na faixa do visível, logo, não são coloridos. Geralmente, quanto maior o potencial de oxidação do agente químico empregado, maior a probabilidade de remoção da cor, e ainda mais rápida a velocidade de oxidação e a descoloração⁽⁹⁾. Entre os oxidantes químicos estudados encontram-se: o peróxido de hidrogênio, o cloro, e o ozônio.

O peróxido de hidrogênio é particularmente útil no tratamento de pequenos volumes de efluentes, contendo materiais coloridos facilmente oxidáveis. O emprego de peróxido de hidrogênio acarreta custos operacionais elevados⁽⁹⁾.

Quando os efluentes contêm elevado teor de cloretos ou quando se tem disponibilidade de uma fonte barata destes íons, pode-se gerar o cloro no próprio efluente através de um processo eletroquímico^(44, 45).

O ozônio, de potencial de oxidação apenas inferior ao do fluor, exige níveis de dosagem e tempos de contato relativamente menores para decolorar os efluentes⁽⁹⁾. O ozônio por ser bastante instável, deve ser gerado "in loco". O custo de energia para tal representa uma parcela significativa no custo total do uso deste agente oxidante⁽⁹⁾.

5.2.5. Oxidação eletroquímica^(45, 46)

Nesta técnica a remoção da coloração dos efluentes se faz por eletro-oxidação, ou seja, as reações de oxidação e redução se dão através de um eletrodo inerte, sem a necessidade de adicionar substâncias químicas.

Antes do recente desenvolvimento do reator baseado em fibra de carbono, a aplicação de tratamento eletroquímico não era cogitada, devido a existência de reatores insatisfatórios. Estes não podiam ser utilizados para tratar grandes volumes de efluentes, de maneira eficiente e a um custo módico.

As vantagens operacionais do reator de fibra de carbono são:

- pode operar em densidade de corrente menor sem levar a uma diminuição do rendimento

- . é suscetível a operação em períodos de tempo condizente com geração de volumes
- . uma redução do custo capital é alcançado, pois quando se tem um projeto apropriado, os efluentes podem ser tratados em um único processo de passagem

As vantagens do tratamento por oxidação eletroquímica são:

- . é um processo simples; não requer lagoas extensas com longo tempo de permanência; dispensa agentes químicos; não cria proble-
mas ao meio ambiente
- . o processo é facilmente automatizado
- . o sistema de tratamento é compacto, sendo o tamanho da estação
de tratamento pequeno (17 m^3 para um volume de 7.000 m^3)
- . custo operacional reduzido
- . sua ação é efetiva quanto a redução de coloração e toxidez do
efluente e substancial quanto a redução da demanda química e
bioquímica do oxigênio

5.2.6. Radiação⁽⁴⁷⁾

Estudou-se o efeito da radiação gama isolada e associada a um gás oxidante (oxigênio e cloro) e ao ar. Observou-se que a radiação gama, em conjunto com o borbulhamento de ar (ou oxigênio) no efluente, gera resultados satisfatórios. O emprego desta técnica em escala industrial depende de maior disponibilidade e de menor preço de fontes de radiação.

5.2.7. Flotação⁽¹¹⁾

Nesta técnica o ar é introduzido no sistema por injeção ou agitação. Partículas hidrófobas agregam-se nas bolhas de ar, sendo carregadas por elas para a superfície do líquido, de onde são posteriormente escumadas.

No caso de efluentes kraft, as partículas coloidais são hidrófilas, portanto coagulantes e auxiliares de floculação devem ser adicionados para torná-las hidrófobas. Estas partículas, uma vez hidrófobas, podem ser induzidas a coalescer e a formar agregados de tamanhos e densidades apropriadas para a flotação.

5.2.8. Ultrafiltração

Ultrafiltração é uma técnica de separação de macromoléculas. O efluente, contendo as macromoléculas, é forçado a passar sob pressão através de uma membrana seletiva, que permite apenas a passagem de produtos com baixa massa molecular. A remoção da cor por ultrafiltração é função dos compostos separados, da intensidade da cor do efluente e do tipo de membrana utilizada^(7, 8). Membranas de acetato de celulose requerem um pré-tratamento do efluente (neutralização e redução de temperatura) ao passo que outras membranas poliméricas, recentemente desenvolvidas, dispensam este pré-tratamento e possuem vida média mais longa⁽⁴⁸⁾.

A ultrafiltração foi proposta como método de redução de cor de efluentes de fábricas de celulose, devido ao alto peso molecular dos corpos coloridos presentes⁽⁷⁾.

5.2.9. Osmose reversa (hiperfiltração)

Osmose é a passagem de um solvente de uma solução mais diluída para uma solução mais concentrada, através de uma membrana semi-permeável. A força que controla tal fluxo é denominada pressão osmótica e é proporcional à diferença de concentração entre as duas soluções. Se aplicarmos uma pressão maior e em sentido contrário à pressão osmótica, então o fluxo do solvente se dará em sentido oposto, isto é, da solução mais concentrada para a solução mais diluída. Chamamos a isto osmose reversa. A aplicação deste princípio, em efluentes industriais diluídos, tem recebido considerável atenção como um meio de concentrar materiais dissolvidos e ao mesmo tempo recuperar a água (7, 8, 49, 50).

No processo de osmose reversa, efluentes diluídos podem ser concentrados a níveis econômicos de recuperação ou descarte (3 a 10% de sólidos), produzindo ainda água satisfatoriamente purificada, incolor e reutilizável (49, 50, 51, 52).

No caso de efluentes de fábricas de celulose, o dispositivo de osmose reversa mais indicado é o módulo tubular (7, 53), sendo os fatores que controlam a velocidade de fluxo através da membrana os seguintes (50, 54): características do efluente, tipo de membrana usada e características operacionais do equipamento.

As membranas utilizadas na osmose reversa possuem poros menores do que aquelas utilizadas na ultrafiltração, portanto também removem materiais de baixa massa molecular, como por exemplo cloretos (7).

Entre as vantagens apontadas para o processo de osmose reversas encontram-se (49):

- baixo potencial de energia é requerido
- capacidade de processar tanto rejeitos orgânicos como inorgâ-

nicos

- . simplicidade construtiva
- . manutenção fácil
- . não necessita ser operado por pessoal técnico especializado

5.2.10. Bioquímico

Os microorganismos aeróbicos, normalmente encontrados nos sistemas de tratamento biológico, parecem ser incapazes de utilizarem, como alimento, os corpos coloridos presentes nos efluentes de fábrica de celulose e papel⁽⁵⁴⁾. Verificou-se, no entanto, que a espécie "Polyporos versicolor", adaptada previamente a lignina kraft, reduz significativamente a coloração escura do licor negro kraft diluído^(54, 55).

Por falta de estudos mais aprofundados, nada se pode deduzir quanto a viabilidade do emprego industrial de microorganismos para a redução da cor de efluentes e, tão pouco, saber se os organismos especializados para tal seriam bem sucedidos em popular lagoas ou outros sistemas de tratamento biológico, competindo assim com organismos já adaptados ao ambiente químico e climático⁽⁵⁴⁾.

Métodos de tratamento para redução de cor em efluentes

TREATAMENTO	EFLUENTE TRATADO	REDUÇÃO DA COR	REDUÇÃO DA DOO	REDUÇÃO DA DBO	REDUÇÃO DO CARGO ORGANICO TOTAL	REFERÊNCIA
CO-PRECIPITAÇÃO QUÍMICA	a) tratamento massivo com cal	94%	-	-	74%	7, 32
	b) tratamento com dosagem mínima de cal	86% 90%	- -	- 45%	57%	7, 29, 36 7, 30
ADSORÇÃO	a) carvão ativo após o tratamento com cal	99,5%	-	88,5%	-	32, 40
	b) carvão ativo após o tratamento com cal e o biológico	99,5%	-	97%	-	32, 40
	c) resina iônica	90%	83%	50%	-	44
COAGULAÇÃO ELETROLÍTICA	• branqueamento	90%	-	-	-	35, 37
OXIDAÇÃO POR AGENTES QUÍMICOS (ozônio)	• global	70 - 90%	20 - 50%	-	-	9
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA	• primeira extração al calina do processo de branqueamento	90%	50 - 60%	50 - 60%	-	46
	• global	quase total	50 - 80%	-	-	47
RADIAÇÃO	• global	90%	65%	45%	-	11
ULTRAFILTRAÇÃO	• primeira extração al calina do processo de branqueamento	70%	60%	-	-	48
OSMOSE REVERSA	vários pontos da fábrica	98 - 99%	85 - 99%	80 - 95%	-	47, 44, 50

DOO = demanda química do oxigênio

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Associação Nacional dos Fabricantes de Celulose e Papel, Relatório Estatístico, 1980
2. The Kraft Pulp Mill and Pollution in British Columbia - cópia xerox do original - s/referência. Biblioteca do Centro Técnico em Celulose e Papel do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
3. Libby, C.E. Pulp and Paper Science and Technology. New York, MacGraw Hill, 1962, Vol. I
4. Hermann, W. The Chemical Technology of Wood. New York, Academic Press, 1970
5. Rydholm, S.Q. Pulping processes. New York, Interscience, 1965
6. MacDonald, R.Y., ed. Pulp and Paper Manufacture. New York, Mac Graw Hill, 1969, v. 1 e v. 2
7. United States Environmental Protection Agency. Development Document for Advanced Notice. EPA 440/1-75 1047. Group I, Phase II, 1975
8. Environmental Protection Service of Canadá. Review of Colour Removal Technology in the Pulp and Paper Industry. EPS 3-W.P. - 75-5. Abril 1976
9. Nebel, C. et alii. Ozone decolorization of pulp and paper mill secondary effluents. Proc. Ind. Waste. Conf. Purdue Univ. 28: 948-965. Maio 1-3, 1973

10. Ganczarczyk, I. Fate of lignin in activated sludge treatment of kraft effluents. Proc. Ind. Waste Conf. Purdue Univ. 27: 257-269. Maio 2-4, 1972
11. Hays, E.R.; Muroe, V.G. Kraft effluent color removal by dispersed air flotation. Pulp and Paper Canada, vol. 75, nº 11 (61-64), Novembro 1974
12. Meshitsuka, G.; Nakano, J. Effect of metal ion on color of lignosulfonate and thiolignin. TAPPI, vol. 56, nº 7 (105-108). Julho, 1973
13. Sprnill, E.K. Color removal from paper mill waste. Proc. Ind. Waste Conf. 25: 761-5, Maio 1970
14. Howard, T. et alii. Effluent color and algal impact. Pulp and Paper Canada, vol. 80, nº 8 (100-104). Setembro 1979
15. Anderson, L.G., et alii. A new color removal process: a field report. TAPPI, vol. 57, nº 4 (102-105), Abril 1974
16. Gellman I., Berger, H.F. Current status of the effluent decolorization problem. TAPPI, vol. 57, nº 9 (69-73), Setembro 1974
17. Foeckel, C.E.B., et alii. Branqueamento em multi-mini-estágios. ABCP - XII Congresso Anual, 1979
18. Vidal, T.; Pastor C.J.F. Estude analytique des eaux Résidueres. Revue A.T.I.P., vol 32, nº 4, Abril 1978
19. Stonis A. Branqueamento compacto (DCH). ABCP - XII Congresso Anual, 1979
20. Lone, K.E. Pulp and Paper, vol. 47, nº 8, 1973.

21. Nicholls, G.A. Kraft multistage bleach plant effluents. TAPPI, vol. 56, nº 8, Abril 1973
22. Anderson, K.A. The non-polluting bleach plant. TAPPI, vol.60, nº 3, Março 1977
23. Smith, S.E.; Christman, R.F. Coagulation of pulping wastes for the removal of color. J. Water Pollution Control Fed. 41, n) 2 (222-32). Fevereiro 1969
24. Tejera, N.E. et alii. Removal of colour and organic matter from kraft mill caustic extraction waste by coagulation. TAPPI, vol. 53, nº 10 (1931-34). Outubro 1970
25. Kisla, T.C.; Mackelvey, R.D. Color removal from softwood kraft pulp bleach plant effluent by polyaminas. Environmental Science and Technology, vol 12, nº 2 (207-211). Fevereiro 1978
26. Dugal, H.S. et alii. Color removal in a ferric chlorideline system. TAPPI, vol. 59, nº 9 (71-74). Setembro 1976
27. Olthof, M.G.; Eckendelder, Jr. W.W. Color removal from pulp and paper wastewaters by coagulation. Water Res. 9, nº 10 (853-856). Outubro 1975
28. Clarke, J.; Davis, M.W.Jr. Color removal from kraft mill bleachery waste of the chlorination stage. TAPPI, vol. 52 nº 10, (1923-1927). Outubro 1969
29. Technological trends in mill effluent color reduction, dewatered sludge disposal and kraft mill atmospheric emission control. NCASI. Technical Bulletin, nº 228, Junho 23, 1969

30. Sitting, M. Pulp and paper manufacture - energy conservation and pollution prevention. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1977
31. Wright, R.S.; Oswald, J.L.; Land, Jr. J.G. Color removal from kraft pulp mill effluent by massive lime treatment. TAPPI, vol. 57, nº 3 (126-130). Março 1964
32. Smith, D.R.; Berger, H.F. Waste water renovation. TAPPI, vol. 51, nº 10 (37A-39A). Outubro 1968
33. Bennett, D.J.; et alii. The mechanism of color removal in the treatment of spent bleaching liquor with lime. TAPPI, vol. 54, nº 12 (2019-2026). Dezembro 1971
34. Nayak, K.V. et alii. How to reduce bleachery effluent color. Pulp and Paper Canadá, vol. 76, nº 4 (44-49). Abril 1975
35. Gould, M. Color removal from kraft mill effluent by and improved lime process. TAPPI, vol. 56, nº 3, Março 1973
36. Davis, C.L.Jr. Terciary treatment of kraft mill effluent including chemical coagulation for color removal. TAPPI, vol. 56, nº 3, Março 1973
37. Campbell, H.J., et alii. Eletrically induced coagulation of lignin from kraft mill wastewaters. Proc. Ind. Waste Conf. 25 (203-213). Maio 1970
38. Herer, D.O.; Woodard, F. Eletrolytic coagulation of lignin from kraft mill bleach plant wastewaters. TAPPI, vol. 59, nº 1 (134-136). Janeiro 1976
39. MacDonald, D.G.; Nguyen, T.G. Activated carbon from bark for effluent treatment. Pulp and Paper Magazine of Canada, vol. 75, nº 5 (97-101). Maio 1974

40. MacGlasson, W.G., et alii. Potencial uses of activated carbon for wastewater renovation. TAPPI, vol. 49, nº 2 (521-526). Dezembro 1966
41. Samuelson, O.; Wennergren, B. Purification of bleach plant effluent by adsorption on crosslinked polymers. Svensk Papperstidning, nº 15 (477-479), 1977
42. Rock, S.L.; Brumer, A.; Kennedy, D.C. Decolorization of kraft mill effluents with polymeric adsorbents. TAPPI, vol. 57, nº 9 (87-92). Setembro 1974
43. s/autor. Decoloration des effluents de papeteries par utilisation des polymeres synthetiques adsorbants. La Pappeterie, nº 12 (1217-1220), 1970
44. Anderson, L.G., et alii. A new color removal process: a field report. TAPPI, vol. 57, nº 4 (102-105). Abril 1974
45. Oehr, K. Eletrochemical decolorization of kraft mill effluents. Journal W.P.C.F. (286-289). Fevereiro 1978
46. Gupta, S. A novel eletrochemical process for effluent treatment in kraft mill effluent. Pulp and Paper Canada, vol. 80, nº 4. Abril 1979
47. Lenz, B.L.; et alii. The effect of gama radiation on kraft and neutral sulphite pulp and paper mill aqueous effluents. Pulp and Paper Magazine of Canadá, vol. 72, nº 2 (75-80). Fevereiro 1971
48. Muratore, E.; et alii. Color removal from kraft effluent by ultrafiltration with new polymeric membranes. Svensk Papperstidning, nº 16 (573-576), 1975

49. Beder, H.; Gillespie, J.W. Removal of solutes from mill effluents by reverse osmose. TAPPI, vol 53, n° 5 (883-887) Maio 1970
50. Wiley, A.J.; et alii. Application of reverse osmosis to processing of spent liquor from the pulp and paper industry. TAPPI, vol. 50, n° 9 (455-460). Setembro 1967
51. Wiley, A.J.; et alii. Reverse osmosis concentration of spent liquor solids in press liquors from high-density pulps. TAPPI, vol. 55, n° 12 (1671-1675)
52. Bansal, I.; Wileu, A.J. Membrane processes for fractionation and concentration of spent sulfite liquors. TAPPI, vol.58 n° 1 (125-130). Janeiro 1975
53. Ammerlaan, A.C.F.; et alii. Membrane processing of dilute pulping wastes by reverse osmosis. TAPPI, vol. 52, n° 1 (118-122). Janeiro 1969
54. Davis, L.; Blair, J.E.; Randall, C.W. Development of color removal potential in organisms treating pulp and paper wastewater. J. Water Pollution Control Fed. 50, n° 2 (382-386). Fevereiro 1978
55. Marton, J.; Stern, A.M.; Marton T. Decolorization fo kraft liquor with polyporus versicolor, a white rot fungus. TAPPI, vol. 52, n° 10 (1975-1981). Outubro 1969

C A P Í T U L O V I

A FÁBRICA ESCOLHIDA COMO MODELO DE ESTUDO

A fábrica escolhida como modelo de estudo produzia, por dia, 430 toneladas de pasta celulósica branqueada, usando como matéria prima o eucalipto e como processo de polpação o sulfato. A figura VI.1 mostra o diagrama de blocos desta fábrica.

Durante o período de desenvolvimento deste estudo (Jan. 1980 a Ago. 1981) a fábrica empregou na operação de branqueamento duas sequências distintas:

- . CE_HHD - cloração, extração alcalina com hipoclorito, hipocloração e dióxido-cloração
- . CH_IH_{II}^D - cloração, hipocloração com soda, hipocloração e dióxido-cloração

A tabela VI.1 mostra as variáveis da operação de polpação, a tabela VI.2 as da de branqueamento e a tabela VI.3 as características da pasta celulósica fabricada.

TABELA VI.1

Condições da polpação

Licor de cozimento

- . álcali ativo 115 g/L
- . sulfidez 25 - 30%

Polpação

- . temperatura de digestão 178°C
- . tempo de digestão 120 min
 - . tempo de aquecimento 60 min
 - . tempo à 178°C 60 min
- . razão entre álcali ativo e madeira . 19%
- . espécie de madeira Eucalyptus urofilla, grandis e saligna

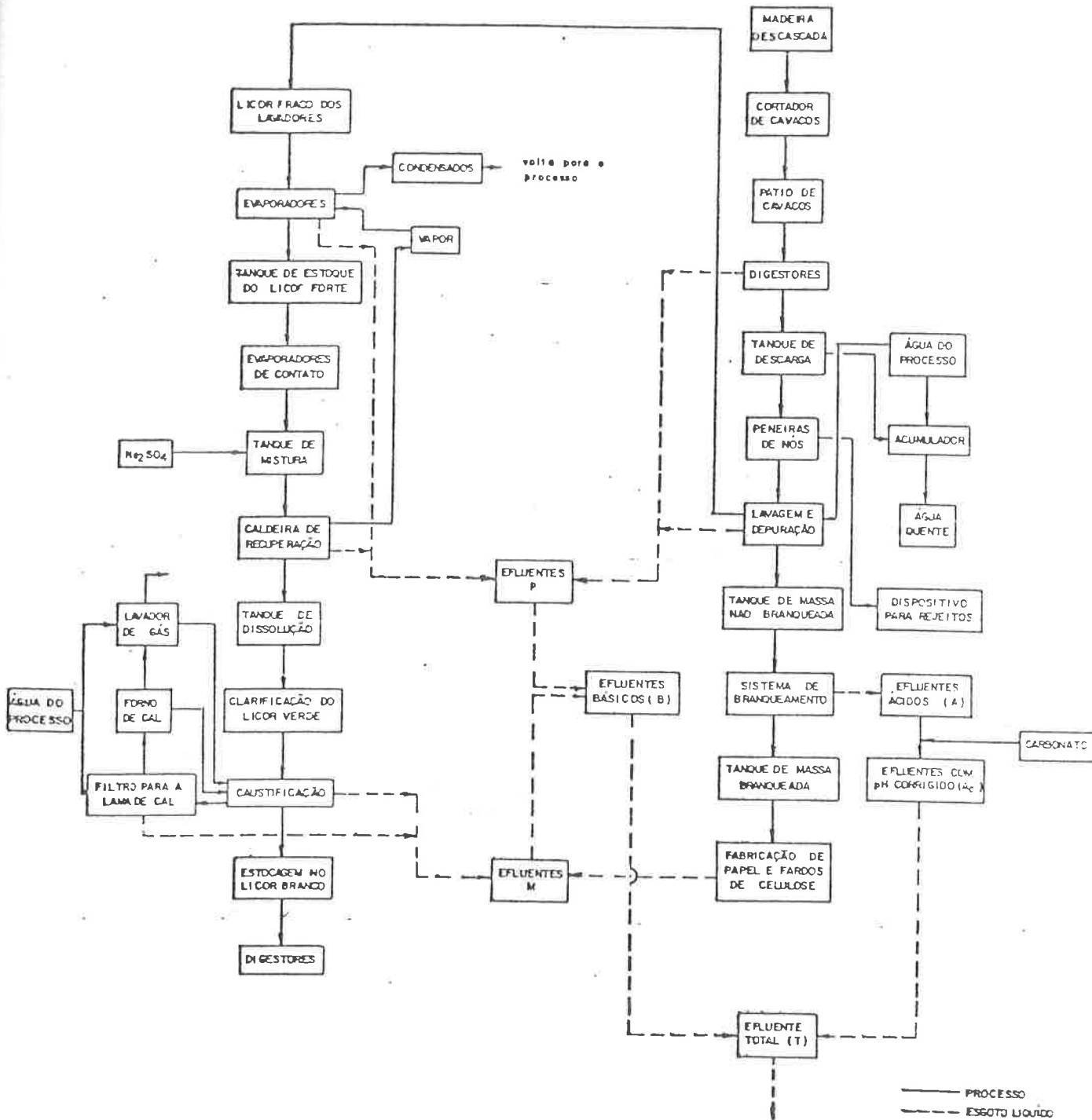


FIGURA VI.1 - Diagrama de blocos da fabricação de pasta celulósica branqueada para a fábrica escolhida como modelo de estudo

TABELA VI.2

Condições do branqueamento

Condições Etapas da seqüência CE _H HD	REAGENTES APLICADOS	CONSISTÊNCIA	TEMPERATURA DE DIGESTÃO	TEMPO DE DIGESTÃO	F
C (Cloração)	Cloro (60kg de Cl ₂ /ton de pasta seca)	3%	40°C	20 min	2,
E _H (extração c/ hipoclorito)	Hidróxido de sódio (12kg de NaOH/ton de pasta seca) Hipoclorito de cálcio (5kg em Cl ₂ /ton de pasta seca)	13%	65°C	20 min	7,
H (hipocloração)	Hipoclorito de cálcio (13kg em Cl ₂ /ton de pasta seca) Hidróxido de sódio (4kg de NaOH/ton de pasta seca)	10%	45°C	40 min	7,
D (dióxido-cloração)	Dióxido de cloro (9kg de Cl ₂ /ton de pasta seca) Hidróxido de sódio (2,5kg de NaOH/ton de pasta seca)	10%	75°C	150 min	3
Condições Etapas da seqüência CH _I H _{II} D					
C (cloração)	Cloro (60kg de Cl ₂ /ton de pasta seca)	3%	40°C	20 min	2
H _I (hipocloração I)	Hipoclorito de cálcio (12kg em Cl ₂ /ton de pasta seca) Hidróxido de sódio (12kg de NaOH/ton de pasta seca)	13%	60°C	20 min	7
H _{II} (hipocloração II)	Hipoclorito de cálcio (5kg em Cl ₂ /ton de pasta seca) Hidróxido de sódio (4kg de NaOH/ton de pasta seca)	10%	45°C	40 min	7
D (dióxido-cloração)	Dióxido de cloro (9kg em Cl ₂ /ton de pasta seca) Hidróxido de sódio (2,5kg de NaOH/ton de pasta seca)	10%	75°C	150 min	3

TABELA VI.3

Características da pasta celulósica (valores médio)

Pasta celulósica não branqueada (após a polpação)

. número de permanganato ^(a)	14,5
. viscosidade ^(b)	90 cp

Pasta celulósica branqueada

Sequência de branqueamento	CE _H HD
. alvura ^(b)	86 GE
. viscosidade ^(b)	29 cp
Sequência de branqueamento	CH _I H _{II} D
. alvura ^(c)	86 GE
. viscosidade ^(b)	29 cp

(a) o número de permanganato consiste no número de mL de solução de permanganato de potássio, de concentração 0,1N, consumido por um grama de pasta celulósica absolutamente seca. Este consumo, sob condições padronizadas, fornece uma idéia do teor de lignina presente na pasta, e, conseqüentemente, do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária em um processo de branqueamento

(b) determinada a partir da solução de celulose em cupraetileno-diamina. A viscosidade é uma propriedade que está relacionada com o tamanho e configuração das moléculas, consistindo, assim, de uma maneira sensível de detectar degradação da celulose

(c) é determinada em um fotometro de filtro, a partir da refletância de uma folha formada com a celulose em estudo.

