LUIZ HENRIQUE HORTA DE MACEDO

*TRATAMENTO DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS DE UMA FÁBRICA
DE CELULOSE E PAPEL PELO PROCESSO KRAFT*

Trabalho apresentado à Fa-
culdade de Saúde Pública da
USP para obtenção do título
de Mestre em Saúde Pública.

SÃO PAULO

1975

BIBLIOTECA
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SP - 8

AGRADECIMENTOS

Ao professor Samuel Murgel Branco, pelo interesse e dedica
ção demonstrados na orientação;

À srta. Daisy Pires Noronha a quem devemos a revisão bibliou
gráfica;

À colega Vitória Monteiro Utta, pela colaboração prestada na
elaboração final do texto;

Enfim , a todos aqueles que, direta ou indiretamente colabou
raram na consecução deste trabalho, nossa gratidão.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	1
II. A MADEIRA	4
<i>Madeira de Fibra Curta</i>	5
<i>Madeira de Fibra Longa</i>	6
<i>Composição Química</i>	7
<i>Estrutura Química</i>	11
<i>Estrutura da Fibra de Celulose</i>	14
<i>Celulose Química Obtida da Madeira</i>	16
III. PROCESSO DE MANUFATURA DE POLPA DE CELULOSE E PAPEL PELO PROCESSO KRAFT.....	18
IV. RECUPERAÇÃO E RECIRCULAÇÃO DOS DESPEJOS DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL.....	26
<i>Recuperação</i>	26
<i>Recirculação</i>	33
V. TRATAMENTO	41
<i>Decantação</i>	41
<i>Precipitação Química</i>	44
<i>Tratamento Biológico</i>	48
<i>Outros Métodos</i>	60
VI. CONCLUSÕES	65
RESUMO	66
SUMMARY	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

I - INTRODUÇÃO

Dentre as indústrias que mais vem crescendo no parque industrial brasileiro, destaque especial deve ser dado à de celulose e papel.

Vários fatores, entre os quais o déficit de produção em relação ao consumo, o incentivo do Governo à industrialização e ao reflorestamento, podem ser citados como impulsionadores da expansão.

No panorama mundial a posição brasileira é a seguinte:

TABELA 1 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE CELULOSE E PAPEL EM 1973

1.000 t/ ano

PAÍS	CELULOSE	PAÍS	PAPEL
U.S.A.	43.000	U.S.A.	56.100
CANADÁ	18.600	JAPÃO	16.000
JAPÃO	10.100	CANADÁ	13.100
SUÉCIA	9.500	RÚSSIA	7.900
RÚSSIA	7.900	ALEMANHA	6.400
FINLÂNDIA	6.700	CHINA	5.900
NORUEGA	2.200	FINLÂNDIA	5.400
FRANÇA	1.900	SUÉCIA	5.200
ALEMANHA	1.800	FRANÇA	4.800
CHINA	1.700	INGLATERRA	4.700
BRASIL	1.200	ITÁLIA	4.100
		ESPANHA	1.900
		HOLANDA	1.700
		BRASIL	1.600

Fonte: Associação Paulista dos Fabricantes de Papel e Celulose/ 1974.

O crescimento industrial assim se comportou:

TABELA 2 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL
ENTRE 1973 e 1974 t/ano

PRODUTO	1973	1974
CELULOSE	971.687	1.129.526
PAPEL	1.587.403	1.853.616

Fonte: Associação Paulista dos Fabricantes de Papel e Celulose

houve portanto, um crescimento de 16,24% p/ celulose e 16,77% pa
ra papel.

Estudos de crescimento da produção industrial feitos pela Associação dos Fabricantes de celulose e papel nos dão os seguin
tes prognósticos:

TABELA 3 - PREVISÃO DE CRESCIMENTO ATÉ 1980 DA PRODUÇÃO DE CELULO-
SE E PAPEL EM 1000 t/ ano

ANO	CELULOSE	PAPEL
1975	1.600	2.300
1976	2.000	2.700
1977	2.600	3.000
1978	3.000	3.400
1979	3.180	3.600
1980	3.200	3.800

Fonte: Ass. Paulista dos fabricantes de Celu-
lose e papel

Verificando o consumo brasileiro de papel, 22,6 kg. per

capta em 1974, comparado aos 290 kg per capita dos Estados Unidos, no mesmo ano, vemos que existe uma defasagem muito grande que provavelmente tenderá a diminuir. Haverá, portanto, grande solicitação no mercado interno que será necessariamente abastecido pela nossa indústria uma vez que a política do Governo Federal é diminuir importações.

