

ESTUDO DE REMOÇÃO DE ORGANO-HALOGENADOS E ELEMENTOS-TRAÇO EM EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA*

Sonia M. B. Frizzo**, Maria C. M. Silva**, Celso E. B. Foelkel***, Ayrton F. Martins**

RESUMO

Este trabalho descreve procedimentos propostos para o tratamento de efluentes secundários de indústria de celulose, aproveitando resíduos sólidos industriais ("dreg", "grit", cinza pesada) e carvão ativo. As amostras foram caracterizadas em relação aos teores de organo-halogenados (AOX) e elementos-traço (Cu, Zn, Pb e Cd). A seguir, foram submetidos à polimento com cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes-floculantes e, "dreg", "grit", cinza pesada e carvão ativo como coadjuvantes de floculação. A maior redução de concentração em relação a organo-halogenados ocorreu com a adição de cloreto férrico e carvão ativo 2. Os teores de elementos-traço foram reduzidos com a utilização de cloreto férrico e resíduos sólidos.

Palavras-chave: elementos-traço, organo-halogenados, efluentes, sólidos resíduos.

* Trabalho apresentado no Iº Simposio Sul-Americano e IIº Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas - Foz do Iguaçu - Paraná - Brasil. 6 - 10 nov./1994.

** Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Campus - Camobi, Km 9, CEP 97.119-900 - Santa Maria - Rio Grande do Sul - Brasil.

*** Riocell S.A., Rua São Geraldo, 1680, C.P. 108, CEP 92.500-000 - Guaíba - Rio Grande do Sul - Brasil.

ESTUDO DE REMOÇÃO DE ORGANO-HALOGENADOS E ELEMENTOS-TRAÇO EM EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA*

Sonia M. B. Frizzo**, Maria C. M. Silva**, Celso E. B. Foelkel***, Ayrton F. Martins**

RESUMO

Este trabalho descreve procedimentos propostos para o tratamento de efluentes secundários de indústria de celulose, aproveitando resíduos sólidos industriais ("dreg", "grit", cinza pesada) e carvão ativo. As amostras foram caracterizadas em relação aos teores de organo-halogenados (AOX) e elementos-traço (Cu, Zn, Pb e Cd). A seguir, foram submetidos à polimento com cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes-floculantes e, "dreg", "grit", cinza pesada e carvão ativo como coadjuvantes de floculação. A maior redução de concentração em relação a organo-halogenados ocorreu com a adição de cloreto férrico e carvão ativo 2. Os teores de elementos-traço foram reduzidos com a utilização de cloreto férrico e resíduos sólidos.

ABSTRACT

This work describes procedures proposed for the treatment of secondary effluents from the pulp industry, using solid industrial residues, ("dreg", "grit", heavy ash), active carbon. The samples were characterized in relation with their contents of organohalogen compounds and trace elements. Afterwards, they were submitted to a coagulation step with ferric chloride and aluminium sulphate as coagulants/flocculants and "dreg", "grit", heavy ash and active carbon as coadjuvants of flake process. The major reduction in relation to organohalogen concentration occurred with the addition of ferric chlorid and active carbon 2. The trace-elements contents were reduced with the use of ferric chloride and solid residues.

INTRODUÇÃO

A possibilidade de utilização de resíduos sólidos ("dreg", "grit" e cinzas), no tratamento de efluentes COOKSON (1980), constitui uma atraente alternativa para o reaproveitamento de indesejáveis em indústrias de celulose e papel. O uso de carvão ativado, no entanto, como

* Trabalho apresentado no Iº Simpósio Sul-Americano e IIº Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas - Foz do Iguaçu - Paraná - Brasil. 6 - 10 nov./1994.

** Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Campus - Camobi, Km 9, CEP 97.119-900 - Santa Maria - Rio Grande do Sul - Brasil.

*** Riocell S.A., Rua São Geraldo, 1680, C.P. 108, CEP 92.500-000 - Guaíba - Rio Grande do Sul - Brasil.

coadjuvante de floculação em sistemas de tratamento de efluentes industriais, constitui um procedimento muito bem conhecido GRULICH et al. (1973) e AWWA (1974).