Os efluentes líquidos da fábrica modelo são divididos em duas linhas: ácida e básica. A linha ácida é a mistura dos efluentes das etapas de branqueamento e a linha básica dos efluentes da máquina de papel e de fardos de celulose, da polpação, e do processo de recuperação do licor negro (evaporadores, caldeira de recuperação e caustificadores).

O efluente ácido é misturado ao efluente básico, formando o efluente total da fábrica. Antes da mistura o pH do efluente ácido é corrigido para ao redor da neutralidade, pela adição de carbonato. A figura VI.2 e VI.3 mostra o esquema de formação dos efluentes ácido, básico e total para as duas sequências de branqueamento, respectivamente $CE_{H,HD}$ e $CH_{I,II,D}$. Nestas figuras também está explicitado a média da vazão diária dos vários efluentes. As letras atribuídas aos efluentes serão utilizadas para sua identificação no decorrer deste trabalho.

A tabela VI.4 contém, para as duas sequências de branqueamento, as características do efluente total. Os valores presentes nesta tabela são médias fornecidas pela própria fábrica.

TABELA VI.4

Característica do Efluente Total da Fábrica Modelo

Sequência de Branqueamento	Demanda Química do oxigênio (DQO)	Demanda Bioquímica do oxigênio (DBO_5)	Sólidos suspensos (S.S.)	Sólidos sedimentáveis
$CE_{H,HD}$	1.304 ppm	335 ppm	-	-
$CH_{I,II,D}$	1.061 ppm	415 ppm	1,6 g/L	21,5 mL/h/L

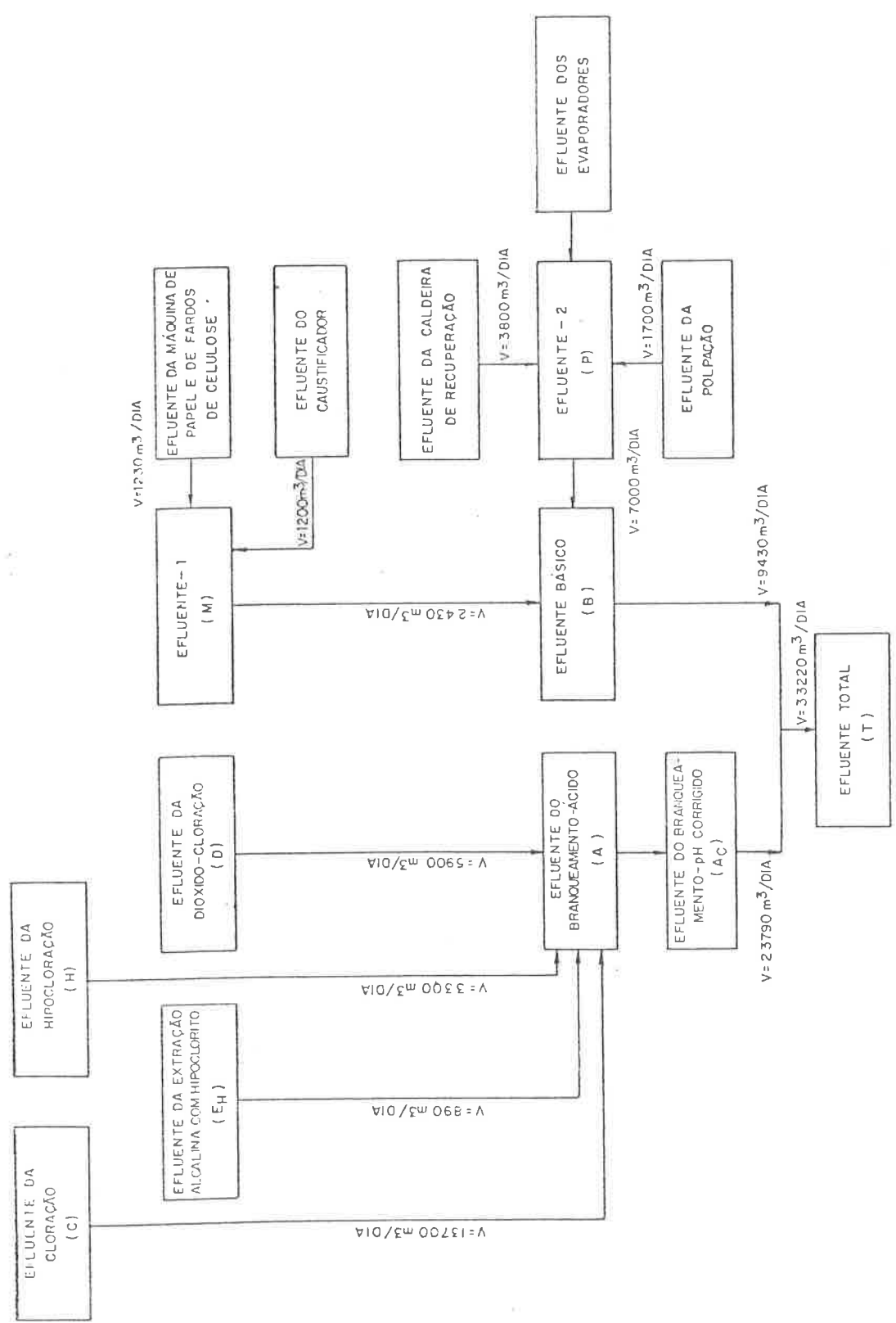


FIGURA VI.2 - Efluentes da fábrica modelo - branqueamento CE_HHD

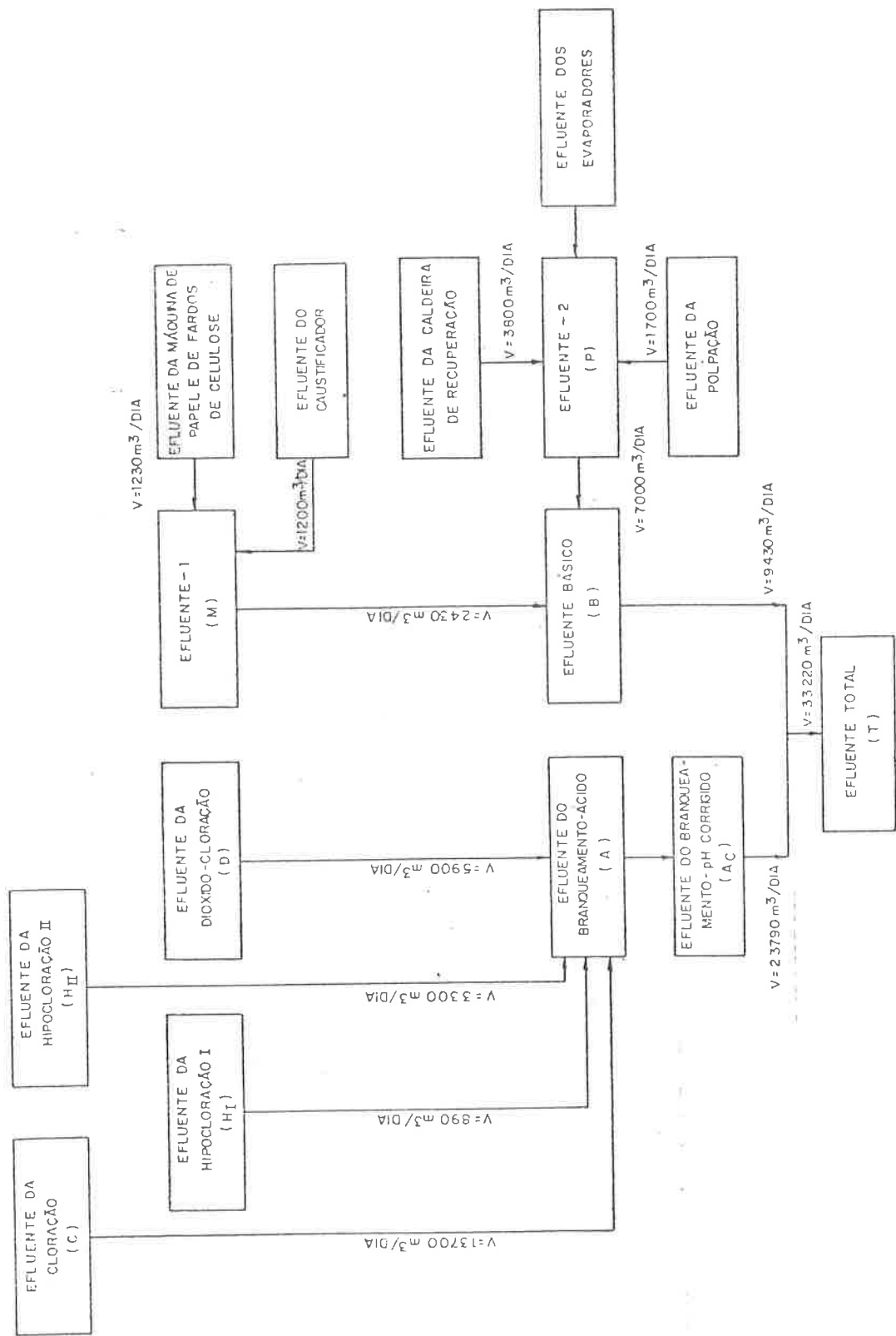


FIGURA VI.3 - Efluentes da fábrica modelo - branqueamento CH_2Cl_2

C A P Í T U L O V I I

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

1. SISTEMÁTICA DE ESTUDO

O estudo em questão consistiu basicamente de duas partes:

- caracterização geral dos efluentes da fábrica modelo
- caracterização dos efluentes mais coloridos da fábrica modelo.

Na caracterização geral dos efluentes o objetivo maior foi o de confirmar dados de literatura e inferições teóricas sobre quais seriam, no que se refere a cor, os focos principais de poluição. Paralelamente a esta caracterização, foram realizados, com os efluentes copletados, outros estudos, alguns dos quais estão mencionados no anexo I, devido a seus resultados interessantes, merecendo assim um registro e talvez no futuro uma atenção maior, não dispensada no momento por truncar os propósitos deste trabalho.

Na caracterização dos efluentes mais coloridos o objetivo foi o de conhecer melhor sua microestrutura, através de um estudo mais rigoroso.

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DOS EFLUENTES DA FÁBRICA MODELO

2.1. METODOLOGIA

A fábrica modelo possui três linhas de efluente (vide capítulo VI): principal, básica e ácida. Por sua vez, cada linha possui uma composição de efluentes, como pode ser observado na tabela VII.1.

TABELA VII.1

Linhas de efluente da fábrica modelo (*)

LINHA DE EFLUENTE	COMPOSIÇÃO DA LINHA	SIGLA
PRINCIPAL	efluente básico	B
	efluente ácido	A
	efluente ácido com pH corrigido	A _c
	efluente total	T
BÁSICA	efluente P	P
	efluente M	M
	efluente básico	B
ÁCIDA	Branqueamento CE ₄ HD (**)	
	efluente da cloração	C
	efluente da extração alcalina com hipoclorito	E _H
	efluente da hipocloração	H
	efluente da dióxido-cloração	D
	efluente ácido	A
	Branqueamento CH _I H _{II} D (***)	
	efluente da cloração	C
	efluente da hipocloração I	H _I
	efluente da hipocloração II	H _{II}
	efluente da dióxido-cloração	D
	efluente ácido	A

(*) Para melhor visualizar as linhas de efluente da fábrica, vi de capítulo VI, figuras VI.1, VI.2 e VI.3

(**) Branqueamento empregado até novembro de 1980

(***) Branqueamento usado desde novembro de 1980

Para a caracterização geral, os efluentes de cada linha foram submetidos às seguintes determinações, cujos procedimentos estão descritos no anexo II:

- . pH
- . sólidos totais (S.T.)
- . sólidos suspensos (S.S.)
- . demanda química do oxigênio (D.Q.O.)
- . cor
- . espectro na região do visível.

Os quatro primeiros ensaios foram escolhidos por serem parâmetros usuais para efluentes líquidos e os dois últimos por estarem relacionados com o tema em estudo. Nos efluentes da linha ácida, por motivos que serão esclarecidos no item 2.4.2, também foi verificada a variação da absorbância (em 465 nm) com o pH.

Para a realização desta etapa foram coletadas amostras simples, que são aquelas recolhidas cada qual em um tempo e local particular, representando a composição da fonte de origem neste tempo e local. Este tipo de amostragem deveu-se aos seguintes fatores:

- . a fábrica operando com a mesma matéria prima e nas mesmas condições devia fornecer efluentes que possuíssem, dentro de certos limites, composição relativamente constante no tempo
- . os efluentes podiam ser coletados em pontos onde se encontravam suficientemente miscigenados, para representar sua composição global
- . para o objetivo visado — verificação das tendências e não dos valores absolutos — amostras simples coletadas em dias de funcionamento normal da fábrica e aleatoriamente no tempo satisfaziam
- . a fábrica situava-se a aproximadamente 100 km do local de ex

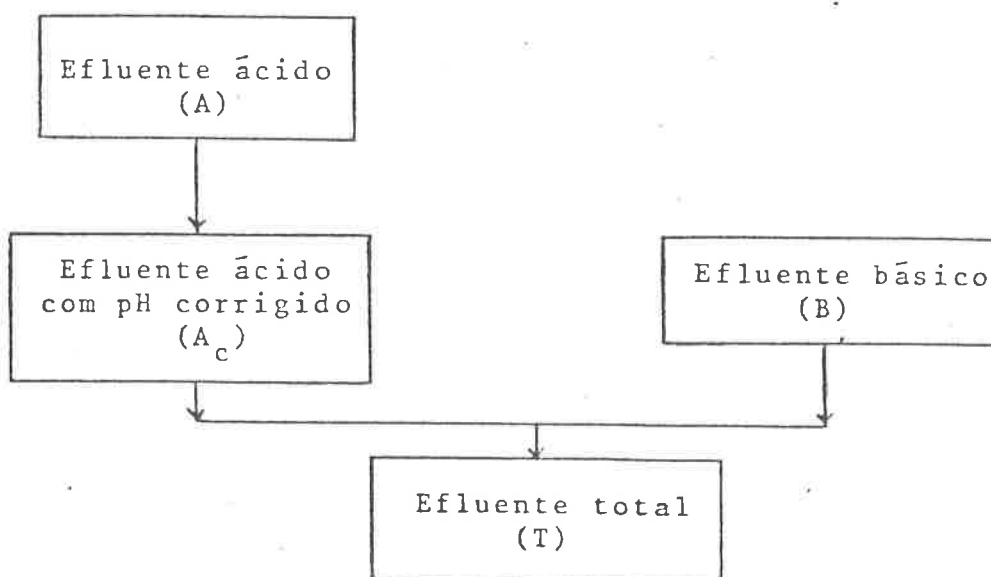
cução das análises, dificultando assim o uso de outro tipo de amostragem.

Devido as análises exigirem execução em um curto espaço de tempo, foi impossível amostrar e analisar concomitantemente todos os efluentes da fábrica, restringindo-se então estas operações, cada vez aos efluentes de uma linha. Por outro lado, tomou-se o cuidado de fazer a coleta, apenas nos dias em que a fábrica apresentava condições de funcionamento consideradas normais, segundo seus próprios parâmetros (vide capítulo VI, tabelas VI.1 e VI.3).

Os dados que serão apresentados nesta etapa não podem ser tomados como valores absolutos, uma vez que referem-se a análises efetuadas em apenas uma amostra simples, coletada em dia de funcionamento normal da fábrica. Porém, as tendências que eles encerram estão confirmadas não só por dados de literatura, mas também por outros resultados experimentais, obtidos do mesmo modo no desenvolvimento desta caracterização geral.

2.2. LINHA PRINCIPAL

2.2.1. Esquema de formação da linha principal



2.2.2. Resultados da caracterização dos efluentes da linha principal

A tabela VII.2 encerra os resultados obtidos para as determinações efetuadas nos efluentes componentes da linha principal e a figura VII.1 os espectros de absorção desses efluentes na região do visível.

TABELA VII.2

Caracterização dos efluentes da linha principal

Efluente	Vazão (m ³ /dia)	pH	ST (g / L)	S.S. (g / L)	D.Q.O. (mg / L)	Cor (Unidades de cor)
B	3.430	10,80	0,9	0,12	616	194
A	23.790	1,85	2,9	0,04	874	1.290
A _c	23.790	6,10	5,8	2,1	2.196	1.690
T	33.220	6,40	2,7	0,23	1.804	1.270

Dia da coleta: 16/04/80

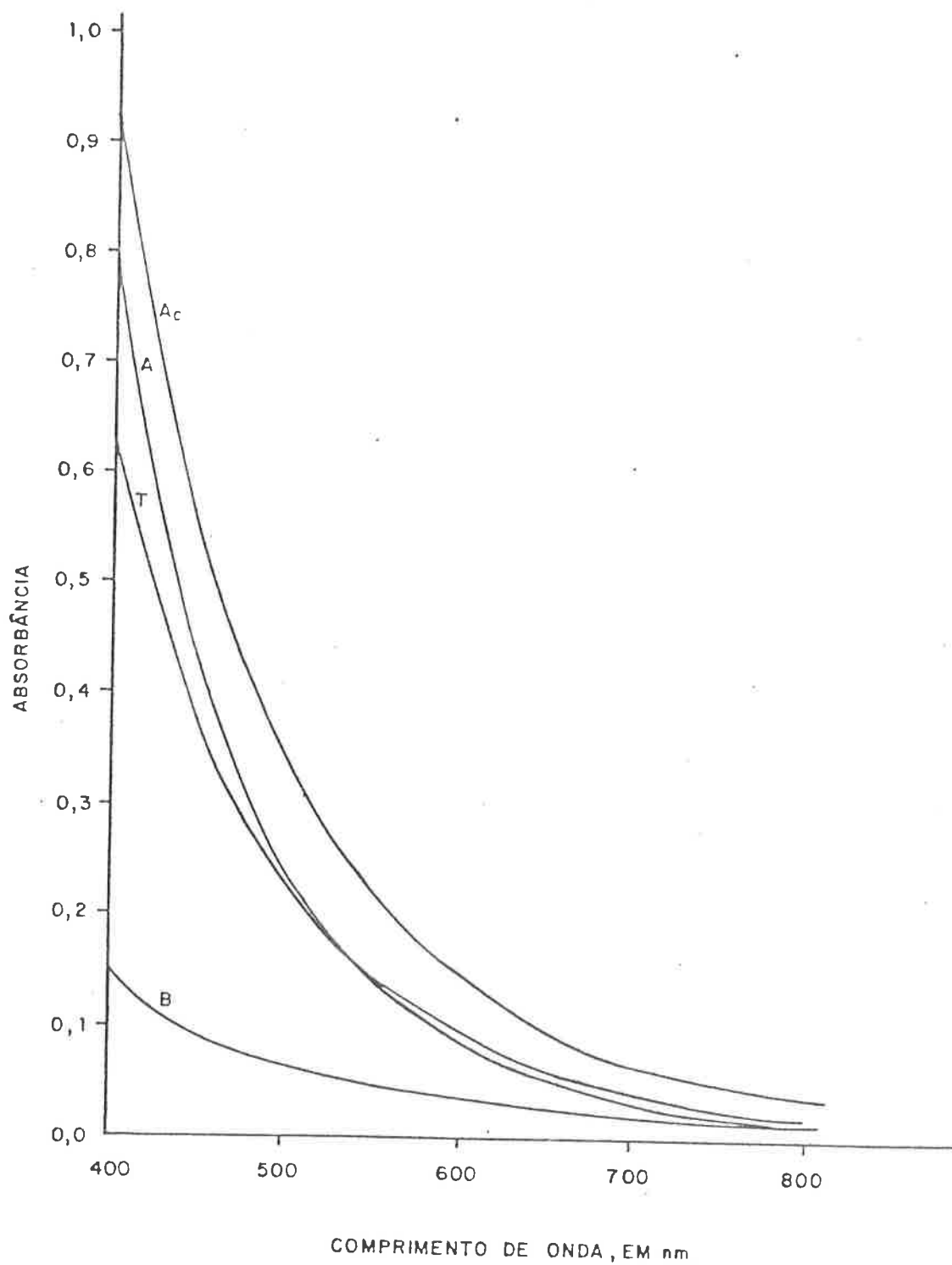


FIGURA VII.2 - Espectros dos efluentes da linha principal
Data da coleta: 16/04/80. Características
dos efluentes: vide tabela VII.2. Procedi-
mento: vide anexo II.