Assim os números acima apresentados, que poderão à primeira vista parecer muito pretenciosos, se tornam necessários, fazendo crer que serão alcançados e, talvez, ultrapassados em pouco tempo.

Ocorre que este tipo de indústria consome enormes quantidades de água e produz um caudal de águas residuárias com alto poder poluidor e de difícil tratamento.

Neste trabalho nos propomos descrever o processo industrial, individualizar os despejos bem como destacar o reaproveitamento de produtos, a reutilização de águas e, finalmente, abordar o problema do tratamento.

Para que possamos trilhar o proposto, vamos iniciar nosso estudo pela análise da matéria prima.

II - A MADEIRA

A madeira é uma substância complexa tanto do ponto de vista anatômico quanto químico. A estrutura anatômica afeta as propriedades de resistência, aspecto, resistência a penetração por água e produtos químicos, resistência ao apodrecimento, qualidade dos materiais constituintes e reatividade química. Para se poder usar a madeira efetivamente, do ponto de vista químico, há necessidade não somente, de um conhecimento da quantidade das várias substâncias, como também como elas estão distribuídas na parede da célula.

As células que constituem o elemento estrutural da madeira são de vários tamanhos e formas e são firmemente ligadas entre si. Células ocas podem ser vazias ou parcialmente cheias de resinas ou com crescimento intrusivo de um tipo de célula na outra. Células alongadas são conhecidas como fibras e variam bastante de comprimento entre as espécies.

Do ponto de vista dos fabricantes de celulose e papel, as madeiras pertencem a dois grandes grupos:

- a) madeiras que fornecem fibra curta;
- b) madeiras que fornecem fibra longa.

No primeiro caso elas tem em média 1 mm. de comprimento, enquanto no segundo variam de 3 a 8 mm. Como exemplo de madeira de fibra curta temos o eucalipto e de fibra longa o pinho.

Muitas propriedades mecânicas da madeira tais como resistência a flexão, a compressão e dureza dependem também da densidade da madeira. As madeiras pesadas são geralmente mais resistentes. A densidade é grandemente determinada pela espessura relativa da parede das células e pela proporção entre células de parede espessa e delgadas presentes.

Em climas temperados, as árvores produzem anéis de crescimento bem marcados, cada ano, composto de células de parede delgada formadas na primeira estação de crescimento, chamada madeira de primavera, e células de parede mais espessa formada mais tarde, chamada madeira de verão. Estas duas qualidades de células são mal diferenciadas em algumas espécies e bem em outras. Mudanças na espessura da parede celular para os dois tipos de madeira formados pode ocorrer de maneira gradual ou abrupta.

As células logo abaixo da casca, que tem ativa participação nos processos vitais, formam a zona externa da camada de vasos de seiva que podem variar em espessura e no número de anéis de crescimento que contém. As células dos vasos mais interiores se tornam inativas e formam o cerne. O cerne de muitas espécies é menos poroso e mais resistente ao apodrecimento que a parte condutora de seiva. Isto se deve principalmente aos materiais que são depositados dentro dos vasos já inativos do cerne e portanto tem grande importância na preservação da madeira.

Assim, devido a grande variação estrutural nas madeiras, há muitas possibilidades de seleção de espécies para propósitos específicos.

ESTRUTURA TÍPICA DA MADEIRA

1 - Madeira de fibra curta.

A figura 1⁷ ilustra a estrutura celular de um cubo com 0,8 mm. de aresta de uma madeira de fibra curta. O plano horizontal TT do bloco correspondente a diminuta porção da superfície de topo de um pedaço de tronco ou a superfície final de uma acha de lenho. O plano RR corresponde a superfície de corte paralela ao raio (o centro da árvore está à direita) e o plano vertical TG corresponde a superfície de corte no ângulo direito do raio ou tangencialmente dentro do tronco. Neste tipo de madeira estes planos correspondem aos planos principais de corte onde a madeira deve ser serrada.

Existem para esse tipo de madeira, vasos especializados ou poros, P, para condução de seiva em contraste com a madeira de fibra longa, onde a seiva é conduzida através das fibras.