A preocupação com a concentração de organo-halogenados em efluentes de indústria de celulose Kraft é justificada, ainda hoje, em virtude do emprego de cloro e de dióxido de cloro em um dos estágios dos processos convencionais de branqueamento da polpa MARWAH et al. (1991) e SÜSS et al. (1990). Estes produtos, entrando em contato com a lignina, além de acabarem por atribuir cor à água, geram compostos organo-halogenados, que, quando não controlados, podem contaminar todos os organismos da estrutura trófica CELESTE & CÁCERES (1987), BLAKE & ZUNCICH (1991) e BRYANT et al. (1991).

Os elementos-traço, por sua vez, devem ser controlados, já que podem ficar acumulados no sedimento e, após algum tempo, serem mobilizados por plantas e animais. É, pois, de grande importância a determinação da concentração desses elementos nas frações lábeis disponíveis para o meio aquático, em geral.

MATERIAL E MÉTODOS

AMOSTRAGEM

As amostras de efluente, sem que tenham recebido qualquer tipo de coagulante, foram coletadas do transbordo do tratamento secundário da indústria RIOCELL S.A. (Gualba, RS), tendo sido acondicionadas, em recipientes de vidro, para as medidas de AOX (organo-halogenados reunidos) e, para as determinações de elementos-traço, em frascos de polietileno. Os recipientes foram então devidamente rotulados e armazenados em câmara fria DIN (1985), APHA AWWA (1985) e AGUDO (1987).

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A presente investigação dividiu-se em três etapas: (a) caracterização geral do efluente, (verificação da concentração de AOX e dos teores de elementos-traço (Cu, Zn, Pb e Cd)); (b) aplicação dos tratamentos com coagulantes [$Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$, AZEVEDO NETO (1976)] e adsorventes ("dreg", "grit", cinza pesada e carvão 1 e 2); (c) caracterização pós-tratamento do efluente (determinação de AOX e de elementos-traço).

"Dreg" e "grit" são resíduos sólidos gerados durante a fase de recuperação do licor de cozimento da produção de polpa sulfato. Cinza pesada provém da caldeira de força, da queima

do carvão mineral em unidade termoeletrica que abastece a própria indústria. Carvão 1 é Merck e o Carvão 2 Tanacarro.

MÉTODOS DE ANÁLISE

A determinação de organo-halogenados totais (AOX) foi realizada com auxílio do aparelho de adsorção marca EUROGLAS ECS 1000, DIN (1985) e SCAN (1989).

Os teores de elementos-traço (ET) foram medidos segundo método PERKIN-ELMER (1982), em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo 3030, com forno de grafite HGA-400, amostrador automático AS-40 e impressora PR-100. Fez-se uso da técnica de adição de padrão para todos os elementos analisados, no caso, com auxílio de padrões certificados NIST (Estuarine Sediment Nr. 1646), BETTINELLI, et al. (1986).

Os tratamentos aplicados ao efluente constaram de 12 combinações entre coagulantes/floculantes e adsorventes: FeCl_3 sem adsorvente; FeCl_3 e "grit"; FeCl_3 e "dreg"; FeCl_3 e cinza pesada; FeCl_3 e carvão 1; FeCl_3 e carvão 2; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sem adsorvente; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e "grit"; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e "dreg"; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e cinza pesada; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e carvão 1; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e carvão 2. Esta etapa foi realizada com o auxílio do teste de Jarro, onde foram colocados, respectivamente, o adsorvente, a amostra e o coagulante, corrigindo-se o pH para 4,7 (no caso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e 4,0 (para FeCl_3). O programa de agitação foi: alta velocidade, por 1 minuto, seguindo-se 15 minutos, à baixa velocidade; depois disto, deixou-se em repouso por 30 minutos.

No sobrenadante resultante, determinaram-se valores para o teor de AOX e para os elementos-traço (Cu, Zn, Pb e Cd).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Organo-halogenados (AOX)

A média da concentração de AOX para o efluente sem tratamento foi de 3,55 mg/L.

O Quadro 1 apresenta o comportamento do efluente, no que se refere ao parâmetro AOX, quando submetido ao teste de Kruskal-Wallis (grupo que apresentou o menor valor para a média de AOX), em relação aos tratamentos a que foi submetido.

QUADRO 1 - Resumo estatístico do comportamento do AOX, em função dos tratamentos.