2.2.3. Comentários

Observando os valores da tabela VII.2, verificamos que o efluente proveniente da linha ácida é o que mais contribui em termos de poluição, tendo além de uma vazão bem maior que a do efluente da linha básica, valores também maiores para os parâmetros analisados. Este fato era esperado devido a procedência dos efluentes que compõem as duas linhas.

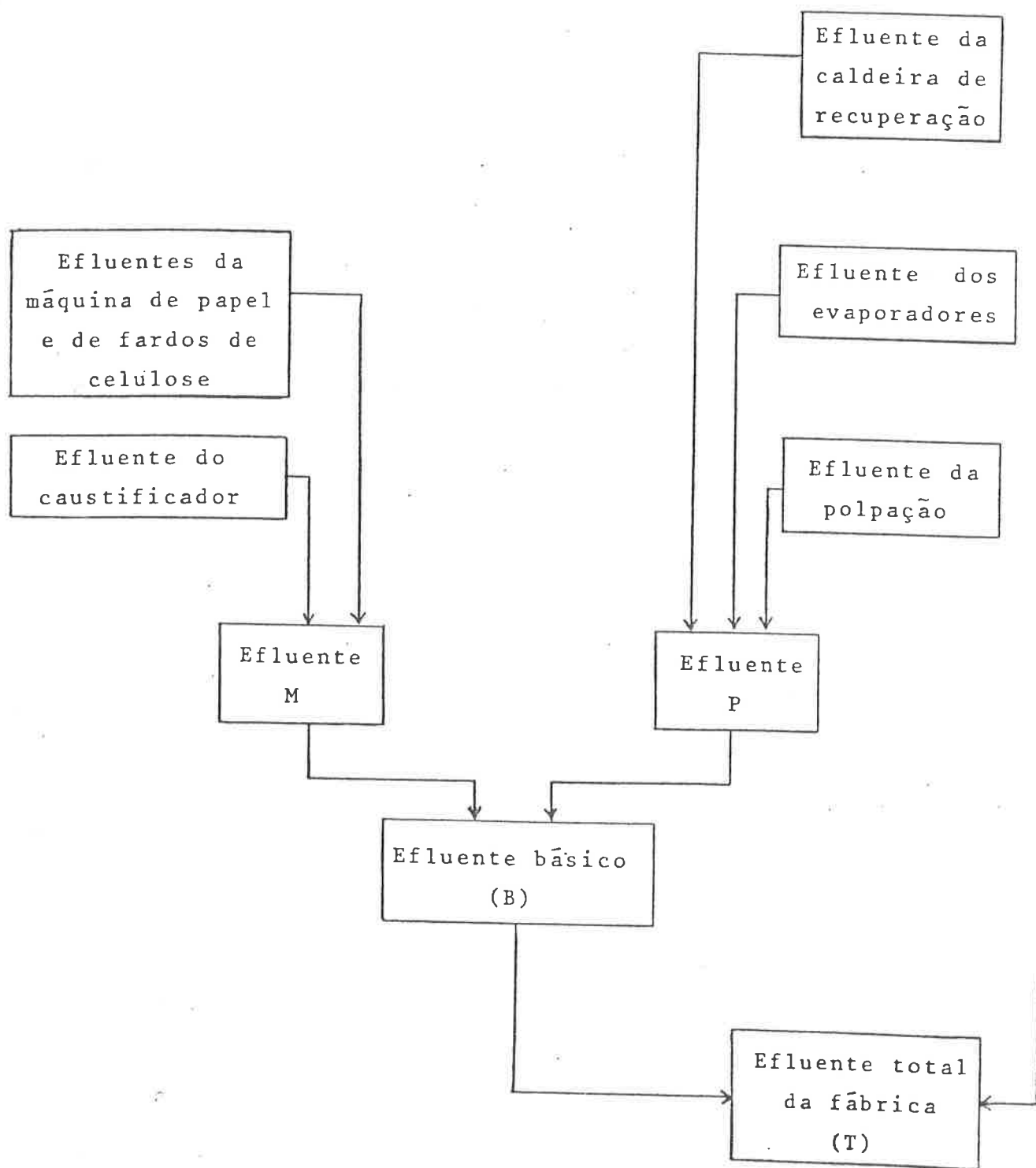
A elevação do pH do efluente ácido (A) para ao redor da neutralidade, resultando no efluente ácido corrigido (A_c), provoca mudanças na sua constituição:

- . aumento dos sólidos totais, provavelmente ocasionado ou pelo excesso de carbonato de cálcio adicionado para esta correção, ou pela formação de novas substâncias químicas com o cálcio, ou ainda pelos dois motivos
- . aumento dos sólidos suspensos, provavelmente devido a precipitação de sólidos orgânicos
- . aumento da demanda química do oxigênio, provavelmente devido a formação de grupos que reduzem o dicromato (reagente empregado para a determinação deste parâmetro) e/ou a presença de impurezas no carbonato de cálcio
- . aumento da coloração, provavelmente devido a formação de novos grupos cromóforos.

A figura VII.1 permite observar que os efluentes examinados apresentam a mesma curva espectral na região do visível, ou seja, decrescente a medida que se aumenta o comprimento de onda. A lignina também possui este tipo de espectro⁽¹⁾.

2.3. LINHA BÁSICA

2.3.1. Esquema da formação da linha básica



2.3.2. Resultados da caracterização da linha básica

A tabela VII.3 encerra os resultados obtidos para as determinações efetuadas nos efluentes componentes da linha básica e a figura VII.2 os seus espectros na região do visível.

TABELA VII.3

Caracterização dos efluentes da linha básica

Efluente	Vazão (m ³ /dia)	pH	ST (g / L)	S.S. (g / L)	D.Q.Q. (mg / L)	Cor (Unidades de cor)
M	2.430	10,95	1,7	0,68	377	23
P	7.000	8,20	0,2	0,01	138	323
B	9.430	10,80	0,9	0,12	616	194
T	33.220	6,40	2,7	0,23	1.804	1.270

Dia da coleta: 16/04/80

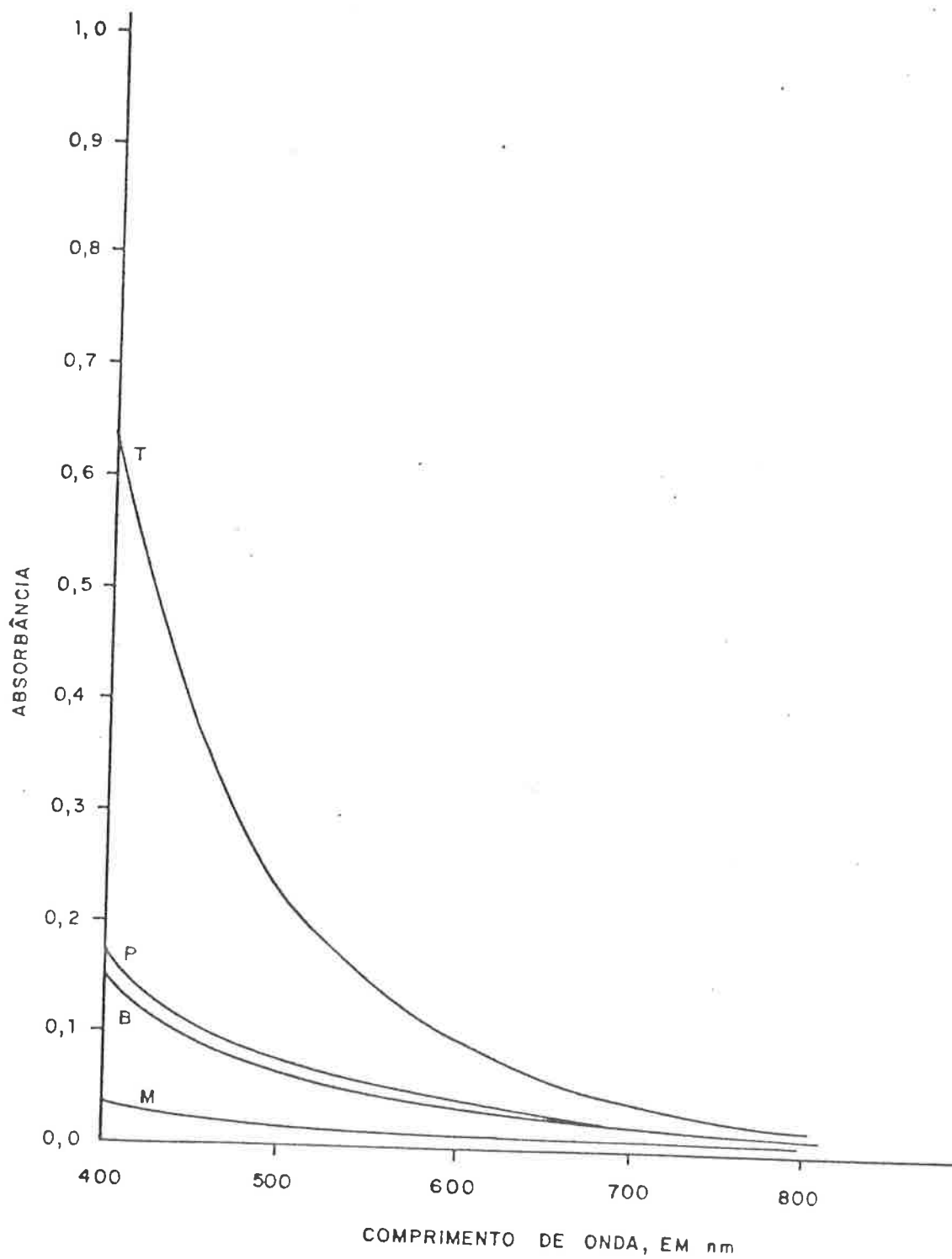


FIGURA VII.2 - Espectros dos efluentes da linha básica
Dia da coleta: 16/04/80. Características dos
efluentes: vide tabela VII.2. Procedimento :
vide anexo II

2.3.3. Comentários

Observando a tabela VII.3 notamos que o efluente P é o que basicamente atribui cor ao efluente básico (B), devido a lignina presente no efluente da polpação.

Por outro lado, no estudo em questão, é o efluente M o maior contribuinte para: a) a demanda química do oxigênio, b) os sólidos totais, c) os sólidos suspensos. No caso "a" isto se deve, provavelmente, a substâncias orgânicas empregadas na fabricação do papel e, talvez, a impurezas presentes no óxido de cálcio, usado na etapa de caustificação (vide capítulo V, pag. 55). Os casos "b" e "c" podem ter explicação na maior presença de fibras nos efluentes da máquina de papel e de fardos de celulose.

Pela figura VII.2 observamos que os efluentes da linha básica possuem curvas espectrais semelhantes, na região do visível, ou seja, descendente à medida que se aumenta o comprimento de onda.

2.4. LINHA ÁCIDA

2.4.1. Esquema da formação da linha ácida

A linha ácida é formada pelos efluentes dos diversos estágios do branqueamento da pasta celulósica. Durante o período deste estudo a fábrica modelo empregou duas sequências distintas de branqueamento, esquematizadas nas figuras VII.3 e VII.4 respectivamente.

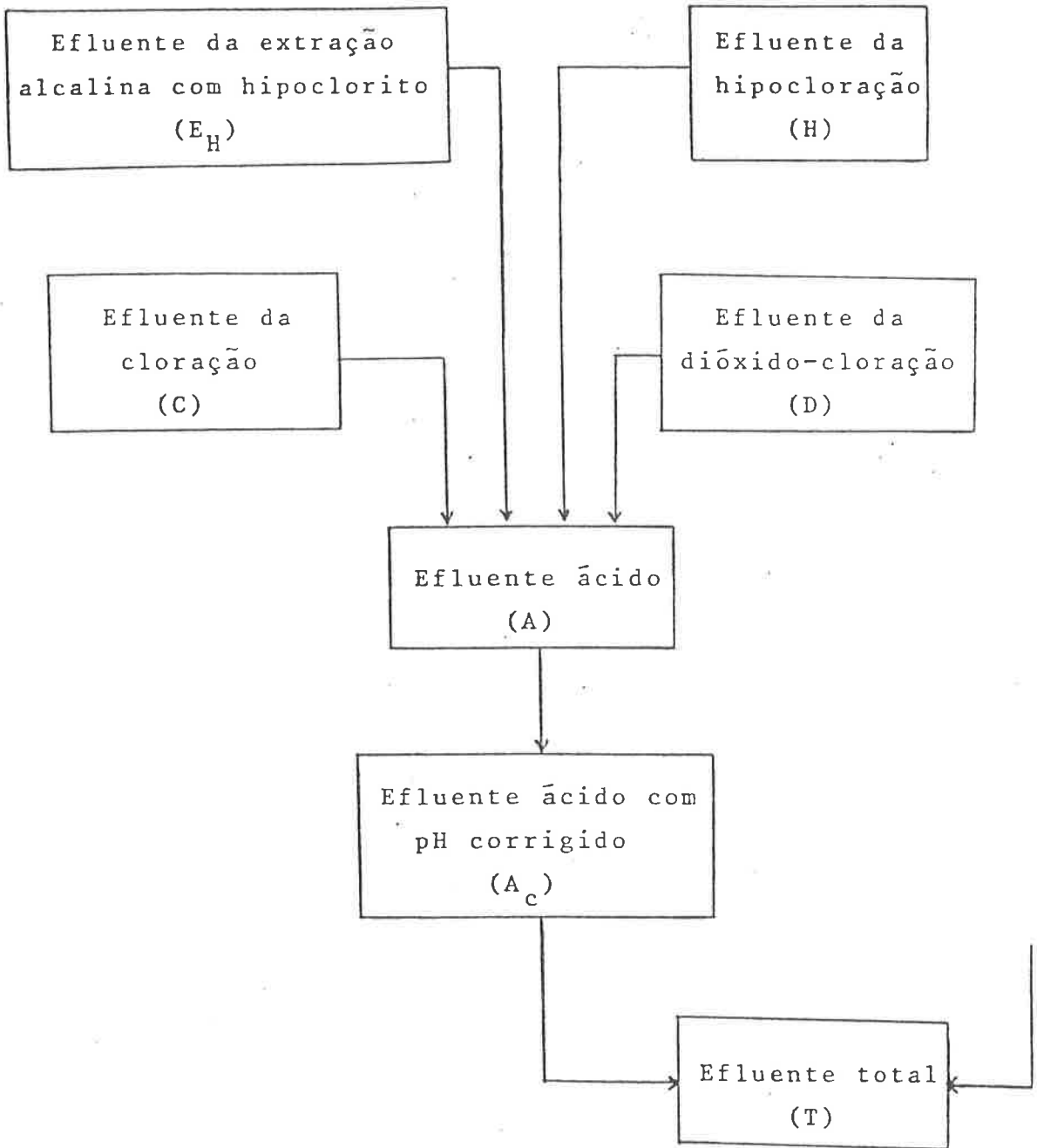


FIGURA VII.3 - Esquema da formação da linha ácida para a seqüência de branqueamento $CE_H HD$, empregada até novembro de 1980

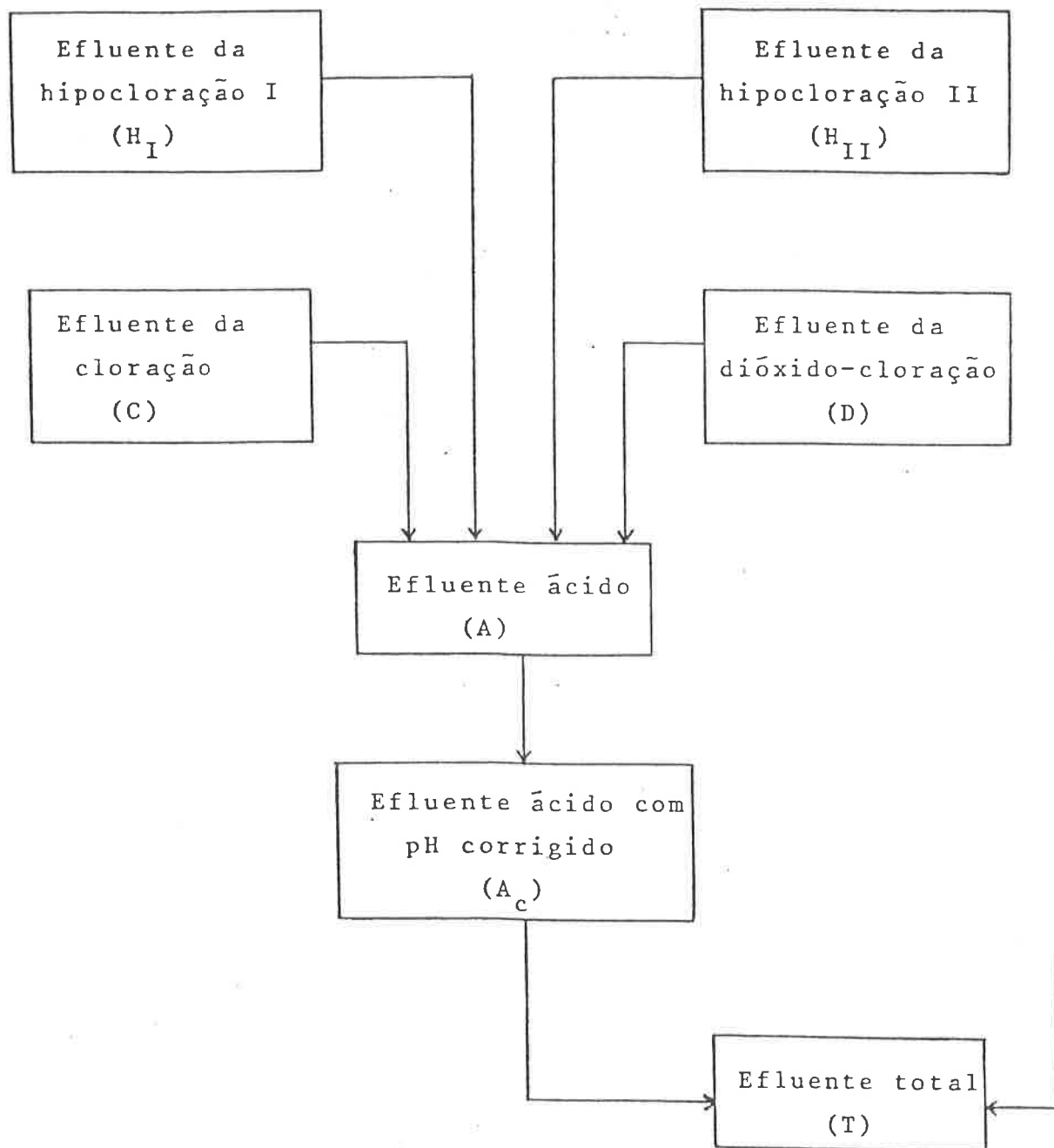


FIGURA VII.4 - Esquema da formação da linha ácida para a sequência de branqueamento $CH_I H_{II} D$, empregada a partir de novembro de 1980

2.4.2. Resultados e caracterização da linha ácida

As tabelas VII.4 e VII.5 encerram os resultados obtidos para as determinações efetuadas nos efluentes da linha ácida, com sequência de branqueamento $CE_H HD$ e com sequência $CH_I H_{II} D$.

As figuras VII.5 e VII.6 mostram os espectros dos efluentes da linha ácida na região do visível, considerando, respectivamente, as sequências de branqueamento $CE_H HD$ e $CH_I H_{II} D$.

As figuras VII.7 e VII.8 permitem verificar a influência do pH nas absorvâncias dos efluentes da linha ácida, considerando, respectivamente as duas sequências de branqueamento. Este ensaio foi executado apenas nos efluentes da linha ácida por serem eles os que mais contribuem para a cor. A absorvância dos efluentes foi medida em um comprimento de onda de 465 nm, comprimento este recomendado pela NCASI⁽²⁾ para medição da coloração de efluentes.

TABELA VII.4

Caracterização dos efluentes da linha ácida, para a sequência de branqueamento $CE_H HD$

Efluente	Vazão (m ³ /dia)	pH	S.T. (g / L)	S.S. (g / L)	D.Q.O. (mg / L)	Cor (Unidades de cor)
C	13.700	1,60	2,1	0,08	1.341	2.510
E_H	890	7,25	4,7	0,14	1.743	10.500
H	3.300	6,20	8,3	0,05	1.181	380
D	5.900	9,20	4,8	0,09	534	255
A	23.790	1,80	3,7	0,08	1.131	2.416

Dia da coleta: 29/04/80

TABELA VII.5

Caracterização dos efluentes da linha ácida, para a sequência de branqueamento $CH_I H_{II} D$

Efluente	Vazão (m ³ /dia)	pH	ST (g / L)	S.S (g / L)	D.Q.O. (mg / L)	Cor (Unidades de cor)
C	13.700	1,70	1,6	0,02	1.738	1.000
H _I	890	7,05	4,8	0,08	1.907	1.670
H _{II}	3.300	6,60	5,3	0,06	2.560	232
D	5.900	9,30	4,3	0,09	1.046	145
A	23.700	2,05	2,7	0,04	1.615	920

Dia da coleta: 16/03/81

2.4.3. Comentários

As tabelas VII.4 e VII.5 permitem concluir que na linha ácida, para ambas as sequências de branqueamento, os grandes contribuintes para a coloração são os efluentes do primeiro e segundo estágios, C-E_H e C-H_I respectivamente. Isto se deve a remoção da lignina ser maior nestes estágios. No caso dos outros estágios, a coloração é baixa devido principalmente a pequena quantidade de lignina renascente na pasta. Ainda, deve ser lembrado, que a ação principal do dióxido de cloro é a de oxidar os grupos cromóforos das substâncias que atribuem cor a pasta, porém sem solubilizá-las.