Os vasos são constituídos de células relativamente grandes, com extremidades abertas colocadas umas sobre as outras em distâncias relativamente longas. No cerne e no interior da parte condutora de seiva, em muitos casos os poros estão cheios com material tipo espuma de crescimento interno das células adjacentes (Tylosis). Os poros variam consideravelmente de tamanho sendo visíveis a olho nu em muitas espécies. Existem casos em que os extremos de cada célula, que possuem poros, são inteiramente abertos enquanto em outras eles são separados por uma grade como indicado em SC.

A maior parte das menores células vista na secção transversal são fibras F que dão resistência à madeira. Elas tem usualmente cavidades e paredes relativamente espessas. Locais adelgaçados ou buracos, K, nas paredes da fibra, permitem a passagem de seiva de uma cavidade para outra. Os raios WR, são faixas de células horizontais, curtas, estendidas na direção radial. Na região da seiva eles estocam alimentos e distribuem-no na horizontal. No cerne, elas contêm materiais estranhos ou extrativos. Estas células curtas constituem fonte de fina polpa. Na figura 1, a maioria dos raios mostrados na face TG estão desenhados como sendo duas células largas, mas a largura varia em diferentes espécies de uma para mais de cinquenta células.

Em climas temperados, o crescimento de um ano, AR, comumente conhecido como anel anual, é em geral bem definido. Como regra, a madeira formada no início da estação de crescimento é mais porosa que a formada mais tarde.

Todas as células, incluindo poros, fibras, células radiais, são firmemente cimentadas por uma fina camada ou lamela intermediária ML. Esta camada pode ser dissolvida por certos produtos químicos, permitindo assim a separação, como é feito na produção de polpa.

2 - Madeira de fibra longa.

A figura 2⁷ ilustra a estrutura celular da secção de um cubo de 0,8 mm. de aresta de uma árvore de fibra longa. Os três planos TT, RR e TG representam os mesmos planos descritos anteriormente para a madeira de fibra curta.

As unidades retangulares que caracterizam a face superior são secções através das células verticais que transportam água, TR. Suas paredes se constituem na maior parte de madeira do tronco. Entre as várias unidades celulares está a camada de cimentação ou lamela média ML. As células de madeira do primeiro período anual de crescimento são distinguíveis por seu grande tamanho. Juntamente com as células menores que crescem posteriormente formam o anel de crescimento AR.

Os raios de madeira, WR, estocam e distribuem horizontalmente o alimento para a árvore. Estes raios e mais os raios fusiformes FWR ou raios horizontais que contêm resina, HDR, são encontra

dos na superfície final como lâminas finas correndo através dos raios. O grande buraco, VRD, no centro da face superior é um duto vertical de resina.

O símbolo, SP, indica um simples fosso, uma porção não espessada da parede da célula através da qual a seiva passa das células radiais para as fibras e vice-versa. As fendas de bordo, BP, vistas na secção da superfície, TG, tem suas margens suspensas pelas paredes das células que a circundam.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As figuras 1 e 2 mostram que a madeira consiste principalmente de unidades de fibras tubulares verticalmente orientadas ou células cimentadas por uma lamela. Os vários componentes químicos estão distribuídos em uma rede apertada por essa estrutura.

A composição elementar média da madeira é a seguinte:

Carbono	49%
Hidrogênio	6,1%
Nitrogênio	0,1 - 0,3%

As cinzas estão entre 0,2 - 1,0% . Algumas espécies raras chegam a ter mais de 8%. O oxigênio, é claro, constitui grande parte do balanço.

Na descrição de componentes químicos da madeira é comum diferenciar os pertencentes à parede da célula dos demais. Os componentes da parede da célula são a lignina e a fração carbohidratada total que consiste de hemicelulose e celulose.

Os materiais não celulares se constituem de substâncias que podem ser removidas por extração com solventes não reativos, resíduos de proteínas do protoplasma das células em crescimento e constituintes minerais, alguns dos quais de difícil remoção. A distinção entre constituintes da parede celular e os demais materiais é arbitrária. Há extrema variação nas características dos materiais não pertencentes à parede celular em diferentes madeiras com valor variando entre quatro e mais de 20%. Os extrativos ou a falta deles afeta importantes fatores, tais como cor, durabilidade, gosto (para madeira usada em contacto com alimentos), inflamabilidade e características da polpa.