MEDIDA ESTATÍSTICA	AOX
Número de observações	88
Desvio padrão	0,36
CVP (%)	36,36
AOX mediana (mg/L)	0,97
Menor valor encontrado (mg/L)	0,37
Maior valor encontrado (mg/L)	2,17

O Quadro 2 mostra a percentagem de amostras classificadas com menor e maior concentração de AOX, a Figura 1 mostra a percentagem de amostras com menor concentração de AOX.

QUADRO 2 - Distribuição relativa de amostras classificadas segundo o floculante e a concentração de AOX (mg/L).

CLASSIFICAÇÃO	$Al_2(SO_4)_3$	$FeCl_3$
Numero de amostras classificadas no grupo de maior concentração de AOX	45,83	11,43
Numero de amostras classificadas no grupo de menor concentração de AOX	54,17	88,57
TOTAL	100,00	100,00

De acordo com o Quadro 2, o coagulante que apresentou melhor resultado foi o cloreto férrico, porque 88,57 % das amostras foram classificadas como as que apresentaram menor concentração de AOX. Partindo-se deste fato, averiguou-se qual seria, então, a concentração mais adequada deste coagulante. Realizou-se, pois, da mesma forma que antes, o agrupamento do número de amostras com as concentrações de 200, 250 e 350 mg/L, para as que tinham maior concentração em AOX, e, também, para as que tinham menor concentração. Maior número de amostras com menor concentração de AOX, foram obtidas com as amostras tratadas com 350 mg/L de cloreto férrico.

Frente ao exposto, foi necessário categorizar os dados em duas classes, sem adsorvente e com adsorvente. A indústria tem, naturalmente, interesse em reaproveitar seus resíduos sólidos. Não há diferença significativa, ademais, entre os diversos tipos de adsorventes, segundo os vários procedimentos estatísticos empregados, com excessão do carvão 2 e do "grit", que apresentaram um maior número de amostras com menores teores de AOX.

As concentrações testadas de carvão 2 (100, 150 e 200 mg/L) também não apresentaram diferenças significativas, bem como as concentrações de "grit" (58,2 e 78,3 mg/L).

- **Elementos-traço (ET)**

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

O Quadro 3 traz os resultados médios obtidos na determinação de zinco, cobre, chumbo e cádmio. A amplitude total, obtida mediante a diferença dos resultados obtidos em cada tratamento, encontra-se no Quadro 4.

QUADRO 3 - Resultados médios obtidos na análise de elementos-traço.

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

Analisando-se os resultados do Quadro 3, constata-se que no processo de caracterização obteve-se uma concentração média de 1,170 mg/L de zinco. Interpretação semelhante, pode ser obtida para os demais tratamentos.

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

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que:

- o melhor coagulante/floculante testado para redução de AOX foi o cloreto férrico, na concentração de 350 mg/L, o adsorvente mais efetivo foi o carvão 2, que, por razões econômicas pode ser usado na concentração de 100 mg/L, seguindo-se do "grit" que deve ser usado na menor concentração testada, ou seja 78,3 mg/L;

- o melhor coagulante/floculante para redução de ET foi cloreto férrico, na concentração de 250 mg/L, coadjuvado por resíduos sólidos industriais, nas concentrações de:
 - 70,6 mg/L de "dreg", para o zinco;
 - 78,8 mg/L de cinza pesada, para o cobre;
 - 70,6 mg/L de "dreg", para o chumbo;
 - 58,2 mg/L de "grit", para o cádmio.
- houve redução da concentração de AOX e dos teores de ET no decurso dos diversos tratamentos propostos, o que evidencia a eficiência de todos os tratamentos investigados.
- como conclusão final, face aos resultados obtidos, evidencia-se o fato de que a utilização de cloreto férrico como coagulante/floculante pode constituir fator de grande economia, uma vez que existe a possibilidade de ser produzido a partir do excedente de processo (cloro/Hcl) e de minério de ferro, a baixo custo específico. Associado seu uso, ao dos coadjuvantes residuais ("dreg", "grit" e cinza pesada), pode-se obter excelentes resultados, com grande economia de insumos.