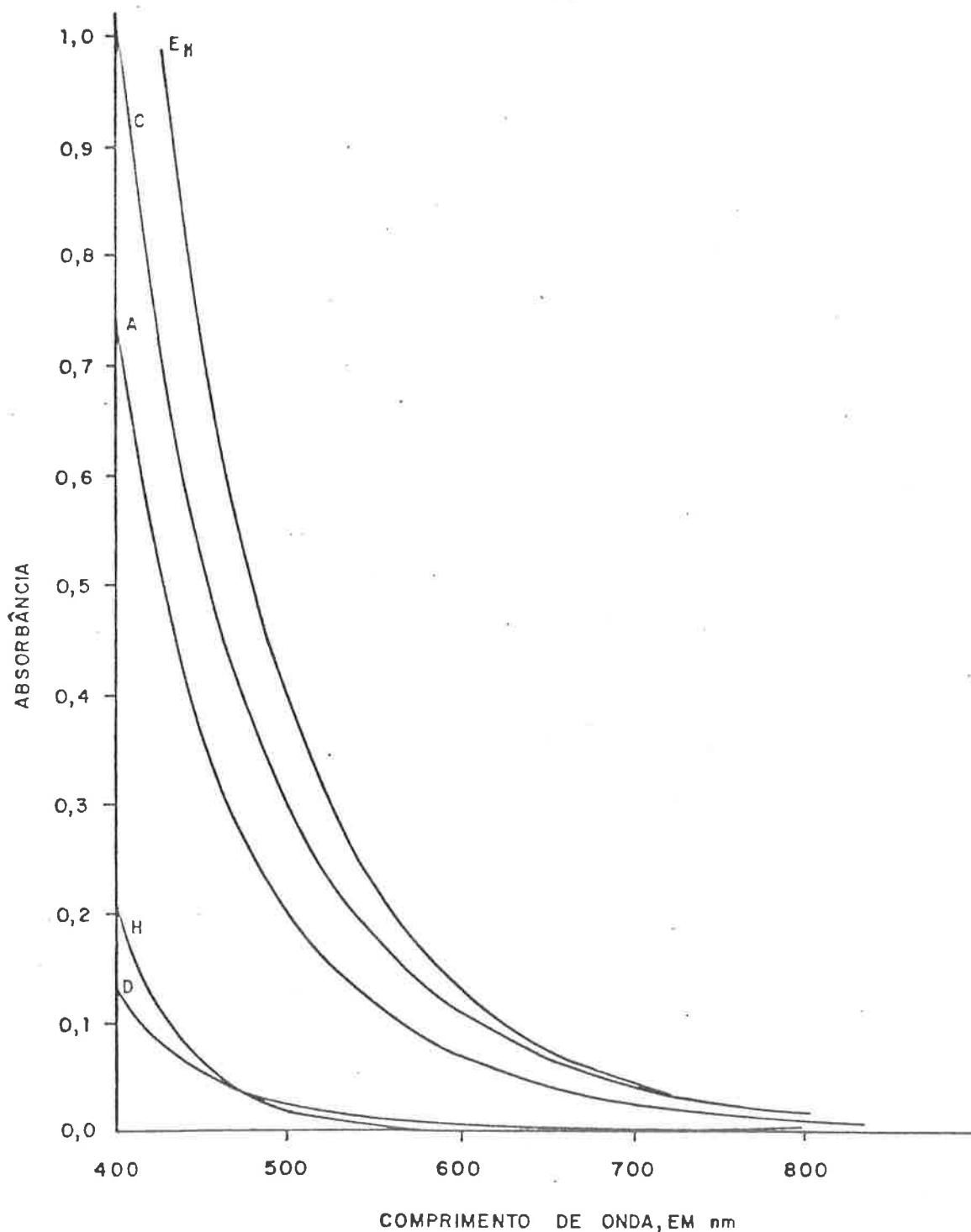


FIGURA VII.5 - Espectros dos efluentes da linha ácida, para a seqüência de branqueamento CE_HHD.

Data da coleta: 20/05/80. Cor dos efluentes, em unidades de cor: C=1.600; E_H=4.580; H=164; D=148 e A=1.220. Procedimento: vide anexo II.
Obs: o efluente E_H foi diluído de um fator de 2

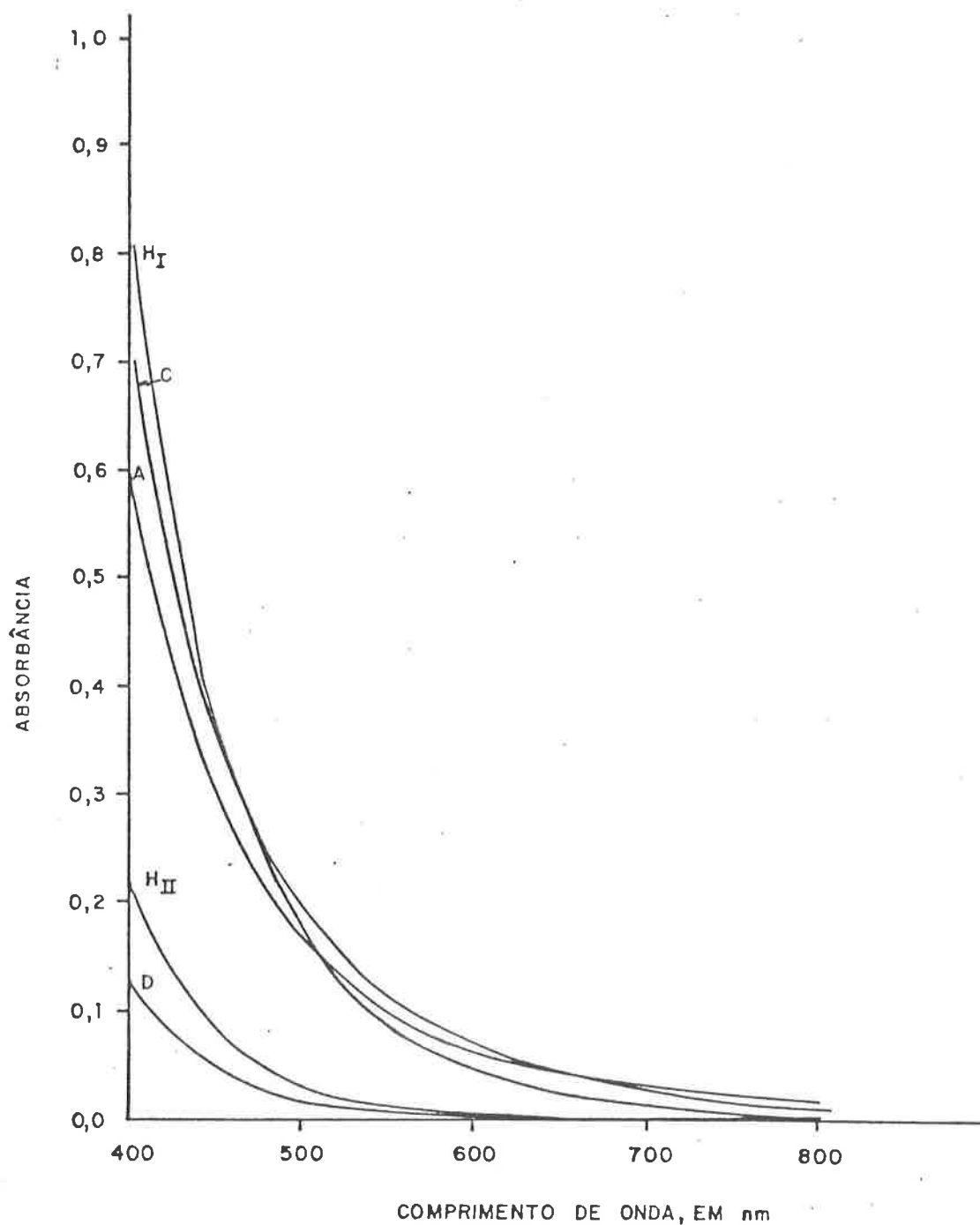


FIGURA VII.6 - Espectros dos efluentes da linha ácida, para a sequência de branqueamento $CH_I H_{II} D$
Dia da coleta: 16/03/81. Características do efluente: vide tabela VII.5. Procedimento: vide anexo II

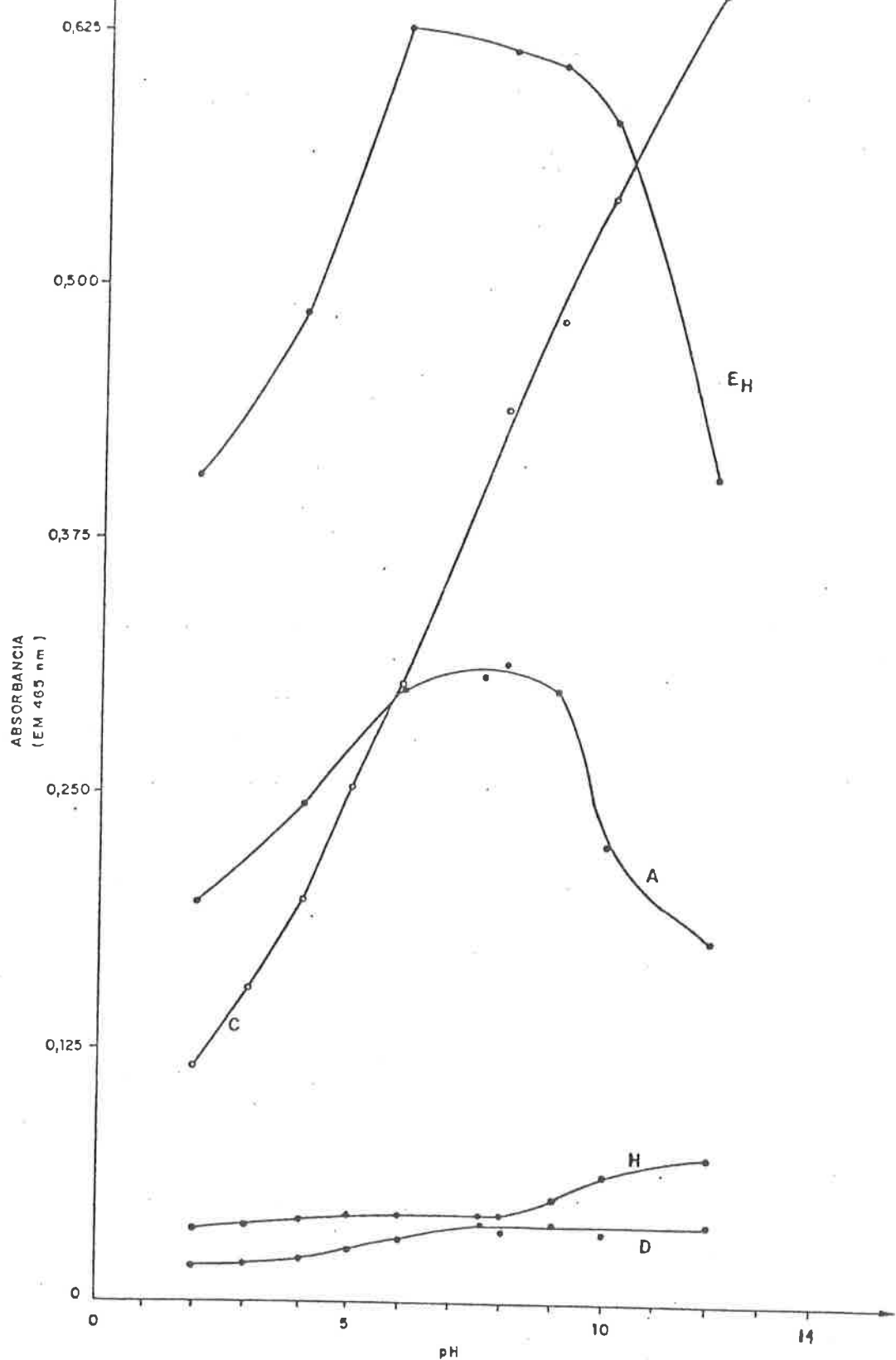


FIGURA VII.7 - Variação da absorbância em 465 nm com o pH, para os efluentes da sequência de branqueamento CE_HHD.

Procedimento: o acerto do pH foi feito com soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico (não se usando mais que 1 ml para 100 ml de efluente) e as leituras foram efetuadas nos filtrados obtidos pela passagem do efluente em membranas Millipor MF-AA, de porosidade 0,8 μ m, usando como branco água destilada. O efluente E_H foi diluído de um fator de 2.

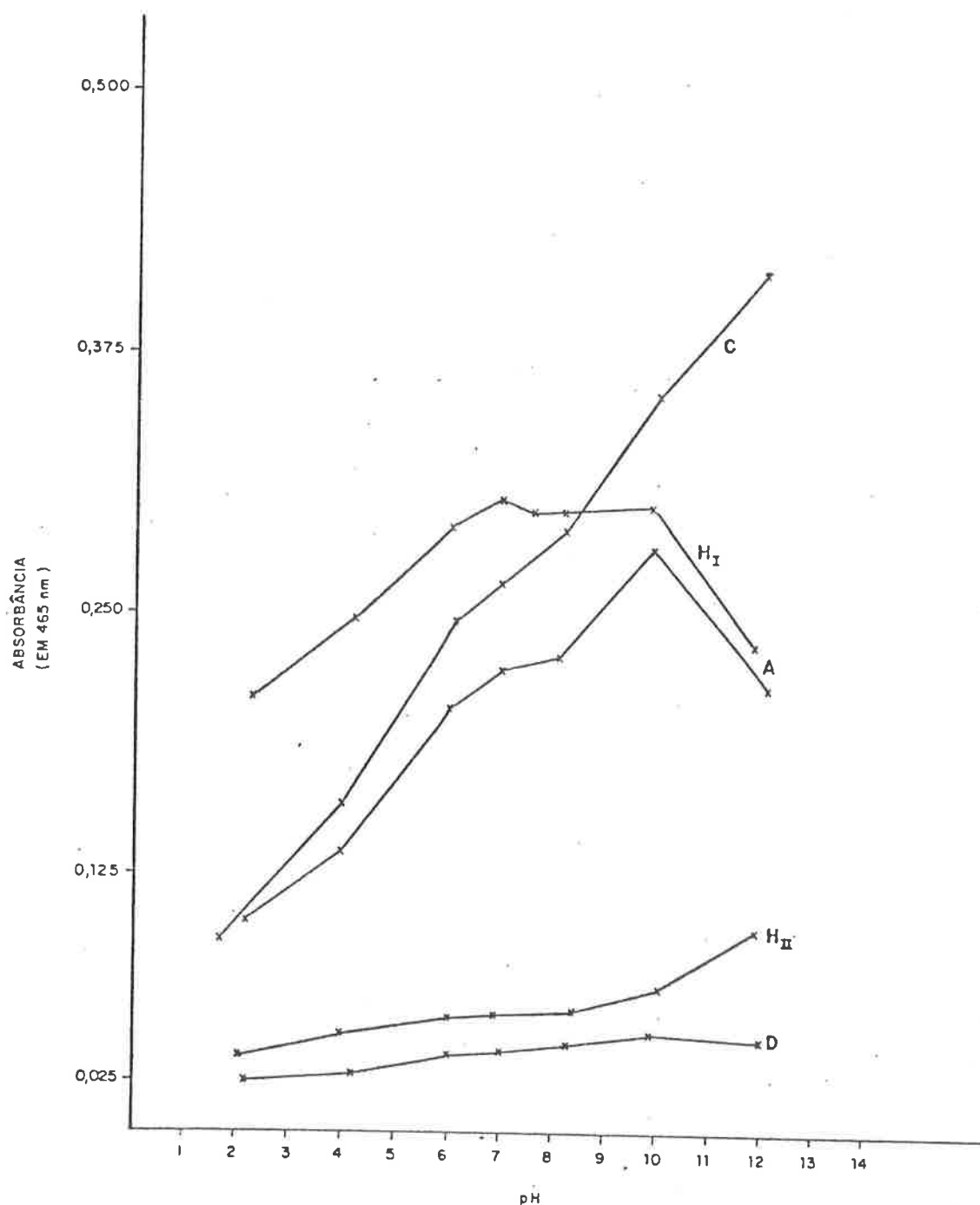


FIGURA VII.8 - Variação da absorvância em 465 nm com o pH, para os efluentes da sequência de branqueamento $CH_I H_{II} D$.

Procedimento: o acerto do pH foi feito com soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico (não se usando mais que 1 ml para 100 ml de efluente) e as leituras foram efetuadas nos filtrados obtidos pela passagem do efluente em membranas Millipore MF-AA, de porosidade $0,8 \mu m$, usando como branco água destilada.

Os sólidos totais, por unidade de volume, são menores nos efluentes da cloração (C), devido a estarem relativamente bem mais diluídos do que nos efluentes dos outros estágios. Fora isto, estes valores não mostram alguma tendência significativa.

Nos efluentes da linha ácida os valores da demanda química do oxigênio são influenciados pela presença residual dos agentes químicos empregados nos diversos estágios do branqueamento, assim como pela presença de impurezas contidas nestes agentes.

Para ambas as sequências de branqueamento os estágios de cloração foram efetuados nas mesmas condições, podendo ser as diferenças nos valores dos parâmetros determinados (exceto D.Q.O.) atribuídas a eficiências não iguais na operação de lavagem da pasta celulósica proveniente da polpação, processo anterior ao do branqueamento. A quantidade de licor de cozimento na pasta rege não são o consumo de reagentes no alvejamento, como também as características poluentes dos efluentes desta operação unitária.

A cor do efluente do segundo estágio da sequência $CH_I H_{II} D$ é bem menor que a do segundo estágio da sequência $CH_H HD$, devido provavelmente a ação oxidante do hipoclorito residual sobre os grupos cromóforos dos compostos dissolvidos. De um modo geral a sequência $CH_I H_{II} D$ fornece uma carga poluente menor.

Para ambas as sequências de alvejamento os efluentes possuem curvas espectrais semelhantes na região do visível.

As figuras VII.7 e VII.8 permitem observar que, para ambas as sequências de branqueamento, as absorvâncias dos efluentes do primeiro, terceiro e quarto estágios aumentam como pH. Já, para os efluentes dos estágios E_H e H_I há uma predominância de grupos cromóforos ao redor da neutralidade, fazendo com que suas curvas apresentem um pico. Embora sejam os efluentes do primeiro, terceiro e quarto estágios os que mais contribuem para o volume do efluente ácido total, a curva deste possui formato semelhante da do segundo estágio, possivelmente devido a reações ocorridas durante sua

formação. As diferenças nas curvas obtidas tem explicação na natureza dos compostos dissolvidos em cada estágio e na ação da concentração hidrogeniônica sobre eles.

3. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES MAIS COLORIDOS DA FÁBRICA MODELO

A caracterização geral dos efluentes da fábrica modelo confirmou ser a linha ácida, ou seja, os efluentes provenientes do branqueamento da pasta celulósica, a que mais polui. Destes efluentes, são os dos dois primeiros estágios, para ambas as sequências de alvejamento, C-E_H e C-H_I, que potencialmente contribuem para a coloração do efluente final do branqueamento e, conseqüentemente, do da fábrica, sendo assim escolhidos para uma caracterização detalhada.

Esta caracterização foi feita em três etapas:

- . fracionamento dos efluentes em filtros Millipore e análise das diversas frações
- . análise elementar do resíduo mineral dos efluentes
- . estudos espectroscópicos no ultra-violeta, inspirados no trabalho de Aulin-Erdtman.

O objetivo da primeira etapa foi de verificar se as substâncias que atribuíam cor aos efluentes possuíam tamanhos preferenciais.

O objetivo da segunda etapa foi o de verificar se havia nos efluentes metais que pudessem formar complexos coloridos com os fragmentos de lignina presentes.

O objetivo da terceira etapa foi o de tentar identificar alguns grupos químicos presentes nos efluentes.

Para esta caracterização foram coletadas amostras simples (vide definição no item 2.1), recolhidas em dias de funcionamento normal

da fábrica (vide capítulo V). Optou-se por este tipo de amostragem pelos motivos já descritos no item 2.1. Ainda, para cada etapa, a amostragem consistiu, normalmente, de três coletas aleatórias no tempo, a fim de se obter maior certeza sobre as tendências dos efluentes.

3.1. FRACIONAMENTO DOS EFLUENTES EM FILTROS MILLIPORE

3.1.1. Metodologia

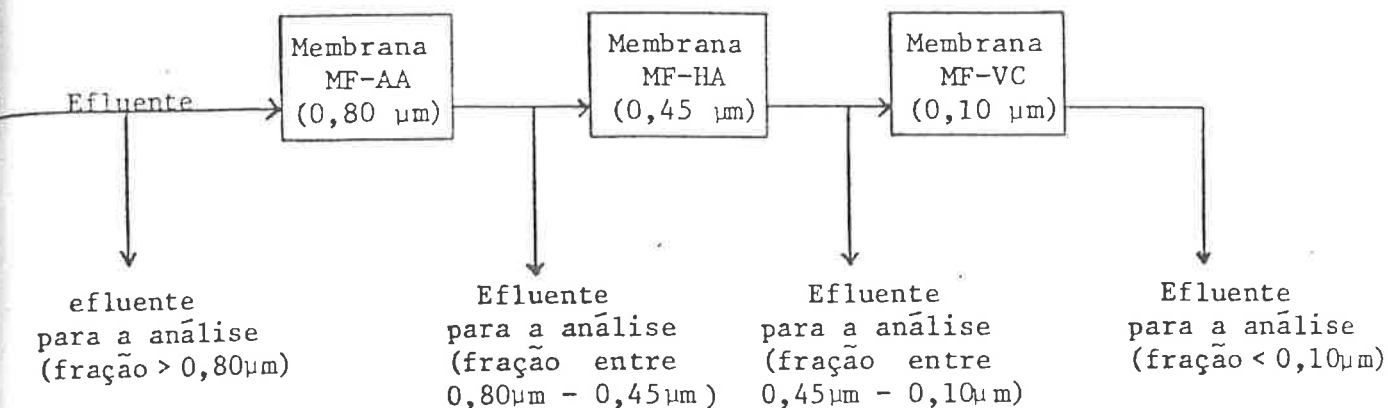
Os efluentes em estudo foram fracionados em membranas Millipor MF, de porosidades 0,80 μm , 0,45 μm e 0,10 μm , segundo o esquema mostrado na figura VII.9. As membranas utilizadas tinham diâmetro de 45 mm e, a fim de não entupí-las, ou mesmo mascarar sua porosidade, tomou-se o cuidado de passar através de cada filtro volumes limitados de efluente, sendo estes de: 50 mL na de 0,80 μm , 40 mL de 0,45 μm e 10 mL na de 0,10 μm .

Sobre a escolha das porosidades das membranas devem ser dadas as seguintes explicações:

- a de 0,8 μm foi empregada pensando-se na remoção dos materiais suspensos, pois sabe-se que para tal são recomendados filtros de porosidade ao redor de 1 μm
- a de 0,1 μm foi empregada porque partículas esféricas ou cúbicas, possuindo na solução em que se encontram potencial zeta adequado e diâmetro na faixa de 0,1 μm a 0,001 μm , podem ser consideradas coloides; assim, as substâncias que atribuem cor ao efluente e que não ficam retidas neste filtro podem ser coloides, desde que preencham também os outros requisitos mencionados
- a de 0,45 μm foi empregada apenas por ser um valor médio entre as de 0,8 μm e 0,10 μm .

FIGURA VII.9

Fracionamento dos efluentes em membranas Millipore



No efluente original e nas diversas frações obtidas foram efetuados os seguintes ensaios:

- . determinação do pH
- . absorvância em 465 nm
- . determinação da cor.

Para a determinação do pH e da cor empregou-se os procedimentos descritos no anexo II. A leitura das absorvâncias foram efetuadas em espectrofotômetro da marca "Perkim-Elmer", modelo "Coleman-575", utilizando-se como branco água destilada e comprimento de onda 465 nm (recomendado pelo NCASI⁽²⁾, para a determinação da cor).

Foram também medidas as reflectâncias, na região do visível, do material retido nas diversas membranas usadas no fracionamento dos efluentes. Para tal empregou-se o espectrofotômetro "Zeiss", modelo PMQ-II, com os respectivos acessórios para reflectância.

3.1.2. Resultados

A tabela VII.6 mostra os valores de pH, absorvância em 465 nm e cor, obtidos para os efluentes originais e suas diversas frações nas coletas realizadas.