Fig. 1
Estrutura Celular
de madeira de
fibra curta.

Fig. 2
Estrutura Celular
de madeira de
fibra longa.

Lignina: - É um componente da parede da célula não carbohidratado. Corresponde de 18-28% da madeira e está presente na lamela média e em camadas da parede da célula.

Uma definição da lignina em termos de sua estrutura química tem sido objeto de muita pesquisa, pois os processos para isolá-la provocam mudanças que variam de acordo com o método usado. Como resultado dos trabalhos até hoje executados, resultou a seguinte fórmula estrutural¹³.

Esta molécula sintetizada por processos naturais tem peso molecular de 6.000 a 10.000.

No que tange a sua obtenção quando do processo de digestão para se produzir a polpa de celulose, o polímero sofre vários graus de degradação obtendo-se finalmente uma mistura de o polímero não degradado até pequenos fragmentos. As cadeias benzênicas podem tornar-se totalmente sulfonadas mudando seu comportamento químico. Os fragmentos, quer sulfonados ou não, ainda possuem cor marron escura pois possuem característica estrutural responsável pela cor. Isto quer dizer que para a remoção da cor deve-se remover os polímeros inteiros sulfonados como também os fragmentos sulfonados ou não.

A lignina presente no licor negro é um colóide liofílico onde os polímeros se mantêm em suspensão por forças de solvatação.

A camada de água de solvatação forma uma proteção à volta de cada partícula impedindo coagulação e coacervação.

Carbohidratos da parede celular:- Os carbohidratos são os componentes de maior importância da parede celular somando em muitos casos 65-75% do peso da madeira. A hidrólise da fração total de carbohidratos produz principalmente açúcares simples e glicose primária.

Hemicelulose:- Os carbohidratos contidos na parede celular são a celulose e a hemicelulose. Historicamente, a hemicelulose foi definida como a porção mais facilmente hidrolizável da celulose. Estruturalmente, o material é amorfo.

A distinção entre a celulose e a hemicelulose é principalmente de interesse acadêmico, não havendo método para se distinguir claramente uma substância da outra ⁷.

Análises de celulose da madeira com fins técnicos, frequentemente expressam sua composição em termos de α , β e γ celulose. A distinção está baseada em solubilidade em alcali. Em geral α celulose é insolúvel em 17,5% de hidróxido de sódio, β celulose é a porção solúvel precipitada por acidificação e γ celulose é a parte solúvel não precipitada por acidificação.

Celulose:- A celulose é um polímero carbohidratado composto de unidades anidroglicose e tem a fórmula empírica $C_6H_{10}O_5$. Esta unidade é o elemento estrutural principal e o maior constituinte da parede da célula de árvores altas. A celulose também é encontrada nas formas inferiores de vegetais tais como musgos, samambaias, algas e fungos. Seu isolamento em bactérias e membros do reino animal tem sido relatado. A celulose é a mais abundante e versátil de todas as ocorrências de compostos orgânicos naturais e tem crescente importância na vida do homem civilizado como componente de muitos produtos de uso diário. É relativamente barata e ao contrário de outros materiais básicos, é renovável.

A celulose recebeu seu nome do agricultor francês Anselme Payen (1795 - 1871) que foi o primeiro a separar a madeira em suas partes componentes. Ele isolou um material fibroso branco que chamou de celulose. Sua investigação das células das plantas levou-o

a conclusão que a celulose era um constituinte estrutural fundamental e uniforme da parede celular das plantas superiores. Outros investigadores desse período acreditaram, incorretamente, que alguns outros constituintes da parede da célula (lignina, hemicelulose, pectina) eram quimicamente parte da celulose. A lignina e hemicelulose encontram-se intimamente associadas a celulose em quantidades variáveis dependendo da espécie de planta, o que torna a separação e purificação da celulose difícil. A existência de um vínculo químico entre a celulose e outros constituintes da parede da célula não é largamente aceito até hoje, enquanto a existência de um vínculo entre a hemicelulose e a lignina é ainda um ponto controvertido.

A celulose purificada, largamente usada na manufatura de produtos e derivados, é frequentemente chamada de celulose química ou polpa. Historicamente, o algodão que contém somente 1 a 2% de impurezas não celulósicas no estado nativo, tem sido o padrão de pureza. Entretanto, técnicas de separação e purificação tem tomado impulso e já se pode ter celulose química de madeira, principalmente, equivalente em pureza ao algodão.