BIBLIOGRAFIA

- COOKSON, J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: CHEREMISINOFF, P.N.; ELLEBUSH, F. Carbon adsorption handbook, p.241-279, Ann Arbor, Michigan, 1980.
- GRULICH, G. HUTTON, D. G., ROBERTACCIO, F. L. & GLOTZER, H. L. Treatment of organic chemicals plant wastewater with the Dupontpac process, Alche Symposium Series, New York, 69(129):127-134, 1973.
- AWWA Standards For Granular Activated Carbon. Journal American Water Works Association, Washington, 66(11):672-681, 1974.
- MARWAH, N., JOYCE, T. W., CHEN, C. L. & GRATZL, J. S. A simple process modification to reduce chloro-organic (AOX) formation in the bleachplant. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, Atlanta, Anais, 2 - 1029-1031, 1991.
- SÜSS, H. U., NUMMERFROH, N., EUL, L. W. & MEIR, J. Environmental aspects of short-sequence bleaching. Jamell, Hasan, Atlanta, 482-492, 1991.

- CELESTE, M. F., CÁCERES, O. Restduos de praguicidas clorados na represa do Ribeirão do Lobo (Broa) e nos seus rios tributários. *Ciência e Cultura*, São Paulo, 39(1):66-70, 1987.
- BLAKE, N.R., ZUNCICH, J.L. Reduction of chlorinated organic in pulp and paper mill effluent. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, Atlanta, Annis, 1 - 445-451, 1991.
- BRYANT, C.W., DETTMER, J.W., BARKLEY, W.A. Removal of organic chlorine and color from kraft wastewater and lagoon sludge under alternate treatment conditions. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, Atlanta, Annis, 2 - 807-812, 1991.
- DIN. Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX): Germany, DIN 38409. Germany, part 14, 1985.
- APHA AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 1268 págs. Apha Awwa, Washington, 1985.
- AGUDO, E.G. Guia de coleta e preservação de amostras de água. 150 págs. CETESB, São Paulo, 1987.
- AZEVEDO NETO, J.R., POVINELLI, J., PARLTORRE, A. C., HESPANOL, L., ROSSIN, A. C. & YAGUINUMAS, S. Técnica de abastecimento e tratamento de água. 2 - 951 págs. CETESB, São Paulo, 1976.
- SCAN. Effluents from pulp mills: organically bound chlorine by the AOX method. Denmark, SCAN-W 9:89, 1989.
- PERKIN-ELMER. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Catálogo, 1982.
- BETTINELLI, M., PASTORELLI, V., BARONI, U. STPF Determination of trace metals in fly ash samples. *Atomic spectroscopy, Piacenza*, 7(2):45-48, 1986.

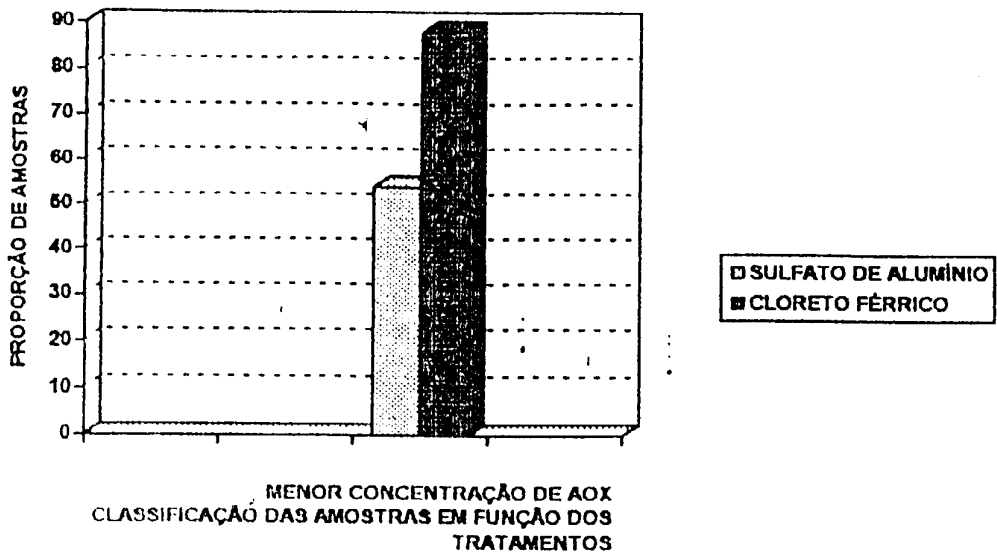


FIGURA 1 - Distribuição relativa de amostras classificadas segundo os coagulantes/floculantes e a concentração de AOX (mg/L).