A tabela VII.7 diz respeito às medidas de reflectância (R) realizadas no material retido nas membranas filtrantes. Nelas constam os resultados da média aritmética dos valores de $\log 1/R$, obtidos nas várias coletas realizadas. Nesta tabela, os números entre parenteses referem-se ao valor de $\log 1/R$ equalizado, ou seja, valores que teoricamente seriam encontrados para $\log 1/R$, caso houvessem sido passadas alíquotas iguais de efluente através das membranas, e, não como foi feito: 10 ml na membrana de 0,1 μm , 40 ml na de 0,45 μm e 50 ml na de 0,8 μm . Como ambas as sequências de branqueamento possuem condições iguais para o primeiro estágio, ou seja, da cloração, este não foi diferenciado, englobando os resultados na tabela os valores obtidos para as duas sequências.

Nas figuras VII.10 e VII.11 estão plotados os valores entre parenteses da tabela VII.7, de $\log 1/R$, versus o comprimento de onda, para os estágios da cloração e extração alcalina com hipoclorito e hipocloração I, respectivamente.

TABELA VII.6

Resultados dos ensaios realizados nas frações de efluentes obtidas por filtros Millipore

pH

SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO	EFFLUENTE	DIA DA COLETA	FRAÇÃO			
			> 0,8	0,8 - 0,45	0,45 - 0,10	< 0,10
CE _H HD	C	18.01.80	1,65	1,65	1,65	-
	C	23.09.80	1,80	1,80	1,80	1,75
	C	13.10.70	1,75	1,75	1,75	1,75
	E _{HI}	18.08.80	7,00	7,20	7,20	-
	E _{HI}	23.09.80	7,30	7,80	7,80	7,80
	E _{HI}	13.10.80	6,80	7,60	7,60	7,60
CH _I B _{II} D	C	29.10.80	1,80	1,70	1,70	1,70
	C	16.12.80	1,80	1,70	1,70	1,70
	C	18.02.81	1,70	1,65	1,65	1,65
	H _I	29.10.80	7,00	7,70	7,60	7,70
	H _I	16.12.80	7,60	7,90	7,90	7,90
	H _I	19.01.81	7,15	7,80	7,80	7,80
	H _I	18.02.81	6,80	7,70	7,70	7,70

ABSORVÂNCIA EM 465 nm

SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO	EFFLUENTE	DIA DA COLETA	FRAÇÃO			
			> 0,8	0,8 - 0,45	0,45 - 0,10	< 0,10
CE _H HD	C	18.08.80	0,273	0,120	0,105	-
	C	23.09.80	0,487	0,115	0,095	0,047
	C	13.10.80	0,256	0,085	0,077	0,043
	E _{HI}	18.08.80	1,656	0,924	0,890	-
	E _{HI}	23.09.80	1,355	0,638	0,607	0,562
	E _{HI}	13.10.80	1,297	0,589	0,582	0,554
CH _I B _{II} D	C	29.10.80	0,348	0,147	0,131	0,079
	C	16.12.80	0,340	0,155	0,137	0,073
	C	18.02.81	0,351	0,084	0,076	0,047
	H _I	29.10.80	0,761	0,383	0,382	0,370
	H _I	16.12.80	0,914	0,347	0,347	0,337
	H _I	19.01.81	0,617	0,298	0,297	0,288
	H _I	18.02.81	0,658	0,324	0,323	0,315

COR

SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO	EFFLUENTE	DIA DA COLETA	FRAÇÃO			
			> 0,8	0,8 - 0,45	0,45 - 0,10	< 0,10
CE _H HD	C	18.08.80	-	-	-	-
	C	23.09.80	1260	1180	1140	760
	C	13.10.80	1150	1070	1000	640
	E _{HI}	18.08.80	-	-	-	-
	E _{HI}	23.09.80	2300	2200	2130	1980
	E _{HI}	13.10.80	2200	2170	2130	2020
	C	29.10.80	1820	1760	1680	1140

FIGURA VII.7

Reflectância (como $\log 1/R$) em vários comprimentos de onda para o material retido nas membranas filtrantes

ESTÁGIO	λ em nm	$\log 1/R$		
		membrana de 0,1 μm	membrana de 0,45 μm	membrana de 0,8 μm
CLORAÇÃO (C)	400	0,21 (0,84)	0,13 (0,13)	0,30 (0,24)
	450	0,15 (0,60)	0,10 (0,10)	- -
	460	0,13 (0,52)	- -	0,19 (0,15)
	500	0,10 (0,40)	0,07 (0,07)	0,14 (0,11)
	520	0,09 (0,36)	- -	0,12 (0,09)
	550	0,08 (0,32)	0,05 (0,05)	0,10 (0,08)
	580	- -	- -	0,08 (0,06)
	600	0,05 (0,20)	0,04 (0,04)	0,07 (0,05)
	620	0,05 (0,20)	- -	- -
	650	0,04 (0,16)	0,03 (0,03)	0,05 (0,04)
700	- -	0,02 (0,02)	0,03 (0,02)	
EXTRAÇÃO ALCA LINA COM HIPO CLORITO (E _H)	400	0,14 (0,56)	0,11 (0,11)	0,67 (0,54)
	450	0,09 (0,36)	0,07 (0,07)	0,36 (0,29)
	500	- -	0,06 (0,06)	0,24 (0,19)
	520	0,06 (0,24)	0,06 (0,06)	- -
	550	0,05 (0,20)	0,05 (0,05)	0,17 (0,14)
	600	0,04 (0,16)	0,04 (0,04)	- -
	650	0,04 (0,16)	0,03 (0,03)	0,10 (0,08)
700	- -	0,02 (0,02)	- -	
HIPOCLORAÇÃO I (H _I)	400	0,11 (0,44)	0,08 (0,08)	0,61 (0,49)
	450	0,07 (0,28)	0,07 (0,07)	0,45 (0,36)
	500	0,05 (0,20)	0,04 (0,04)	0,33 (0,26)
	550	0,04 (0,16)	0,03 (0,03)	0,24 (0,22)
	600	0,03 (0,12)	0,03 (0,03)	0,17 (0,14)
	650	0,02 (0,08)	0,02 (0,02)	0,13 (0,11)

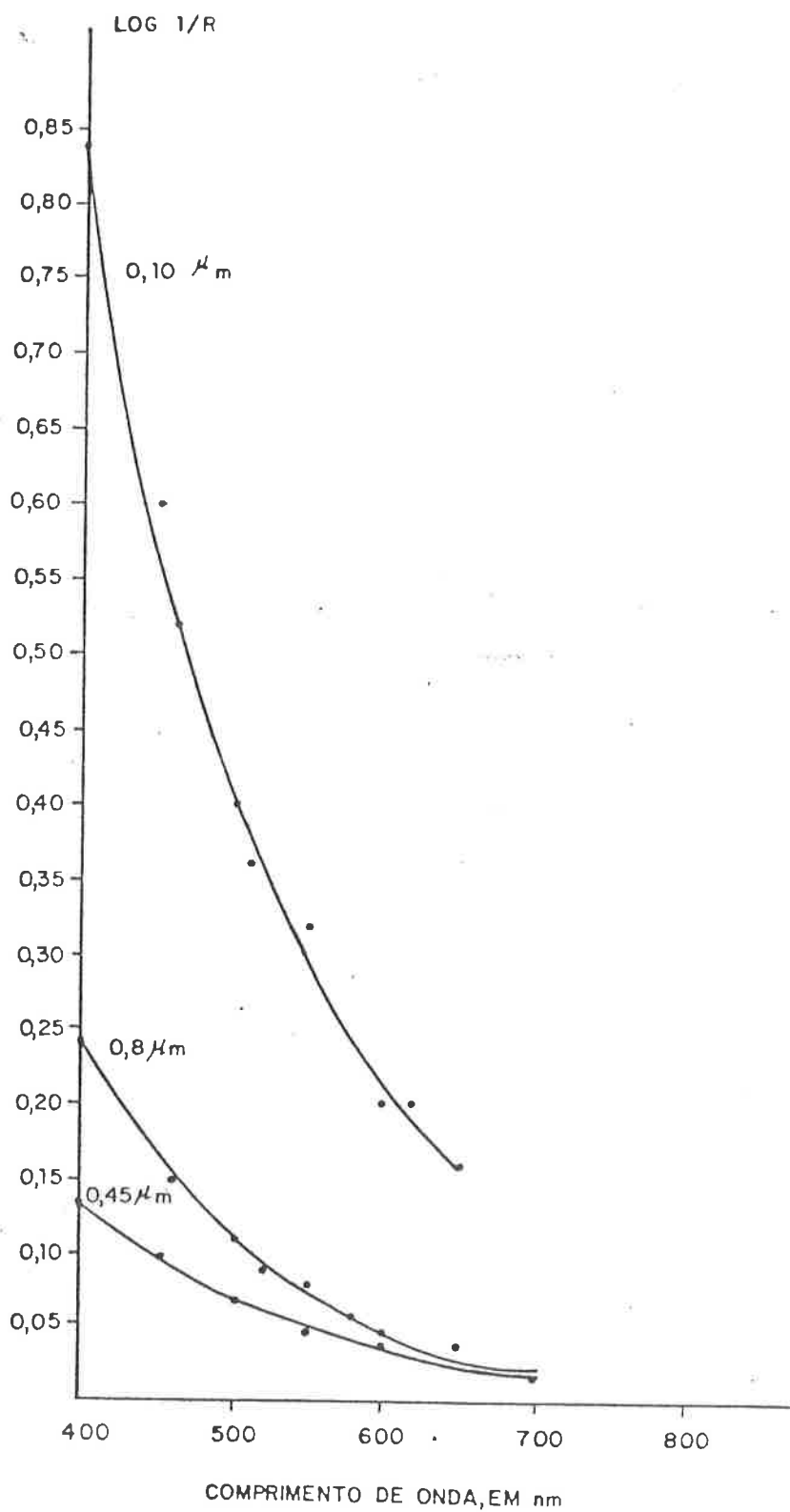


FIGURA VII.10 - Reflectância (como $\log 1/R$) versus comprimento de onda, para os materiais retidos nas membranas fil-trantes de porosidades 0,10 μm , 0,45 μm e 0,8 μm . Estágio da cloração (C).

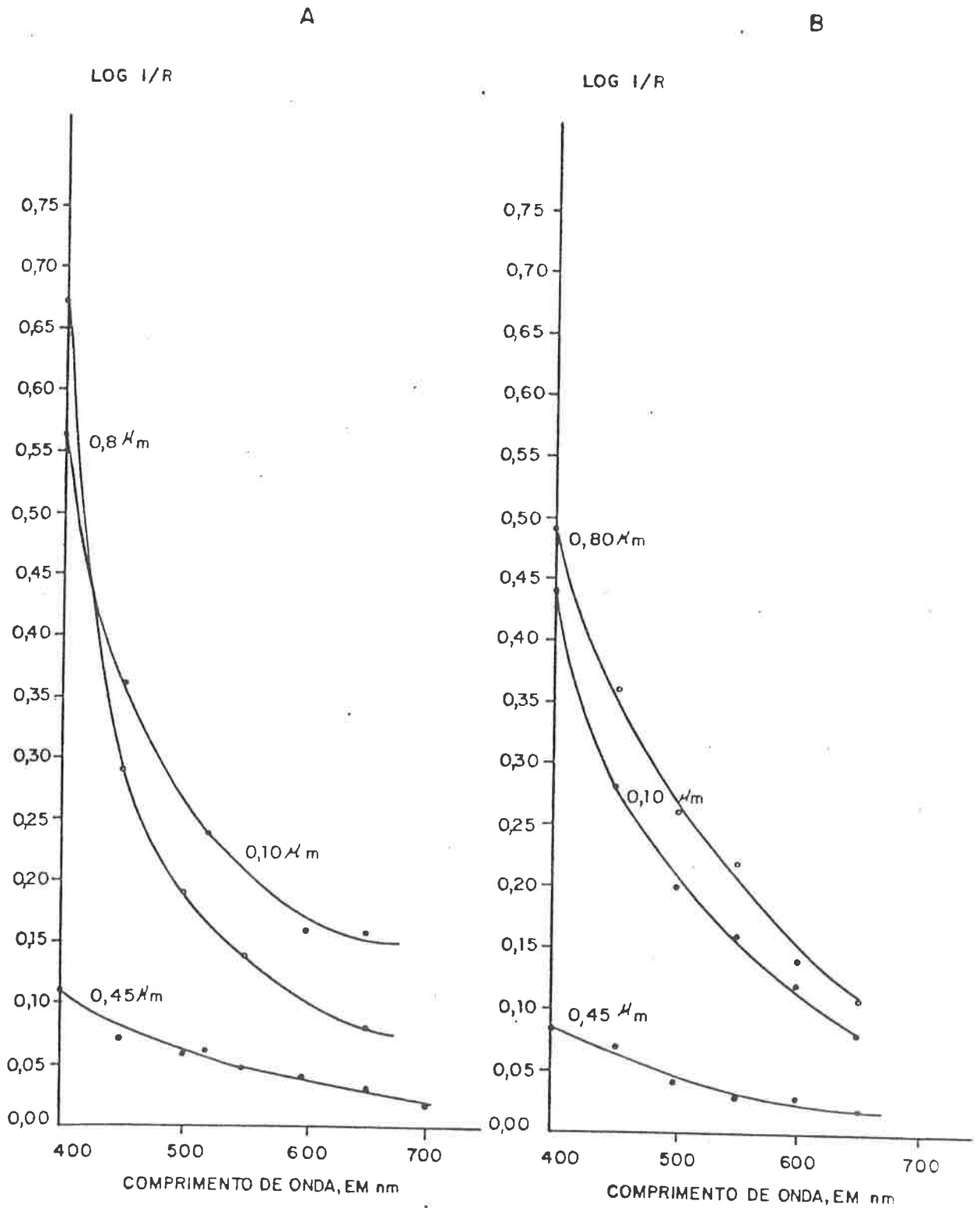


FIGURA VII.11 - Reflectância (como \log^{-1}/R) versus comprimento de onda para os materiais retidos nas membranas filtrantes de porosidades 0,10 μm , 0,45 μm e 0,8 μm . A. Estágio da extração alcalina com hipoclorito (E_w). B. Estágio da hipocloração I (H_w).

3.1.3. Comentários

Examinando a tabela VII.6 observamos que para uma mesma sequência de branqueamento os resultados obtidos variam com o dia da coleta, porém sempre encerram a mesma tendência.

Para ambas as sequências de branqueamento, o pH do efluente do segundo estágio, E_H e H_I respectivamente, aumenta após passagem pelo filtro de porosidade $0,8 \mu\text{m}$, permanecendo então constante no decorrer das outras filtrações. Este fato se deve, provavelmente, a interferência do material em suspensão, presente em quantidades razoáveis neste efluente em comparação com o do primeiro estágio (C), onde este fenômeno não é observado.

A diminuição considerável nos valores de absorbância em 465 nm , após a passagem do efluente pela membrana de porosidade $0,8 \mu\text{m}$, se deve a eliminação de partículas em suspensão.

Para ambas as sequências de branqueamento, o efluente do estágio de cloração (C) tem sua cor reduzida de 30% pela passagem através da membrana de porosidade $0,10 \mu\text{m}$. A redução da cor verificada pela passagem nas outras membranas é irrisória. Já, o efluente do segundo estágio, de ambas as sequências de branqueamento, E_H e H_I , não tem sua cor reduzida significativamente pela passagem nas membranas filtrantes empregadas. Este fato indica que as substâncias que atribuem cor a este efluente possuem tamanhos menores do que as que atribuem cor ao efluente do primeiro estágio, isto é, da cloração.

A análise das figuras VII.10 e VII.11 permite as seguintes observações:

- os materiais retidos nas membranas filtrantes possuem, na região do visível, o mesmo comportamento espectral dos efluentes, ou seja, suas absorbâncias diminuem a medida que o comprimento de onda aumenta

- . a quantidade de material colorido retida na membrana filtrante de $0,45 \mu\text{m}$ é pequena para os três estágios. Este fato é indicado pela baixa absorvância conseguida em relação as outras membranas para um mesmo volume de efluente eluído, e, também confirmado pelos dados da tabela VII.6
- . para o estágio da cloração a quantidade de material colorido retida na membrana de $0,10 \mu\text{m}$ é significativamente maior do que nas outras membranas
- . nos estágios da extração alcalina com hipoclorito e da hipocloração, a absorvância relativamente alta nas membranas de $0,8 \mu\text{m}$ se deve, provavelmente, a retenção nestas dos sólidos em suspensão, presentes nos efluentes destes estágios em quantidades bem maiores que no da cloração. Estes sólidos, além de poderem ser coloridos podem também trazer adsorvidas substâncias que transmitem cor. No caso dos estágios E_H e H_I também observa-se uma certa retenção de material colorido na membrana de porosidade $0,10 \mu\text{m}$.

3.2. ANÁLISE ELEMENTAR DO RESÍDUO MINERAL DOS EFLUENTES

3.2.1. Metodologia

Os sólidos totais dos efluentes em estudo foram incinerados a 600°C e a análise elementar dos resíduos obtidos feita por espectroscopia de emissão e espectrografia de raios-X fluorescentes.

3.2.2. Resultados

A tabela VII.8 mostra os elementos encontrados no resíduo mineral dos efluentes, provavelmente na sequência de ordem de grandeza relacionada.

Análise elementar do resíduo mineral dos efluentes mais coloridos

SEQUENCIA DE BRANQUEAMENTO	EFLUENTE	DIA DA COLETA	RESÍDUO MINERAL A 600°C	ELEMENTOS		
				PREponderantes	EM PEQUENA QUANTIDADE	EM QUANTIDADE DE TRAÇOS
CE _H FD	C	23.09.80	0,10%	Cl, S, Na	Ca, K	Si, Al, Mg, Ba, V, Sr, Cr, Fe, B, Ti, Mn, Cu
	C	13.10.80	0,07%	Ca, Cl, Na	S, K	Si, Al, Mg, Fe, Cu, Ti, Mn, Cr, Sr
	E _H	23.09.80	0,46%	Cl, Na	S, Ca	Sr, Fe, Si, Ti, K, Mg, Mn, V, Cu, Cr, Ba
	E _H	13.10.80	0,34%	Ca, Cl, Na	S, K	Si, Al, Fe, Cu, Mn, Sr, Cr, V, Ti
	C	29.10.80	0,08%	Cl, Na	S, Ca	Si, Al, K, Fe, Sr, Mg, Bi, Zr, Ni, V, Cu, Cr
	C	16.12.80	0,05%	Ca, Cl, Na, S	Al, Si, K	V, Fe, Sr, Mg, Pb, Cr, Zn, Mn, Ni, Rb, Ba
CH _I II ^D	C	19.01.81	0,14%	Ca, Cl, Na, S	Al, Si, K	Mg, Pb, Fe, Zn, V, Ti, Sr, Cr, Mn, Ni, Ba
	H _I	29.10.80	0,48%	Cl, Na	Ca	Si, Al, Mg, S, K, Ti, Mn, Cu, V, Sr
	H _I	16.12.80	0,34%	Ca, Cl	não encontrado	Fe, Mg, S, Si, K, Sr, Cu, Mn, Ni, Na, Ti
	H _I	19.01.81	0,45%	Ca, Cl	não encontrado	Mg, Si, Na, Al, Fe, Sr, S, Mn, Cu, Ti, K

3.2.3. Comentários

Os elementos inorgânicos, preponderantes em cada etapa, são os esperados em função dos reagentes utilizados tanto na operação em questão como nas anteriores. Por exemplo, no caso da cloração, o enxofre provém da operação de polpação.

Não se pode atribuir a cor a complexos de elementos de transição, visto estes se encontrarem em quantidade de traços. A ocorrência destes elementos deve-se provavelmente a impurezas nos reagentes utilizados e/ou desgastes de equipamentos.

3.3. ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS NO ULTRA VIOLETA INSPIRADOS NO TRABALHO DE AULIN-ERDTMAN

3.3.1. Introdução

Como mencionado no capítulo II, a lignina é um produto polimérico natural proveniente de uma polimerização dehidrogenativa dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico (vide figura II.3). O modo de ligação entre estas unidades de fenil propano não é conhecido totalmente, porém, sabe-se que estão ligadas de diversas maneiras na molécula de lignina. A figura VII.13 mostra as várias combinações possíveis entre estas unidades. Os modelos estruturais para a lignina de folhosas e de coníferas podem ser vistos no capítulo II (figuras II.4 e II.5). A lignina de coníferas apresenta principalmente grupos guaiacil, enquanto a lignina de folhosas possui grupos quaiacil e siringil.

Para uma compreensão melhor deste item, serão tecidas algumas considerações a respeito da ação, sobre a lignina, dos agentes quími-

cos empregados nos estágios em estudo; em outras palavras, o papel do cloro na cloração, o da soda sobre as cloroligninas (extração alcalina) e o do hipoclorito na hipocloração.

3.3.1.1. Cloração

O cloro é aplicado na pasta celulósica não branqueada na forma de água de cloro, a temperatura ambiente, onde apresenta o seguinte equilíbrio, cuja constante a 25°C é $4,47 \times 10^{-4}$ (1):

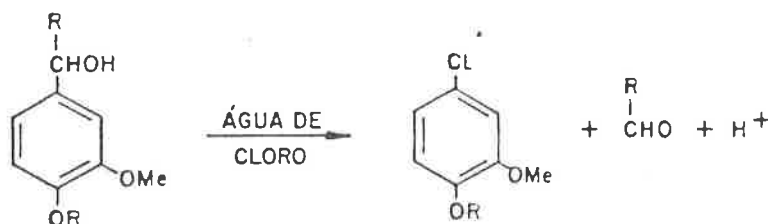


As principais possibilidades de reação entre a lignina e a água de cloro são (1):

Adição



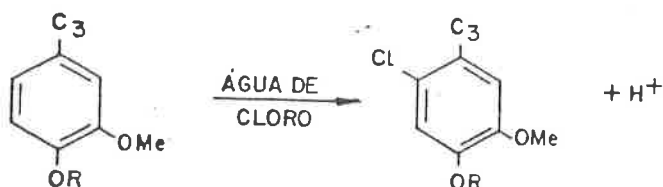
Deslocamento eletrofílico



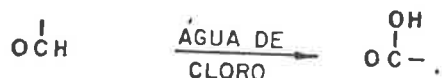
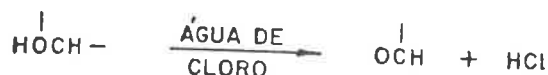
. Substituição alifática



. Substituição aromática

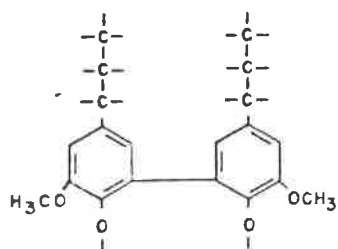


. Oxidação

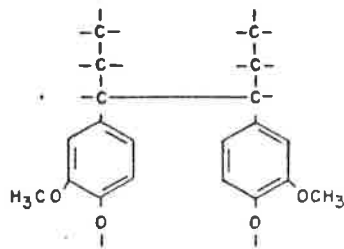


Como na lignina as duplas ligações ocorrem basicamente em dois monômeros em cem, podemos dizer que as reações do cloro com a lignina limitam-se a substituição e a oxidação⁽⁵⁾.