A celulose é usada na sua forma natural de fibra em produtos tipo papel e para a fabricação de derivados (nitrato de celulose, etil celulose, acetato de celulose, metil celulose, carboximetil celulose) e produtos de celulose regenerada (fibras para vestuário, viscose rayon, celofane).

Estrutura Química

A celulose é um polímero polidisperso de alto peso molecular, compreendendo uma longa cadeia de unidades D-glicose unidas por ligações B-1, 4 glicosídica. Existe a possibilidade de que uma pequena porcentagem de ligações sejam outras que não B-1,4. A presença de traços de outros açúcares que D-glicose unidos por ligações que não B-1, 4 não está excluída embora caso essas ligações ocorram, elas existirão somente em muito pequena extensão. A estrutura da celulose está baseada nos seguintes fatos:³

- A análise da combustão mostra uma composição elementar-
 $C_6H_{10}O_5$.
- A hidrólise produz pelo menos 95% de glicose.
- Ensaios de hidrólise parcial levam a celobiose e altos

membros de séries homólogas.

- Acetólise levam a octacetato de celobiose;
- A rotação ótica e a cinética da hidrólise ácida indica que pelo menos 99,9% das ligações é de configuração B;
- A formação de vários derivados da celulose prova que três grupos de hidroxilas alcoólicas são livres e permitem substituição;
- Análise de derivados de celulose mostra que dois grupos hidroxilas são secundárias e uma é primária;
- O grupo terminal não redutor na esquerda da fórmula da celulose mostrada a seguir, tem sido identificado pelo isolamento do 2, 3, 4, 6 tetrametil glicose da hidrólise da celulose metílica total;
- O grupo aldeído potencial mostrado à direita foi detectado por sua ação redutora:

Baseados na análise de conformação, uma apresentação estrutural melhor é dada pela fórmula:

A celulose existe em larga variação de tamanho molecular com vários graus de uniformidade. Na determinação do peso molecular, os métodos usuais aplicados a polímeros são usados. Esses métodos incluem a determinação dos grupos finais, determinação da viscosidade ou pressão osmótica, sedimentação por ultra centrífuga

ga e dispersão da luz, cada método produzindo um diferente tipo de peso molecular médio. Os métodos químicos tem a desvantagem de ressaltar o grupo final que no caso representa apenas uma pequena parcela do polímero.

Em todos os métodos, grandes cuidados devem ser empregados para assegurar que o peso molecular não seja alterado em extensão desconhecida, pelo processo usado de colocar o polímero em solução. Valores típicos de pesos moleculares para várias celulosas são mostrados na seguinte tabela:

TABELA - 4   VALORES REPRESENTATIVOS DE PESOS MOLECULARES PARA
CELULOSE E SEUS DERIVADOS

Material Analisado	Peso Molecular	Grau aproximado de polimerização
celulose nativa	600.000 - 1.500.000	3.500 - 10.000
algodão químico	80.000 - 500.000	500 - 3.000
polpa de madeira		
lona de pneu (regular a super III)	65.000 - 89.000	400 - 500
fibra de algodão e filamentos de raion	57.000 - 73.000	350 - 450
celofane	45.000 - 57.000	280 - 350
nitrocelulose comercial	16.200 - 875.000	100 - 3.500
acetato de celulose	28.000 - 58.000	175 - 360

Fonte: (1)

As propriedades relacionadas com a resistência da celulose, em geral estão relacionadas ao peso molecular e a configuração. Com isso, como ocorre com os demais polímeros, um decréscimo no peso molecular abaixo de certos valores, resulta na deterioração da resistência tanto para o produto natural quanto para os regenerados. Assim um teste de caracterização relativamente simples é

encontrado na medida da viscosidade. A uniformidade na distribuição do peso molecular também é importante na obtenção de propriedades físicas ótimas dos produtos de celulose. Algumas indicações do grau de uniformidade são obtidas pela determinação da solubilidade em 10 e 18% de hidróxido de sódio (valores S10 e S18), sob determinadas condições.

Determinações mais precisas podem ser feitas por fracionamento em derivados em etapas usualmente de trinitrato.