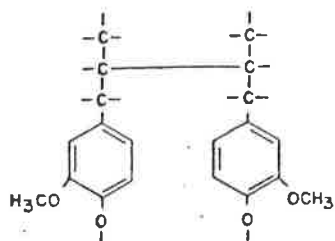
Pela representação generalizada da molécula de lignina (figura VII.14) notamos que teoricamente há três posições disponíveis para a substituição aromática, dependendo se o carbono 5 do anel benzênico está inicialmente ocupado; ou seja, a trissubstituição pode ocorrer quando $R_3 = \text{H}$ (grupo guaiacil), porém apenas disubstituí-



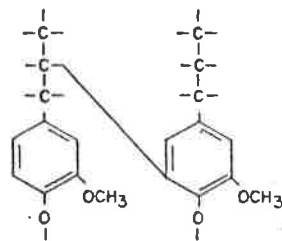
LIGAÇÃO CARBONO 5-CARBONO 5



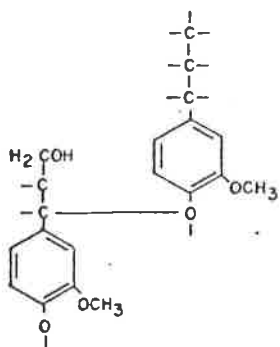
LIGAÇÃO CARBONO 4 - CARBONO 4



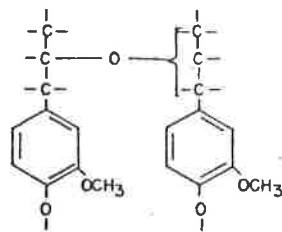
LIGAÇÃO CARBONO β - CARBONO β



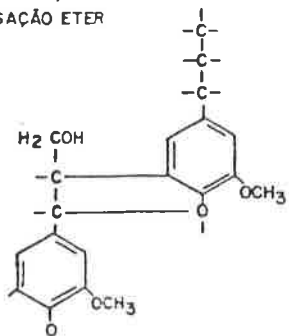
LIGAÇÃO CARBONO β - CARBONO 5



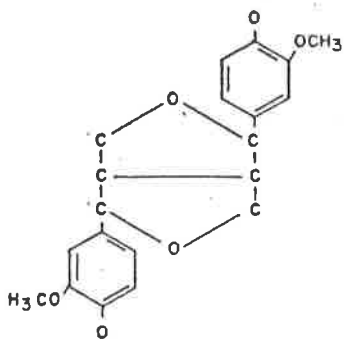
LIGAÇÃO ETÉR



LIGAÇÃO ETÉR



LIGAÇÃO ETÉR E CARBONO-CARBONO



LIGAÇÃO ETÉR E CARBONO-CARBONO

FIGURA VII.13 - Combinações entre as unidades fenilpropano

ção pode ser esperada quando $R_3 = OCH_3$ (grupo siringil) ou quando R_3 é uma unidade monomérica adjacente⁽¹⁾.

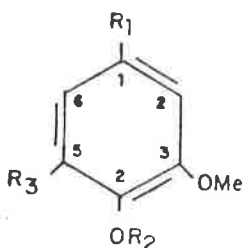


FIGURA VII.14 - Representação generalizada da molécula de lignina⁽¹⁾

Por outro lado, estudos na halogenação da lignina mostraram que quando a hidroxila fenólica da posição 4 não está eterificada a substituição ocorre preferencialmente no carbono 5, havendo quase simultaneamente hidrólise da metoxila do carbono 3⁽⁵⁾. Já, quando a hidroxila fenólica da posição 4 está eterificada a substituição provavelmente ocorrerá no carbono 6, causando clivagem da ligação eter alquil-aryl, seguida de demetilação e oxidação da configuração de pirocatecol para o-quinona⁽⁵⁾. Produtos quinoidicos são coloridos⁽¹⁾.

Um mecanismo proposto por Ivancic-Rydholm⁽⁵⁾ para a cloração está esquematizado na figura VII.15. Este consiste inicialmente de

uma substituição rápida dos átomos de hidrogênio dos carbonos 5 e 6, do anel aromático, pelo cloro, seguida por uma oxidação rápida da configuração de pirocatecol para o-quinona e de uma oxidação mais lenta desta configuração para compostos não aromáticos⁽⁵⁾, quer pela ação de cloro residual ou devido a sua própria instabilidade.

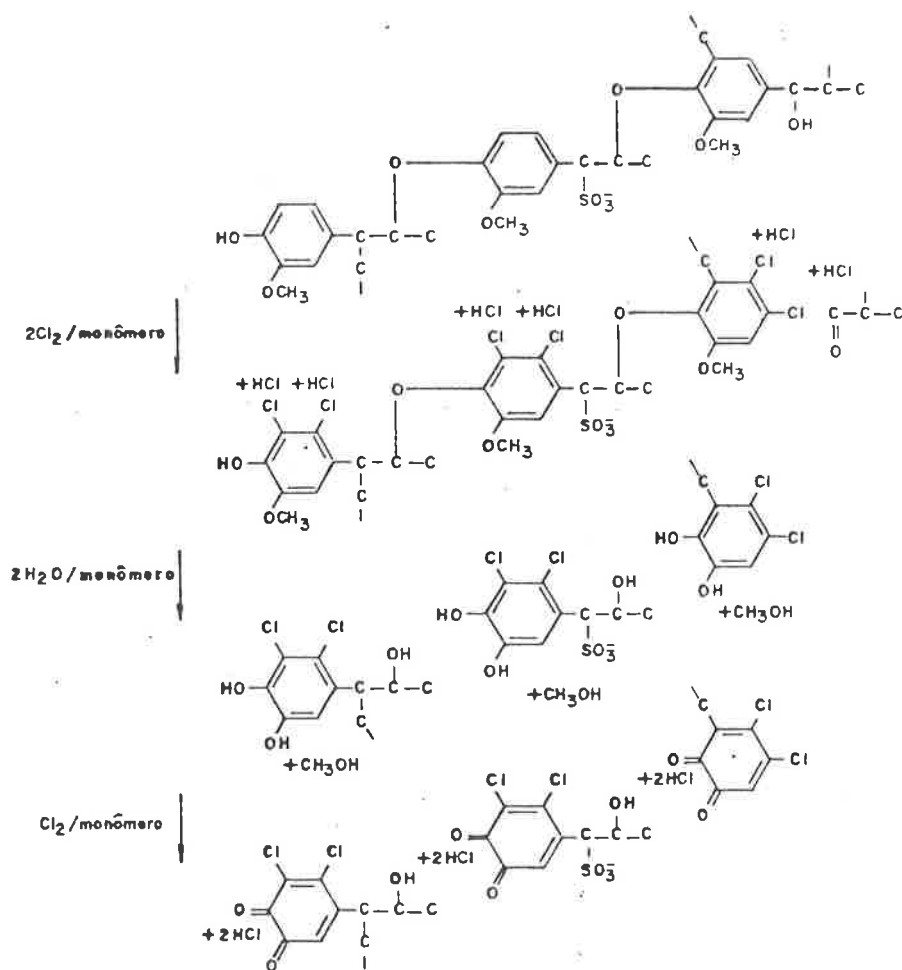


FIGURA VII.15 - Mudanças estruturais prováveis na lignina de pasta celulósica durante a cloração Ivancic-Rydholm⁽⁵⁾.

A respeito do mecanismo proposto por Ivancic-Rydholm, deve ser dito que apesar da clivagem da maioria das ligações eter alquil-aril, fragmentação dando monômeros não ocorre necessariamente, devido as ligações carbono-carbono, principalmente entre o carbono alfa da cadeia lateral de um monômero e os carbonos 4 e 5 do anel benzênico de outro monômero, monômero condensado⁽⁵⁾.

As ligações C-C também devem diminuir a possibilidade de cloração, de acordo com as reações sugeridas e, conseqüentemente, a clivagem de ligações eter alquil-aril. Este fato foi comprovado com pastas celulósicas kraft contendo pouca lignina condensada, onde se verificou que a oxidação era favorecida⁽⁵⁾.

As haloligninas isoladas são substâncias amorfas, cuja cor varia do amarelo ao laranja e ao marron, dependendo da forma do material de origem e das condições do tratamento empregado⁽¹⁾. Cloroligninas não apresentam ponto de fusão distinto, porém amolecem, provavelmente com decomposição, em uma faixa de temperatura de 140 a 180°C⁽¹⁾.

As características de solubilidade das preparações de haloligninas são razoavelmente similares a despeito de sua origem. Elas são comumente solúveis em soluções de hidróxido de sódio, soluções de carbonato de sódio e hidróxido de amônio, piridina, ácido acético, acetato de etila, álcool, acetona, dioxano e sulfóxido de dimetila⁽¹⁾.

A natureza aromática da lignina faz com que ela absorva fortemente na região do ultra-violeta, sendo os espectros de diferentes preparações geralmente bastante semelhantes⁽¹⁾.

O espectro típico de ligninas, no U.V., apresenta picos ao redor de 205 nm, 230 nm e 280 nm (figura VII.16). Este espectro é composto por bandas de absorção de diferentes unidades fenil propano, que constituem o polímero de lignina. A cloração da lignina causa no seu espectro no ultra violeta um deslocamento batocrômico e um achatamento do seu máximo em 200 e 280 nm. O espectro no

ultra violeta de uma clorolignina, preparada a partir de uma fo-
lhosa, exibe uma absorção máxima em 266 nm, indicando um deslocamento hipsocrômico como resultado da cloração⁽¹⁾.

Quanto a composição química da clorolignina, assim como das haloligninas no geral, a falta de um estudo sistemático resultou no acúmulo de uma grande quantidade de fatos nem sempre relacionáveis e de interpretações óbvias. O alto teor de halogênios nas haloligninas isoladas indica a ocorrência extensiva de reações de substituição, as quais processam mais rápido em meio ácido. As reações de oxidação exercem um papel importante, embora informações referentes a sua natureza exata são ainda muito fragmentárias. Apenas uma parte dos compostos de lignina formados na cloração, ou seja das cloroligninas, são solúveis no meio de reação, no caso ácido. Para solubilizar quantidades adicionais de clorolignina, utiliza-se industrialmente tratamento com álcali, normalmente com solução de hidróxido de sódio⁽¹⁾.

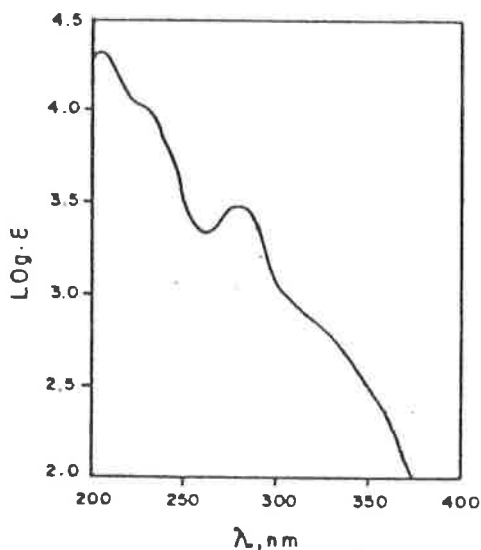


FIGURA VII.16 - Espectro da lignina no ultra-violeta⁽¹⁾.

3.3.1.3. Extração Alcalina das Cloroligninas

A ação do álcali nas cloroligninas se processa basicamente de duas maneiras:

- substituição do átomo de cloro no anel aromático por grupo hidroxila, gerando hidroxiquinonas, que podem ser lábeis a álcali e então degradadas. Esta reação deve ser a causa principal da dissolução da clorolignina em álcali
- neutralização de grupos carboxilas formados na reação de oxidação das o-quinonas, durante a cloração. Esta neutralização ajuda na dissolução de clorolignina.

A figura VII-17 mostra o mecanismo proposto por Inancic-Rydholm⁽⁵⁾ para a extração alcalina da clorolignina.

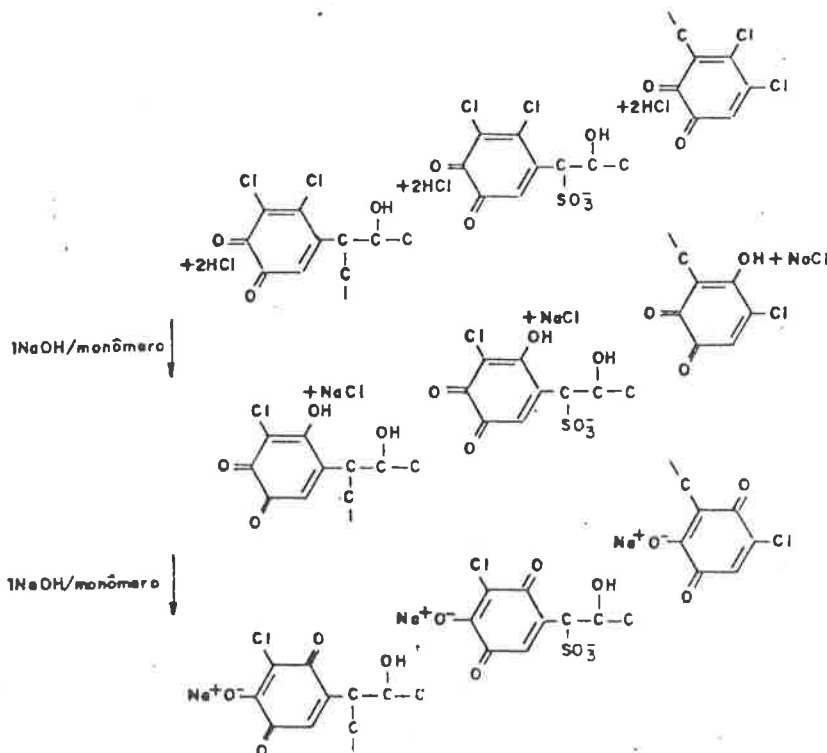


FIGURA VII.17 - Mudança estrutural provável da clorolignina durante a extração alcalina, segundo Inancic-Rydholm⁽⁵⁾

Observou-se que o tratamento alcalino de ácido lignosulfônico clorado causa uma intensificação de sua absorbância, principalmente na região do visível próximo⁽¹⁾. Esta intensificação é apenas parcialmente reversível após acidificação⁽¹⁾. Especulativamente o aumento na absorbância pode ser atribuído à contribuição de íons fenólicos, "deslocados" do ultra violeta, ou a formação de grupos insaturados conjugados com o núcleo aromático, como um resultado da dehidro-halogenação da cadeia lateral do anel. A absorbância máxima em aproximadamente 285 nm passa por um deslocamento batocrômico e é intensificada como resultado do tratamento alcalino⁽¹⁾.

3.3.1.2. Hipocloração

A lignina é suscetível a uma grande variedade de oxidantes, sendo suas reações de oxidação classificadas, arbitrariamente, em três categorias, de acordo com o grau de degradação alcançado⁽¹⁾:

- . degradação da lignina para compostos aromáticos carbonílicos e ácidos carboxílicos
- . degradação dos anéis aromáticos da lignina
- . degradação de grupos específicos

O hipoclorito pertence a classe de oxidantes que levam à degradação do núcleo aromático da lignina⁽¹⁾.

O hipoclorito é aplicado na pasta celulósica na forma de solução com pH ao redor de 11 ou acima.

Nestas condições o anion hipoclorito é a espécie predominante, sendo que muito pouco (< 0,1%) ácido hipocloroso está presente, embora presuma-se ser este último a principal espécie reativa⁽¹⁾.

A oxidação com hipoclorito começa nos grupos fenólicos livres, com

cloração do anel aromático, seguida por sua ruptura^(1, 5).

A figura VII.8 mostra as mudanças estruturais prováveis da lignina, durante o tratamento da pasta celulósica com solução alcalina de hipoclorito⁽⁵⁾.

A hipocloração, quando posterior aos estágios de cloração e extração alcalina, é responsável pela oxidação dos fragmentos de lignina menos acessíveis e reativos⁽⁵⁾.

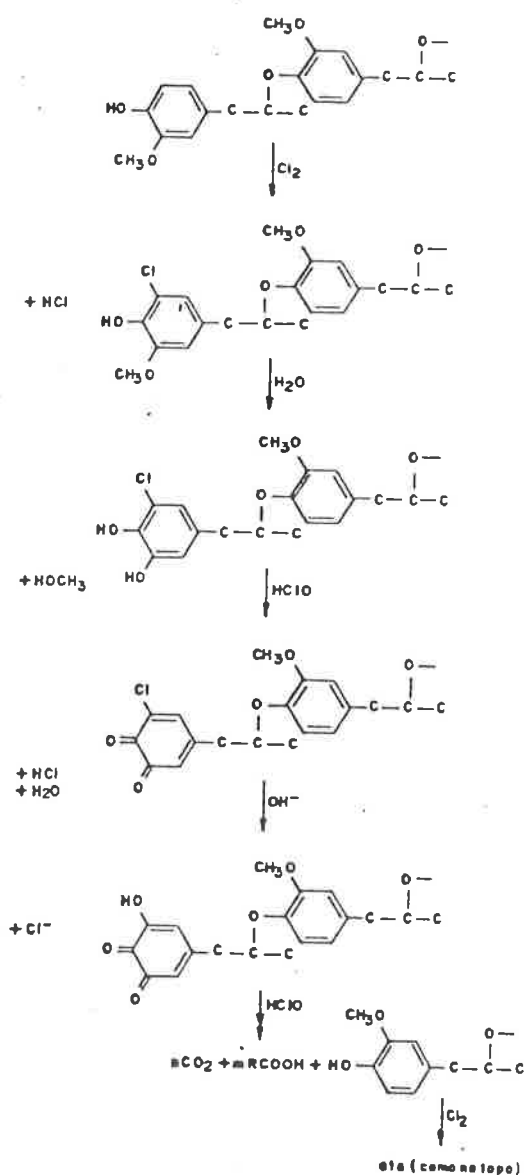


FIGURA VII.18 - Mudanças estruturais prováveis da lignina durante o branqueamento da pasta celulósica com hipoclorito⁽⁵⁾.

3.3.2. O trabalho de Aulin-Erdtman

Pela estrutura da lignina e por sua reação com cloro, soda e hipoclorito, podemos supor que os fragmentos ou compostos de lignina, que se encontram solubilizados no efluente, possuem um grande número de grupos fenólicos.

Por outro lado, sabe-se que os fenóis absorvem fortemente na região do ultra-violeta e que sua absorção varia com o pH, sendo a absorção de íon fenóxido mais intensa que a do grupo não ionizado, além de se dar em um comprimento de onda maior⁽¹⁾.

A absorção total é a soma da absorção dos cromóforos não ionizáveis e dos cromóforos ionizáveis. Como estes dois tipos de absorção ocorrem em regiões próximas, é difícil fazer um estudo sobre a natureza dos cromóforos ionizáveis por meio de simples espectros de absorção. Entretanto, esta dificuldade pode ser ultrapassada subtraindo-se a curva de absorção para a solução ácida (ou neutra) daquela para solução alcalina, e, plotando a mudança em $\Delta\epsilon$ contra o comprimento de onda. A absorção dos grupos não ionizáveis é a mesma em ácido e em álcali e é eliminada na subtração. A curva $\Delta\epsilon$ tem a vantagem, sobre as curvas de absorção, de ser dependente apenas dos cromóforos ionizáveis, permitindo assim o estudo destes, mesmo em presença de cromóforos não ionizáveis⁽¹⁾.

Quando somente um tipo de cromóforo ionizável está presente no material sob investigação, as posições e intensidades relativas do máximo, mínimo e de outros aspectos da curva $\Delta\epsilon$ são indicativos da natureza destes cromóforos, sendo a magnitude dos valores proporcional a sua abundância. Deste modo, curvas $\Delta\epsilon$ de compostos modelos podem ser empregadas para interpretar curvas $\Delta\epsilon$ de produtos desconhecidos.

Com base na teoria descrita acima, Aulin-Erdtman e Hegbon^(3, 4) desenvolveram um estudo onde, entre outras coisas, efetuaram curvas $\Delta\epsilon$ para uma série de compostos fenólicos ionizáveis,

relativos às unidades aromáticas da lignina. O anexo III contém na tabela 1 os máximos de absorvância em soluções aquosas para os compostos modelos estudados e na tabela 2, para os mesmos compostos, os máximos de absorvância para as curvas $\Delta\epsilon$.

3.3.3. Metodologia

Nesta etapa alíquotas dos efluentes da cloração, da extração alcalina com hipoclorito e da hipocloração tiveram a turbidez removida pela passagem em filtros Millipore de porosidade $0,8 \mu\text{m}$ e o pH acertado, respectivamente, para dois, sete e onze no caso da cloração e dois, sete e dez nos outros dois casos. A seguir foram tirados espectros das alíquotas dos efluentes nos diversos pH, e também os espectros diferenciais de pH11-pH7, pH11-pH2 e pH7-pH2 para a cloração e pH10-pH6, pH10-pH2 e pH6-pH2 para os outros dois estágios considerados.

Na escolha dos valores de pH não houve sistemática, apenas visava-se soluções ácidas, ao redor da neutralidade e básica.

Os resultados obtidos nesta etapa foram analisados e comparados com os obtidos por Aulin-Erdtman para seus compostos modelos (tabelas 1 e 2 do Anexo III).

3.3.4. Resultados

Devido aos resultados das três coletas realizadas possuírem a mesma tendência serão documentadas, neste trabalho, os dados apenas de uma delas.

As figuras de VII.19 a VII.24 mostram respectivamente:

- . espectros do efluente da cloração (C) em pH2, pH7 e pH11
- . espectros do efluente da extração alcalina com hipoclorito (E_H) em pH2, pH6 e pH10
- . espectros do efluente da hipocloração (H_I) em pH2, pH6 e pH10
- . espectros diferenciais do efluente da cloração (C); pH11-pH7, pH11-pH2 e pH7-pH2
- . espectros diferenciais do efluente da extração alcalina com hipoclorito (E_H); pH10-pH6, pH10-pH2 e pH6-pH2
- . espectros diferenciais do efluente da hipocloração (H_I); pH10-pH6, pH10-pH2 e pH6-pH2

Nos espectros mostrados nas figuras de VII-19 e VII.21 não são observados picos, mas somente ombros, ocorrendo nos comprimentos de onda tabulados na tabela VII.8. Por sua vez, a tabela VII.9 também mostra, para os espectros diferenciais das figuras de VII.22 a VII.24, os comprimentos de onda onde são verificados picos, ombros e vales.