ESTRUTURA DA FIBRA DE CELULOSE

Embora a celulose seja o principal componente das células de todas as plantas, somente aquelas que produzem células alongadas em forma de fibra, em grande quantidade por unidade de área, são fontes econômicas de celulose.

Tanto as madeiras de fibra longa (também dita madeira dura) quanto as madeiras de fibra curta (também conhecidas como madeira mole) são fontes de fibras celulósicas para papel e uso químico. A estrutura da fibra é bastante diferente para cada tipo. As fibras longas tem secção transversal relativamente uniforme no sentido do comprimento e grande cavidade central ou lumen. O diâmetro é grande ($45\ \mu$) para as fibras de primeiro crescimento do anel e menor ($35\ \mu$) para as de crescimento tardio. As primeiras tem paredes delgadas ($2\ \mu$) enquanto as segundas são espessas ($5\ \mu$). A transição entre esses dois tipos de célula pode ser gradual ou abrupto dependendo da espécie. Um traço característico da fibra longa são buracos profundos na parede da célula. Em contraste a fibra curta tem forma de carretel e pequeno lumen. O terço médio da fibra tem cerca de $20\ \mu$ de diâmetro com espessura de parede de cerca de $4\ \mu$. Os buracos são relativamente esparsos. Diferenças de dimensões entre os dois tipos de célula de formação dos anéis são pequenas³.

A estrutura das fibras de madeira são complicadas pela presença de lignina e pequenas cadeias de hemicelulose polissacarídica.

A celulose existe em muitos níveis ordenados de orientação na fibra. No nível molecular, o raio X mostra longas cadeias arranjadas com muita ordem na região cristalina e passando gradualmente para regiões amorfas ou acessíveis para um baixo grau de

ordem. A cristalinidade e amorfosidade da celulose tem sido estudada por métodos físicos e químicos. Este último pode ser dividido em duas classes: aquelas que envolvem estudos cinéticos (por exemplo hidrólise ácida) e aquelas em que se pode contar com reagentes específicos que reagem com uma porcentagem limitada do número total de grupos hidroxilas presente (celulose amorfa).

Difração de raio X, espectrografia infravermelha, hidrólise ácida e mudança de densidade tem sido usadas para medir a acessibilidade. Os resultados obtidos por esses métodos raramente estão em acordo o que é de se esperar, pois cada método é arbitrário em sua própria definição do que é cristalino e não cristalino. Difração de raio X é considerado o método básico para todos os estudos por causa da direta relação entre a difração padrão e a ordem³.

Em alto nível, agregados de moléculas são mostrados pelo microscópio eletrônico formando fios chamados fibrilas que se aglomeram em estruturas de fibras visíveis à luz do microscópio. No exterior ou parede primária, fibrilas e seus aglomerados formam uma malha. Na parede secundária que é o principal elemento da estrutura da fibra, fibrilas de celulose são orientadas paralelamente uma às outras e formam uma espiral bem definida visível ao microscópio polarizador. A variação na distribuição do arranjo lateral e orientação mostram satisfatória correlação da estrutura física supramolecular com o comportamento químico da celulose.

Celulose cristalina de diversas procedências, tais como rami, madeira, algodão, animais e bactérias dão essencialmente idênticos diagramas de raio X. Esta forma é comumente conhecida como forma nativa da celulose, se bem que o termo mais geral "celulose I" seja hoje preferido. Se a celulose é regenerada de soluções ou passada através de um estado de alto intumescimento seguido de um tratamento com alcali forte, as moléculas mudam as características estruturais da celulose I para outra dita mercerizada ou celulose II, que é a forma comum encontrada no raion, celofane e algodão mercerizado.

A celulose III é formada pelo tratamento da celulose I ou II em amônia líquida ou etilamina seca. A celulose IV é preparada por certos tratamentos da celulose I ou II em alta temperatura. A celulose I é primeiro convertida em III e posteriormente em IV, enquanto a celulose II pode ser convertida diretamente a IV.

Espectroscopia infravermelha indica que as celulosas I e II dão diferentes formas de celulose III e IV. A celulose III tem sido transformada novamente em celulose I.

Celulose química obtida da Madeira

O mercado para celulose química (polpa) tem se tornado altamente competitivo. Daí resultar novos tipos de celulose no mercado que não existiam alguns anos atrás. Para produzir esses novos tipos de polpa uma grande variedade de matéria-prima (espécies de madeira) e uma variação muito grande de condições de processo são necessárias hoje.

Os maiores constituintes presentes na madeira podem ser assim apresentados:

TABELA 5 PERCENTAGEM DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DAS MADEIRAS DE FIBRA LONGA E CURTA

CONSTITUINTE	FIBRA LONGA	FIBRA CURTA
celulose	40 - 50	45 - 50
hemicelulose	20 - 30	20 - 25
lignina	25 - 30	20 - 25

Fonte: (3)

Constituintes em menor quantidade e que podem ser extraídos incluem (aromatizantes, fenois, polifenois, terpenos, resinas ácidas, ácidos graxos, esteres, etc.), proteínas, gomas e material inorgânico.

A fração carbohidratada polimerizada de uma árvore é estimada em 60 a 75% do peso da madeira. São esses materiais, especialmente a porção de celulose, que é desejada na maior produção possível e na forma menos degradada pelo processo de deslignifica

ção comumente chamado produção de polpa.

A ação do processo técnico de produção de polpa é dependente de muitos fatores, os mais importantes dos quais são: pH, temperatura, tempo e concentração química dos produtos empregados. A produção química da polpa de celulose pode ser definida como um tratamento (cozimento) da madeira com reagentes químicos até o ponto onde as fibras possam ser facilmente separadas uma das outras, isto é, sob forma de polpa. O processo de cozimento é largamente descrito como deslignificação, entretanto uma pequena parcela de lignina, ou materiais tipo lignina, permanece com as fibras. Uma substancial parcela de material carbohidratado é solubilizado com a lignina e alguns destruídos durante o processo. Em muitos casos, a maioria dos solventes "extratores" são removidos nesse estágio. Assim, o objetivo durante a manufatura da celulose química é remover constituintes não celulósicos para se obter um produto com grau de pureza e tamanho molecular especificado e também propriedades químicas bem determinadas. No entanto, para a indústria de papel, a polpa poderá conter grandes quantidades de vários carbohidratos não celulósicos.

Toda celulose química de madeira originalmente foi produzida pelo processo sulfito. O processo Kraft veio possibilitar a grande produção de polpa, no entanto, quando se tem necessidade de altíssima alvura tem-se utilizado do processo sulfito pois atinge-se graus de dissolução não satisfatório da celulose química Kraft³.

Quanto à pureza do produto, a introdução de uma pré-hidrólise ácida, antes da digestão pelo processo Kraft, possibilita a obtenção de excelente material bruto. Esse material, no entanto, é também mais difícil de branquear que a polpa a sulfito.

Dado ao fato que para a maioria das necessidades produtivas, a polpa Kraft oferece muito boas condições, este é hoje o processo mais difundido no mundo, sendo praticamente toda a produção de polpa do Estado de São Paulo produzida por esse processo.

III - PROCESSO DE MANUFATURA DE POLPA DE CELULOSE E PAPEL PELO PROCESSO KRAFT:

Vamos aqui descrever uma operação típica de produção de celulose pelo processo Kraft levando em conta o estágio de digestão por processo descontínuo. O processo contínuo de concepção mais atual, apenas modifica mecanicamente o que vamos descrever, não havendo portanto, nenhuma química.

Para melhor esclarecimento, juntamos fluxogramas esquemáticos nas figuras 3, 4 e 5.

As principais operações pela ordem de sequência são:

- 1 - *Descascamento*- A madeira em toras, é inicialmente descascada por processo hidráulico ou mecânico. o processo hidráulico se utiliza de jatos d'agua com cerca de 1400 psi, ou seja, $98,0 \text{ kg/cm}^2$ que dilaceram a casca e levam o lenho. No processo mecânico, a madeira é colocada dentro de tambor rotativo que provoca o descascamento por fricção de uma tora na outra. Este processo exige a lavagem posterior da madeira. Pode ocorrer também que seja fácil retirar a casca da madeira. Neste caso, como ocorre para o eucalipto, a casca é retirada no campo havendo apenas necessidade de lavagem inicial na fábrica.

As toras que chegam à fábrica ou são estocadas em um pátio, denominado pátio de madeira, onde são empilhadas de modo a permitir ventilação, ou são descarregadas diretamente no transportador que as levará ao picador.