TABELA VII.8

Ombros nos espectros dos efluentes C, E_H e H_I

EFLUENTE	OMBRO		
	meio ácido	meio "neutro"	meio básico
Cloração	(231 \pm 2) nm	-	(270 \pm 2) nm
Extração alcalina com hipoclorito	-	-	(265 \pm 2) nm
Hipocloração	-	-	-

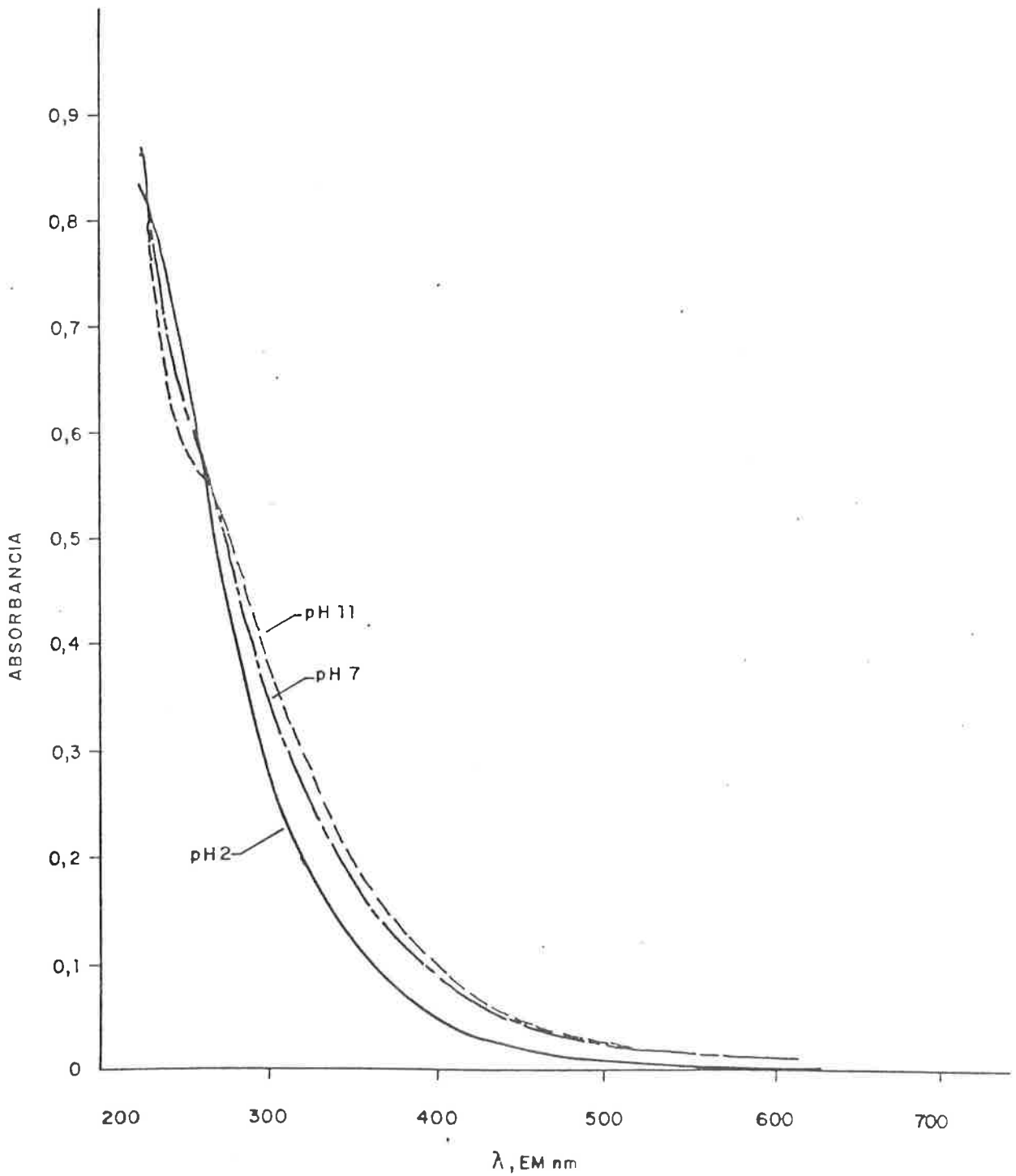


FIGURA VII.19 - Espectros do efluente da cloração, em pH2, pH7 e pH11
Data da coleta: 23/9/80. Fator de diluição: 10.
Branco: água destilada

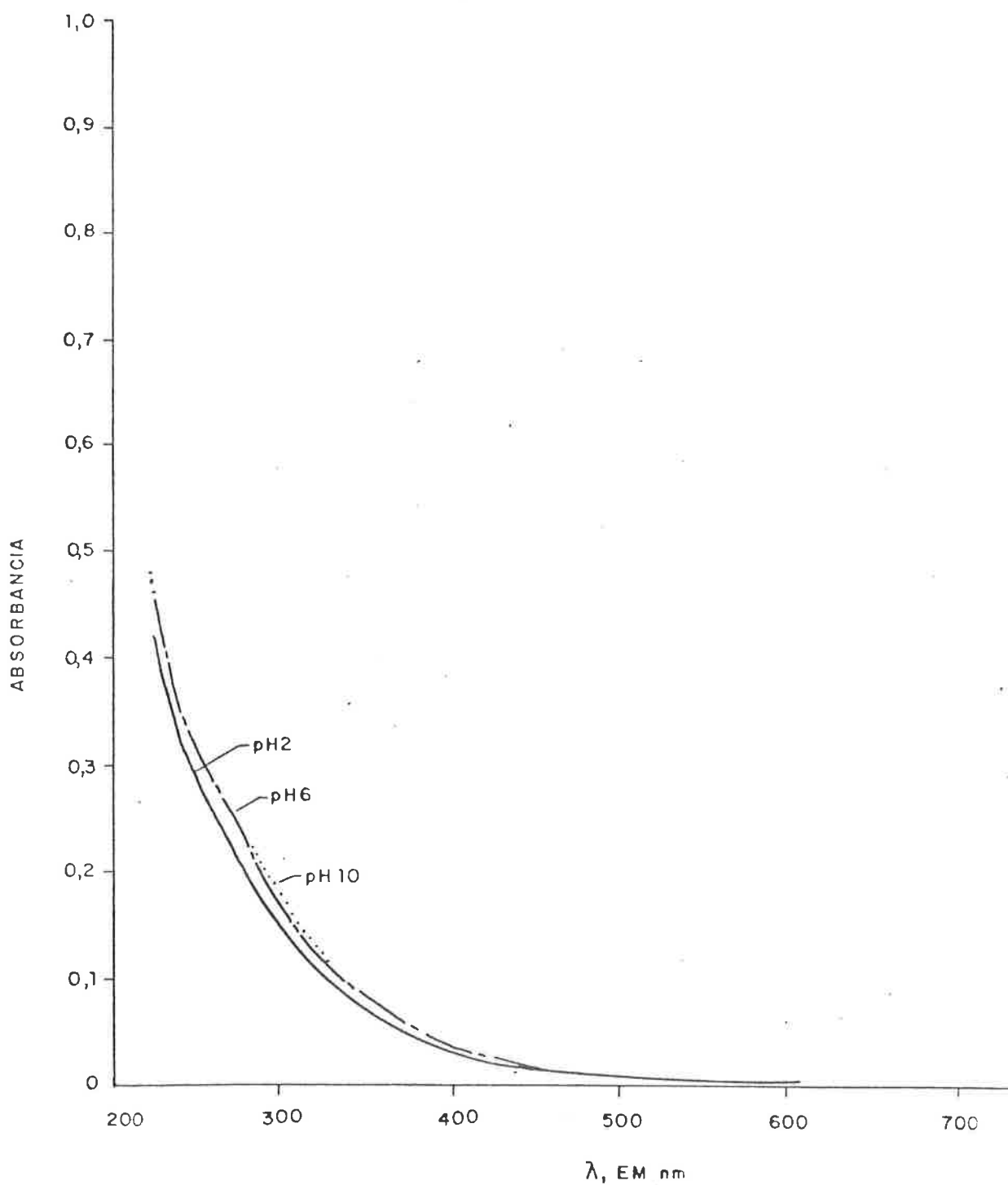


FIGURA VII.20 - Espectros do efluente da extração alcalina com hipoclorito, em pH2, pH6 e pH10
Data da coleta: 23/9/80. Fator de diluição: 50.
Branco: água destilada

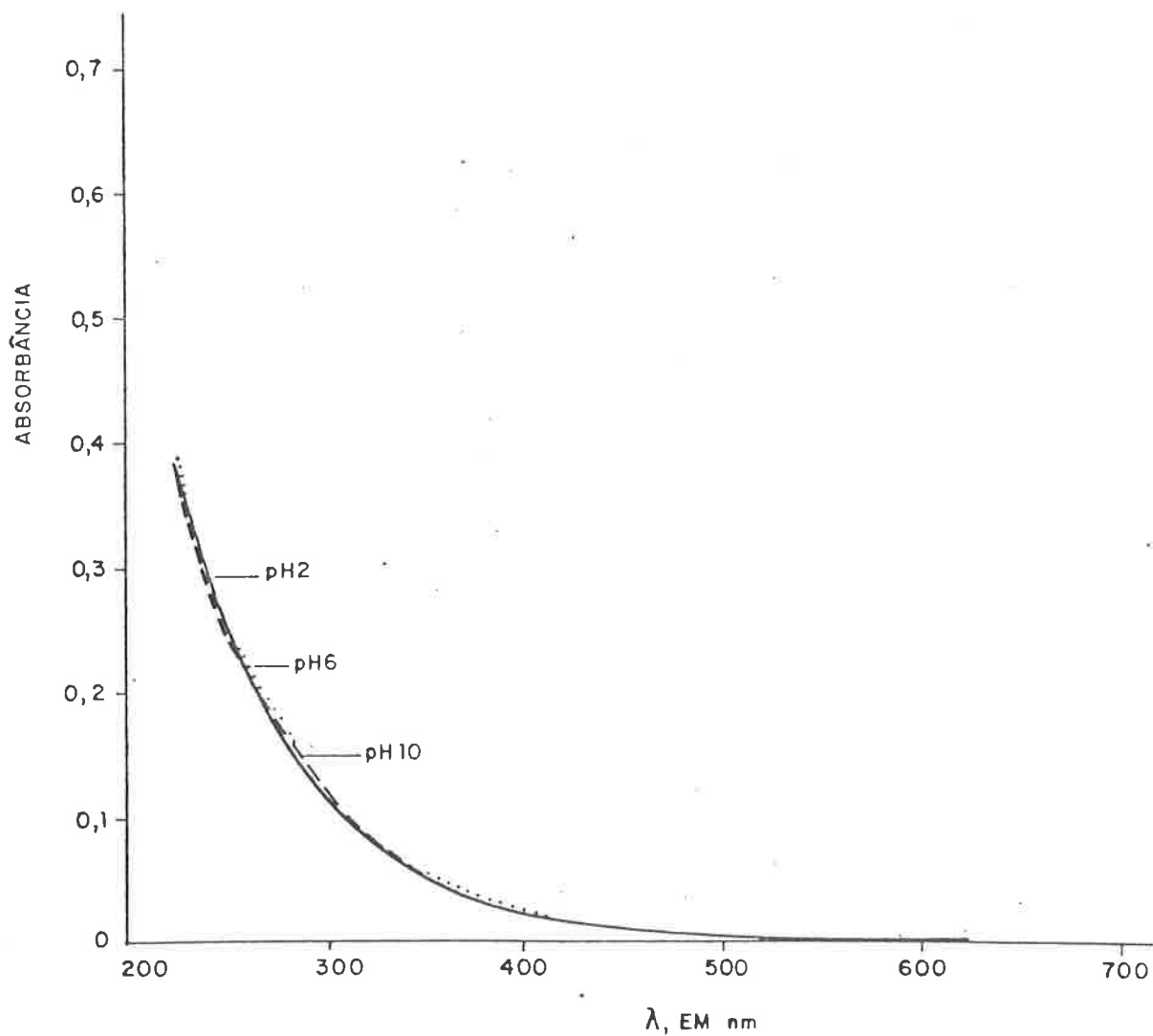


FIGURA VII.21 - Espectros do efluente da hipocloração I, em pH2, pH6 e pH10.
Data da coleta: 18/2/81. Fator de diluição: 50
Branco: água destilada

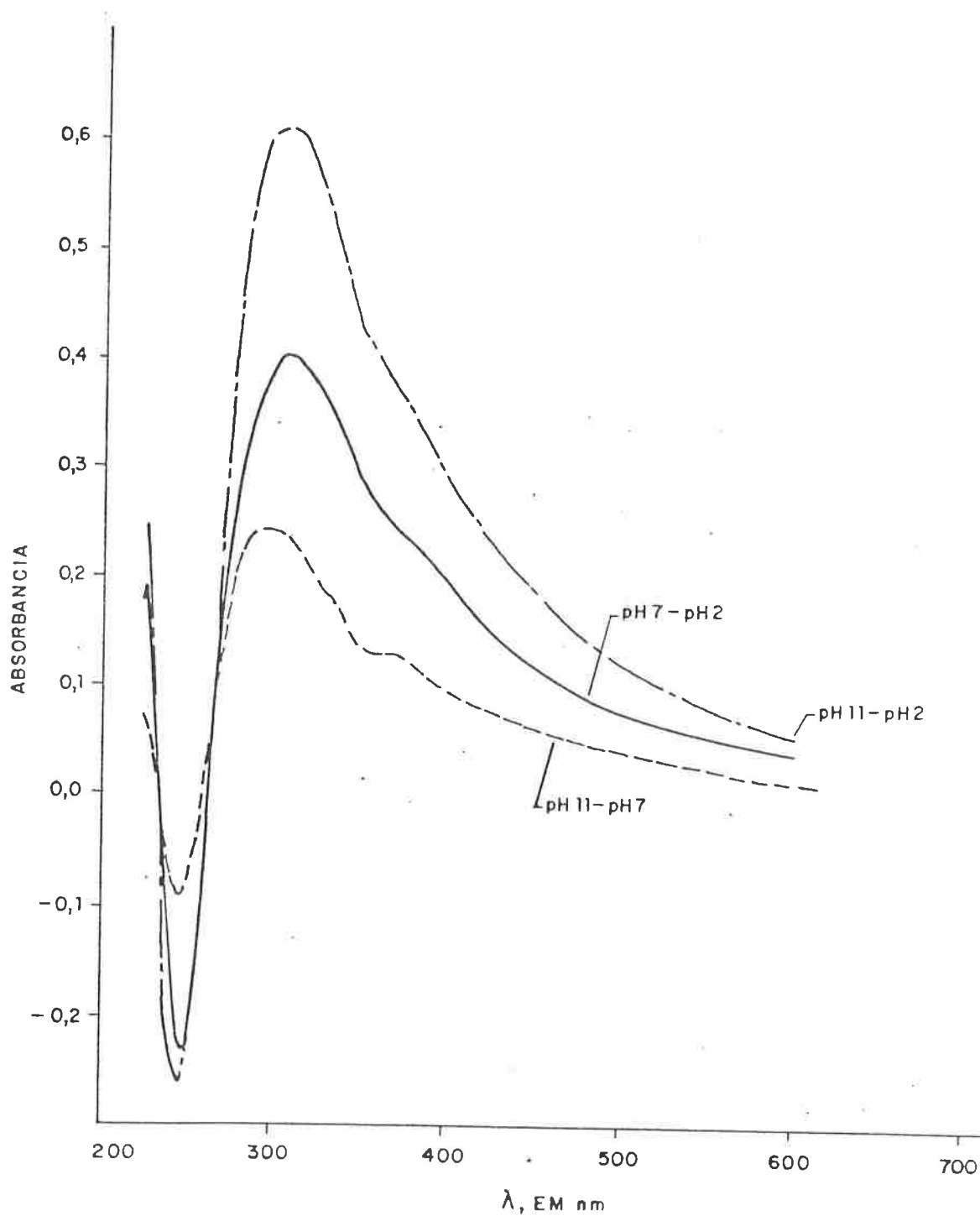


FIGURA VII.22 - Espectros diferenciais do efluente da cloração:
pH11-pH7, pH11-pH2 e pH7-pH2
Data da coleta: 13/10/80. Fator de diluição: 2

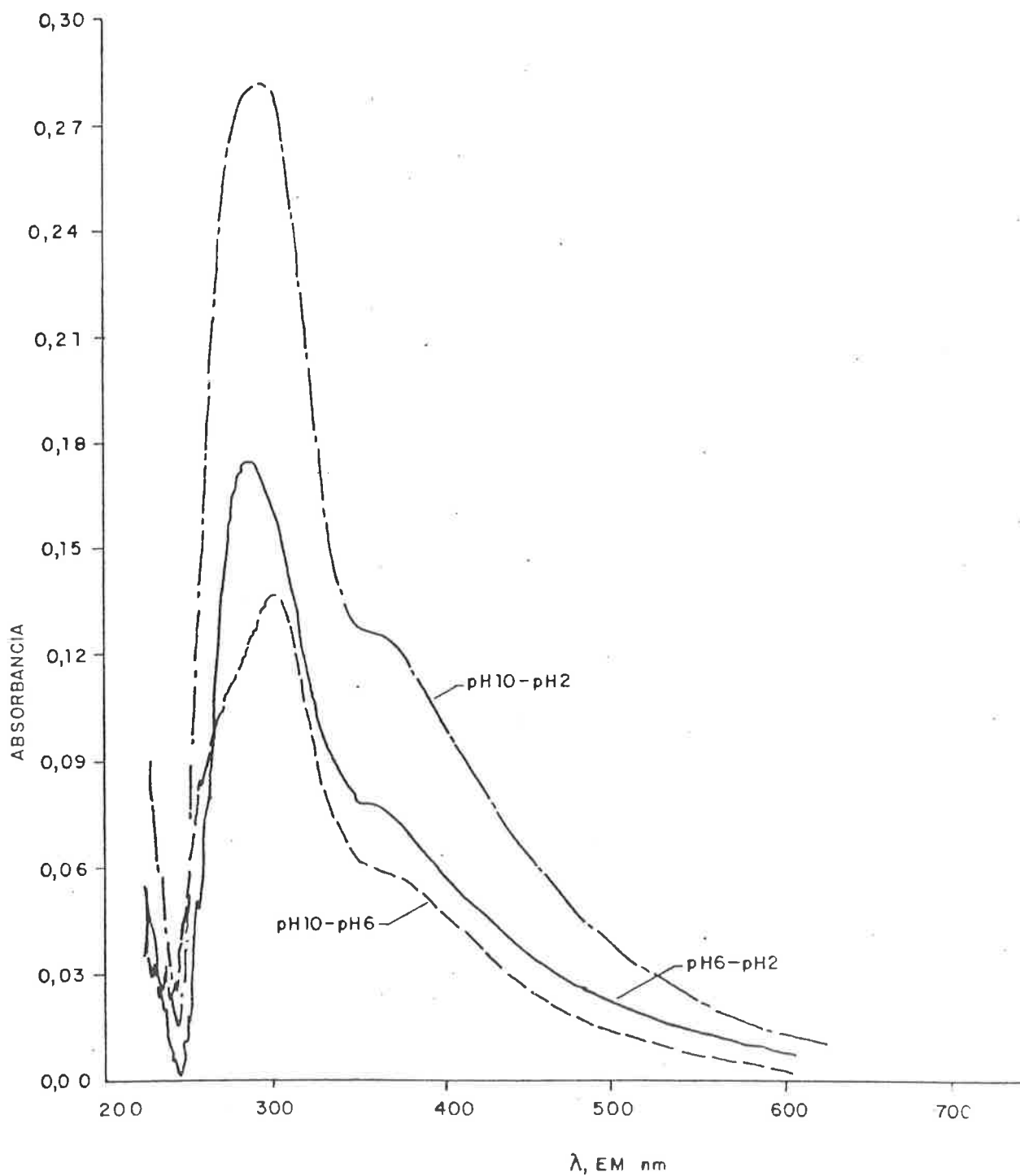


FIGURA VII.23 - Espectros diferenciais do efluente da extração alcalina com hipoclorito: pH10-pH6, pH10-pH2 e pH6-pH2
Data da coleta: 13/10/80. Fator de diluição: 5

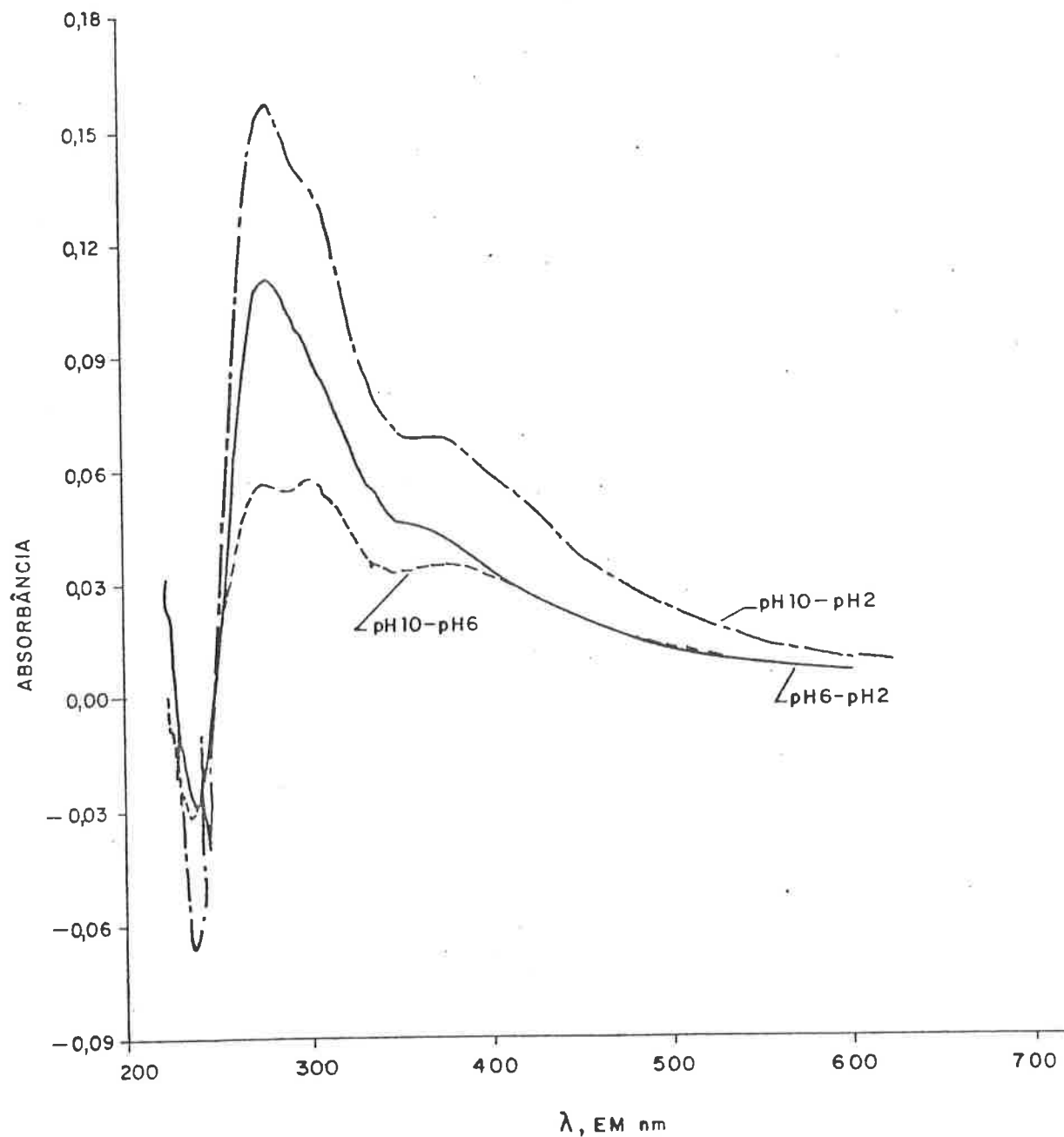


FIGURA VII.24 - Espectros diferenciais do efluente da hipocloração I: pH10-pH6, pH10-pH2 e pH6-pH2
Data da coleta: 18/2/81. Fator de diluição: 5

TABELA VII-9

Picos, ombros e vales nos espectros diferenciais dos efluentes C, E_H e H_I

EFLUENTE		VALE	PICO	OMBRO
Cloração	pH11-pH2	(248±2) nm	(308±2) nm	(350±2) nm
	pH11-pH7	(246±2) nm	(296±2) nm	(329±2) nm (350±2) nm
	pH7-pH2	(250±2) nm	(310±2) nm	(350±2) nm (375±2) nm
Extração alcali na com hipoclo- rito	pH10-pH2	(239±2) nm	(294±2) nm	(350±2) nm
	pH10-pH6	(237±2) nm	(300±2) nm	(350±2) nm
	pH6-pH2	(240±2) nm	(287±2) nm	(350±2) nm
Hipocloração	pH10-pH6	(237±2) nm	(277±2) nm	(309±2) nm
		(244±2) nm	(302±2) nm	(350±2) nm
	pH10-pH2	(240±2) nm	(278±2) nm	(294±2) nm
		(246±2) nm		(350±2) nm
	pH6-pH2	(240±2) nm	(283±2) nm	(296±2) nm (350±2) nm

Devido a não se conhecer a concentração das substâncias no efluente, não foi possível expressar os resultados em termos de absor_tividade, mas somente de absorbância.

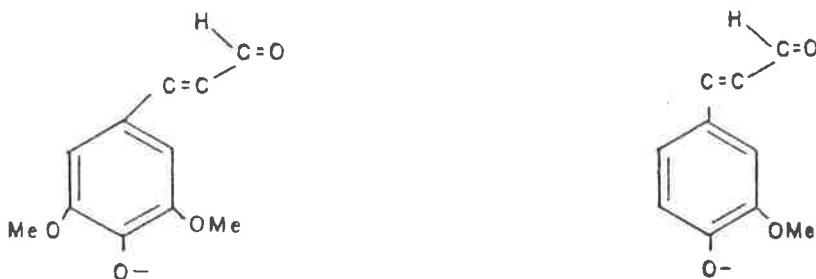
3.3.5. Comentários

Analisando as figuras de VII.19 a VII.24 e as tabelas VII.8 e VII.9 verificamos que:

nos espectros comuns não aparecem picos de grupos cromófo

ros, provavelmente devido a um mascaramento; porém, nos espectros diferenciais há o aparecimento de picos e vales, denotando a presença desses grupos.

As bandas de absorção dos espectros diferenciais mostram, para os três efluentes estudados, evidências de estruturas fenólicas (absorção ao redor de 300 nm), de estruturas bifenílicas ou de duplas ligações conjugadas e de estruturas fenólicas conjugadas com carbonilas (absorção em comprimentos de onda maiores), resumindo, estruturas dos tipos abaixo^(6, 7):



Essas estruturas podem mascarar, no espectro, a presença de outras estruturas; além disto, a localização de seus picos de absorção variam dependendo se apresentam ou não substituintes.

Comparando os espectros diferenciais do efluente da extração alcalina com hipoclorito com o da hipocloração, observamos que neste último há o aparecimento de picos de mais um cromóforo, provavelmente devido a um artefato do processo.

No efluente da cloração predominam cromóforos clorados, enquanto que, de um modo geral, no efluente da extração alcalina com hipoclorito predominam cromóforos não clorados.

clorito há destruição desses cromóforos e no efluente da hipocloração permanência de alguns deles.

A comparação das bandas de absorção obtidas para os efluentes estudados, tabela VII.8 e VII.9 com as bandas obtidas por Aulin-Erdtman para seus compostos modelos, tabelas 1 e 2 do Anexo III, pode levar a muitas suposições. Porém, para um melhor grau de acerto é necessário trabalhar diretamente com compostos modelos, podendo, deste modo, não só escolher os mais apropriados para o estudo, mas também ter a chance de usar as mesmas condições e variações empregadas na amostra problema. Ainda, um maior grau de acerto também requer um fracionamento dos efluentes.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SARKANEN, K.V. et alii. Lignins-Ocurrence, formation structure and reactions. New York, Wiley-Interscience 1971
2. NCASI. An investigation of improved procedures for measurement of mill effluent and receiving water color. Technical Bulletin No. 253, 1971
3. Aulin.Erdtman, G. Studies on ultra-violet absorption changes caused by modifications of chromophores, with special reference to lignin chemistry. Svensk Kemisk Tidskrift 70, nº 4: 145-56, 1958
4. Aulin.Erdtman, G. e Hegbon, L. Spectrographie contributions to lignin chemistry VII. The ultra-violet absorption and ionization $\Delta\epsilon$ -curves of some phenols. Svensk Papperstidn. 60, 671 (1957)

5. Rydholm, S.Q. Pulping processes. New York, Interscience, 1965
6. Scott, A.I. Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products. Pergamon Press, 1964
7. Marton S. On the Structure of Kraft Lignin. TAPPI, vol. 47, n° 11, (713-719), novembre 1964

C A P Í T U L O V I I I

CONCLUSÕES

O estudo em questão permitiu algumas considerações e conclusões, válidas não somente para a fábrica tomada como modelo, mas também, em sua maioria, para outras fábricas que, como esta, fabricam pasta celulósica sulfato branqueada de eucalipto pelo processo convencional.

1. CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES

Na fábrica modelo é o efluente do setor de branqueamento o que mais contribuiu, tanto volumetricamente como em carga poluente, para a formação do efluente total.

Nas duas sequências de branqueamento, empregadas pela fábrica modelo, é o efluente do segundo estágio que possui maior carga poluente por unidade de volume. Porém, por ser o volume que eflue do primeiro estágio consideravelmente maior, possui este, mesmo com contribuição específica menor, uma carga poluente total superior.

Nas sequências de branqueamento empregadas pela fábrica modelo, são os efluentes dos estágios iniciais (C e E_H para a sequência CE_HHD e C e H_I para a CH_IH_{II}D) os que mais contribuem para a coloração do efluente total.

2. NATUREZA DAS SUBSTÂNCIAS COLORIDAS

A coloração nos efluentes é conferida predominantemente por substâncias de origem orgânica, provenientes quase que totalmente da lignina presente na madeira. Este fato é reforçado pelo baixo teor de metais nos efluentes, descartando, deste modo, a contribuição de complexos metálicos coloridos na formação da cor.

Para a elucidação da natureza das substâncias e grupos cromóforos

ionizáveis, presentes nos efluentes coloridos, o uso de curvas diferenciais de absorção ($\Delta\epsilon$), na região do ultra-violeta, revelou ser uma técnica bastante promissora.

3. ELIMINAÇÃO DA COR

A eliminação ou redução da cor, pode ser efetuada pelo tratamento dos efluentes e/ou por modificações e controle do processo de fabricação.

No caso do tratamento de efluentes, vários métodos vêm sendo estudados, porém poucos têm encontrado viabilidade industrial.

O tratamento por co-precipitação química, do efluente do segundo estágio da sequência de branqueamento (normalmente extração alcalina), tem sido o método mais divulgado industrialmente. A escolha do efluente do segundo estágio da sequência de branqueamento, se deve a este apresentar, tal como sai, uma cor mais intensa e também por constituir-se em um volume menor. Porém, o tratamento isolado deste efluente só é viável quando seu reaproveitamento é visado, caso contrário, haverá gastos mas nenhum benefício ecológico apreciável, uma vez que este efluente constitui apenas ao redor de 2% do efluente total.

O tratamento dos efluentes por osmose reversa e adsorção em resinas são métodos que tem requerido a atenção de vários pesquisadores. Os resultados dos estudos efetuados até agora, revelaram grande potencial de aplicação industrial para estas técnicas.

A eliminação, total ou parcial, da coloração dos efluentes de fábrica de pasta celulósica sulfato branqueada constitui, em si, um problema bastante complexo. Para sua resolução apresentam-se diversas alternativas, caracterizadas por técnicas de custos variados, mas, em geral, bastante elevados. O ataque ao problema deve ser efetuado pelo emprego simultâneo de alternativas, ou seja, pe

lo tratamento adequado dos efluentes e pelo controle e modificações do processo de fabricação.

Não existe fórmula geral ou receita universal que resolva o problema de redução da coloração de efluentes. Cada unidade fabril, conforme suas características materiais e operacionais e seus recursos financeiros, deve procurar encontrar a solução mais condizente com a sua própria situação e a do meio ambiente.

ANEXO I

ESTUDOS PARALELOS À CARACTERIZAÇÃO GERAL

Dos estudos realizados, durante a caracterização geral, dois merecem ser relatados devido aos resultados interessantes. São eles : variação da cor do efluente com o tempo e tratamento estatístico dos dados da caracterização geral.

Variação da cor do efluente com o tempo

Neste estudo, o efluente total da fábrica modelo (com sequência de branqueamento CE_HHD) foi submetido ao seguinte procedimento:

- . seis alíquotas de efluente, de 1800 mL cada, foram colocadas em erlenmeyers de 2 litros de capacidade
- . formaram-se 2 baterias, cada uma com três erlenmeyers
- . em cada bateria, acertou-se o pH das alíquotas nos erlenmeyers respectivamente para 4,7 e 10, usando soluções concentradas e diluídas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio
- . colocou-se uma bateria dentro de um armário, na ausência de luz, e outra em cima de uma bancada de laboratório, recebendo incidência da luz do dia
- . mediu-se a variação do pH e da cor do efluente com o tempo, de acordo com os procedimentos descritos no anexo II. Os resultados obtidos estão reunidos na tabela 1.

Pelos resultados obtidos observamos que as substâncias que atribuem cor ao efluente são fotossensíveis, possuindo a luz um efeito positivo na diminuição da cor. O pH varia com o tempo de estocagem, tendendo em uma primeira etapa a neutralidade.

O fato aqui apresentado é resultado de apenas uma experiência, necessitando, portanto, não só de confirmação, mas também de um estudo mais abrangente, o que não foi executado devido ser outro o escopo do trabalho em desenvolvimento.

Variação, com o tempo, da cor e do pH do efluente total da fábrica modelo

TEMPO DE ESTOCAGEM (em dias)	BATERIA NO ESCURO						BATERIA NO CLARO					
	pH4*		pH7		pH10		pH4		pH7		pH10	
	pH	COR (unidades de cor)	pH	COR (unidades de cor)	pH	COR (unidades de cor)	pH	COR (unidades de cor)	pH	COR (unidades de cor)	pH	COR (unidades de cor)
0	4,00	1575	7,00	1575	10,00	1575	4,00	1575	7,00	1575	10,00	1575
7	4,00	1475	7,10	1500	7,30	1030	6,10	1145	7,15	1425	7,40	1125
14	4,30	1540	7,20	1200	7,35	1675	5,95	1085	7,40	1330	7,40	1120
21	4,55	1560	7,10	1350	7,25	1180	6,20	990	7,60	1220	7,55	1070
60	4,90	1640	8,10	940	7,70	650	7,80	420	9,10	350	8,50	350

* Enquanto os outros erlenmeyers foram tampados com rolha de borracha, neste foi empregada rolha de cortiça

Tratamento estatístico dos dados da caracterização geral

Com os dados obtidos na caracterização geral investigou-se, por meios matemáticos, a existência de correlação linear entre os valores de cor e os de pH, sólidos totais (S.T.), sólidos suspensos (S.S.) e demanda química do oxigênio (D.Q.O.). Os coeficientes encontrados constam na tabela 2.

TABLEA 2

Coeficientes de correlação linear para cor

PARÂMETRO	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO LINEAR (r)
pH	- 0,12
S.T.	0,09
S.S.	0,16
D.Q.O.	0,23

Pelos coeficientes obtidos podemos dizer que não existe correlação linear entre a cor e os parâmetros considerados, sendo que o parâmetro que demonstra, a despeito da dispersão verificada, maior tendência para tal correlação é o de D.Q.O. ($r = 0,23$).

Deve ser lembrado, que os dados empregados no cálculo do coeficiente de correlação linear provêm das análises efetuadas nos vários efluentes coletados na etapa de caracterização geral. Portanto, os resultados obtidos permitem concluir apenas que, de uma maneira generalizada, a cor não apresenta uma correlação linear com os parâmetros considerados; porém, nada se pode dizer sobre esta correlação para um efluente procedente de uma única fonte, por exemplo, para o efluente da cloração, da hipocloração e assim por diante.

ANEXO II

PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS

Para a determinação dos parâmetros descritos a seguir, os efluentes foram coletados em frascos plásticos e preservados do modo e analisados no tempo indicados, para cada ensaio, pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" — APHA.AWWA, WPCF — 14^a edição.

1. pH

Para as medidas de pH foi utilizado o pHmetro da Metrohm, modelo E520, em cuja calibração foram empregadas soluções tampões adquiridas comercialmente.

O pH era determinado sempre dentro de 12 horas a partir do momento da coleta da amostra.

2. SÓLIDOS TOTAIS (S.T.)

Para a determinação dos sólidos totais foi utilizado o método recomendado pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" — APHA, AWWA, WPCF — 14^a edição.

Este método consiste basicamente na evaporação, em banho de vapor, de um volume conhecido de efluente, obtendo um resíduo cuja massa, após secagem em estufa a $(105 \pm 3)^{\circ}\text{C}$, é pesada e serve como base de cálculo para expressar a quantidade de sólidos totais por litro de amostra.

3. SÓLIDOS SUSPENSOS (S.S.)

Para a determinação dos sólidos suspensos foi utilizado o método recomendado pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" — APHA, AWWA, WPCF — 14^a edição, com a seguinte modificação: o filtro empregado foi o Whatman GF/C, de 47 mm de diâmetro.

Este método consiste basicamente em filtrar um volume conhecido de efluente através de um filtro de porosidade e dimensões pré-fixadas, expressando, com base na massa retida no filtro, a quantidade de sólidos suspensos por litro de amostra.

Nos efluentes recolhidos para este estudo, os volumes empregados na filtração variaram de 40 mL a 250 mL.

4. DEMANDA QUÍMICA DO OXIGÊNIO (D.Q.O.)

Para a determinação da demanda química de oxigênio foi empregado o método recomendado pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" — APHA, AWWA, WPCF — 14^a edição.

Esta determinação é uma medida do oxigênio equivalente a fração de material orgânico, presente na amostra, suscetível a oxidação por um agente químico oxidante.

Este método consiste, basicamente, em refluxar um volume conhecido de amostra com quantidades também conhecidas de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, titulando em seguida o excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal. A quantidade de matéria orgânica oxidável, expressa como equivalente de oxigênio, em mg/L, é proporcional ao dicromato de potássio consumido.

5. COR

Para a determinação da cor do efluente foi empregado o método recomendado pela NCASI (National Council for Air and Stream Improvement) em seu boletim técnico nº 253 (An Investigation of Improved Procedures for Measurement of Mill Effluent and Receiving Water Color). Este método é adotado pela EPA (Environmental Protection Agency), também situada nos Estados Unidos da América.

Neste método uma alíquota do efluente, após ter seu pH acertado para 7,6, é filtrada através de uma membrana com porosidade média de 0,8 μm . O filtrado tem sua absorvância lida em um comprimento de onda de 465 nm, sendo utilizado como branco água destilada. O valor da absorvância obtido é relacionado, por meio de uma curva de calibração a valores de absorvância de soluções coloridas de cloroplatinato de cobalto de concentrações conhecidas e expressas em unidades de cor, sendo uma unidade de cor aquela produzida por 1 mg/L de platina. Deste modo determinamos a cor do efluente em "unidades de cor".

O valor da cor de águas é altamente dependente do pH, aumentando normalmente com este. Por esta razão é necessário, para efetuar a medida de cor, ajustar o pH da solução em estudo para 7,6, usando soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.

Mesmo uma leve turbidez causa um aumento significativo na medida da "cor verdadeira" (aquela relativa a água onde a turbidez foi removida). Daí a necessidade de filtrar o efluente através de membranas de porosidade média de 0,8 μm , eliminando deste modo o material em suspensão.

6. ESPECTRO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Os espectros na região do visível foram tirados em espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo "Coleman - 575". No registro do espectro foi utilizado uma velocidade de 60 nm/min e uma abertura de fenda de 1 nm.

Os efluentes ensaiados tiveram seu pH acertado para 7,6, com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, e em seguida foram filtrados através de membranas Millipore MF-AA (porosidade média de 0,8 μm), sendo o filtrado utilizado para o espectro. Empregou-se como branco água destilada.

ANEXO III

MODELOS DE AULIN-ERDTMAN

TABELA 1

Máximos de absorvância para alguns compostos modelos

COMPOSTO	MEIO DA SOLUÇÃO AQUOSA	MÁXIMOS DE ABSORVÂNCIA (nm)
1. Fenol, prod. comercial, p.f. 40,5 - 41°C	ácida básica	234 - 5 269 286
2. <i>o</i> -cresol, dest. a vácuo, recristalizado em n-heptano, p.f. 30 - 31°C	ácida básica	236 270 288
3. <i>m</i> -cresol, obtido pela dissociação de seu fenil ure- tano (p.f. 115,5°C), destilado, remoção das impure- zas, redistilado. Óleo incolor, p.f. 199 - 200°C, $n_D^{21,5} = 1,5355$	ácida básica	237 271 288 - 9
4. <i>p</i> -cresol, prod. comercial p.f. 35,5°C	ácida básica	220 236 - 7 276 - 7 295
5. Saleginin, recristalizado em benzeno (p.f. 84 - 84,5°C) e água (mesmo p.f.)	ácida básica	237 273 291 - 2
6. Ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico, recristalizado em água, seco no vácuo a 75°C, p.f. 214,5 - 215,5°C	ácida neutra básica	255 246 280
7. Catecol, produto comercial, p.f. 104 - 105°C	ácida básica (adicionado Na ₂ SO ₃ e atmosfera de N ₂)	253 - 4 275 298
8. Resorcinol, produto comercial, p.f. 109,5°C	ácida básica	273 291
9. Hidroquinona, recristalizado em água, p.f. 171 - 171,5°C	ácida básica (adicionado Na ₂ SO ₃ e atmosfera de N ₂)	220 288 - 9 325
10. Orcinol, recristalizado em etanol e benzeno, seco, p.f. 107 - 108°C	ácida básica	272 - 3 292 278
11. Guaiacol, destilado, recristalizado em soda p.f. 29 - 29,5°C	ácida básica	239 274 289
12. Álcool coniferílico, recristalizado em CH ₂ Cl ₂ , p.f. 75 - 76°C	ácida básica	261 287 310 - 2
13. Vanilina, prod. comercial, p.f. 82°C	ácida básica	230 248 - 9 279 309 347 - 8
14. Acetovanilone, recristalizada em água, p.f. 114,5 - 115°C	ácida básica	228 246 275 303 - 4 342
15. 4-Hidroxi - 3,5-dimetoxi-1-propilbenzeno, p.e. 285°C	ácida básica	247 - 8 272 - 3 288 - 9
16. 4-Hidroxi - 3,5-dimetoxi-1-alilbenzeno p.e. 156 - 156,5°C	ácida básica	250 - 1 271 - 2 286 - 7
17. Aldeído siríngico, recristalizado em água, p.f. 111,5 - 112°C	ácida básica	249 306 - 7 363 - 5
18. Ácido siríngico, recristalizado em água, p.f. 203 - 205°C	ácida neutra básica	228 - 9 272 - 5 262 302

TABELA 2

Máximos de absorvância das curvas $\Delta\epsilon$ para alguns compostos modelos

COMPOSTO	CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE $\Delta\epsilon$ (solução)	MÁXIMOS DE ABSORVÂNCIA DAS CURVAS $\Delta\epsilon$, EM m μ	
1. Fenol prod. comercial, p.f. 40,5 - 41°C	ácida - básica	235	287
2. o-Cresol, dest. a vácuo, recristalizado em n-heptano, p.f. 30 - 31°C	ácida - básica	236	289
3. m-Cresol, obtido pela dissociação de seu fenil uretano (p.f. 123,5°C) destil., remoção das impu rezas, redest. Óleo incolor p.f. 199 - 200°C, $n_D^{21,5} = 1,5363$	ácida - básica	237	289
4. p-Cresol, prod. comercial, p.f. 35,5°C	ácida - básica	238	295
5. Saleginin, recríst. em benzeno p.f. 84 - 84,5 °C e água (mesmo p.f.)	ácida - básica	237	292 - 3
6. Ácido p-hidroxibenzóico, recríst. em água, seco a vácuo a 75°C, p.f. 214,5 - 215,5°C	ácida - neutra neutra - básica ácida - básica	235	284 285
7. Catecol, prod. comercial, p.f. 104 - 105°C	ácida - básica		298 - 9
8. Resorcinol, prod. comercial, p.f. 109,5°C	ácida - básica		291
9. Hidroquinona, recríst. em água, p.f. 171 - 171,5°C	ácida - básica		325
10. Orcinol recríst. em etanol e benzeno, seco, p.f. 107 - 108°C	ácida - básica		292
11. Guaiacol, dest., recríst. em soda, p.f. 29 - 29,5°C	ácida - básica	240	290
12. Alcool coniferílico recríst. em CH ₂ Cl ₂ p.f. 75 - 76°C	ácida - básica	235	287 317
13. Vanilina, prod. comercial, p.f. 82°C	ácida - básica	248	348
14. Acetovanilone, recríst. em água, p.f. 114 - 115°C	ácida - básica	246	342 - 3
15. 4-Hidroxi-3-5 dimetoxi-1-propilbenzeno, p.e. 285°C	ácida - básica	250	289
16. 4-Hidroxi-3-5-dimetoxi-1-alilbenzeno, p.e. 156 - 156,5°C	ácida - básica	235	288 - 9
17. Aldeído siríngico, recríst. em água, p.f. 111,5 - 112°C	ácida - básica	249	365
18. Ácido siríngico, recríst. em água, p.f. 203 - 205°C	ácida - neutra neutra - básica ácida - básica	251 231 234	303 307