- 2 - *Picagem* - As toras são transportadas em cavacos com 15-19 mm. de diâmetro e 1,5-3mm. de espessura em um equipamento chamado picador. Este equipamento consiste em um disco ao qual estão presas facas afiadas levemente salientes. O disco girando em velocidade, corta a tora em fatias, as quais penetram por uma abertura do disco dentro do qual são quebradas em pequenos pedaços.

Os cavacos produzidos são levados a peneiras que separam cavacos grandes e as fibras miúdas. Os cavacos grandes voltam ao picador e as fibras miúdas são rejeitadas.

Os cavacos selecionados são armazenados em silos, que em geral tem a capacidade suficiente para atender 24 horas de produção da fábrica.

Dos silos, os cavacos são levados à operação seguinte onde vão sofrer digestão (cozimento).

- 3 - *Digestão* - Esta é a principal etapa do processo. A digestão ou cozimento é uma hidrólise alcalina dos materiais não fibrosos e uma saponificação de gorduras e resinas. Com isso libertam-se as fibras de celulose e solubilizam-se os outros materiais, facilitando a sua remoção.

A digestão é feita em vasos cilíndricos, onde, além dos cavacos, também é colocado o licor de cozimento constituído, principalmente de soda cáustica (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S) em solução, que são os responsáveis pelas reações químicas de dissolução dos materiais não fibrosos.

Como ilustração, mostramos abaixo um resultado típico de licor de cozimento*.

<u>Reagente</u>	<u>g/l.</u>
soda cáustica (NaOH)	85,22
sulfeto de sódio (Na_2S)	35,46
carbonato de sódio (Na_2CO_3)	21,37
sulfato de sódio (Na_2SO_4)	9,91
sulfito de sódio (Na_2SO_3)	6,05
tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	5,82
silicato de sódio (Na_2SiO_3)	1,06
cloreto de sódio (NaCl)	0,56

---

* Indústria de Celulose (texto datilografado de trabalho elaborado pela Champion Celulose para treinamento interno)

A indústria de celulose Kraft define:

álcali total ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) 142,05 g/l

álcali ativo ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) 120,68 g/l

À medida que o digestor vai sendo carregado de cavacos, introduz-se também o licor de cozimento nas devidas proporções. Fechado o digestor, inicia-se seu aquecimento até que a pressão interna atinja a 100 psi (7kg./cm^2) aproximadamente e assim se mantém por 20 minutos, tempo normal de digestão.

- 4 - *Descarga do digestor* - Quando o digestor é aberto, sua pressão impelle o conteúdo para o tanque de descarga - também denominado tanque de sopragem, onde se provoca uma depressão rápida que concorre para a liberação completa das fibras e as mantém em suspensão no material digerido. Em seguida, no próprio tanque de descarga, introduz-se licor negro fraco para maior diluição do conteúdo e retira-se o conteúdo para a lavagem.
- 5 - *Lavagem* - Inicialmente peneira-se o material para retirar pedaços que não sofreram digestão. O que passou pelas peneiras é levado aos lavadores que são tambores de aço recobertos por uma tela de aço inox. O tambor em movimento mergulha na suspensão de fibras que aderem à tela, escoando o líquido pela tela e canalostas, provocando um vácuo no tambor, melhorando assim a aderência da polpa e o desague do líquido.

A lavagem é feita por tambores em série embaixo dos quais ficam tanques coletores do filtrado. A massa caminha do primeiro ao último lavador, enquanto a água quente e limpa introduzida no último lavador é bombeada aos chuveiros lavadores do anterior, e assim por diante até os chuveiros do primeiro formando a lavagem de contra-corrente. O filtrado do primeiro lavador chamado licor negro fraco, é bombeado para um tanque de armazenamento e daí para os evaporadores.

- 6 - *Evaporação do licor* - O licor sofre concentração em evaporador de múltiplo efeito, passando de próximo de 16% em sólidos para 44%. Em seguida por passagem em um evaporador de contato direto atinge-se 60% de sólidos.
- 7 - *Recuperação* - Esse material tem condições de servir como combustível em fornalha devido à quantidade de matéria orgânica presente, sendo recuperáveis os produtos da digestão. Assim sendo, antes da queima, completa-se a quantidade de produtos perdidos pela introdução de sulfato e sulfito de sódio.

Na queima teremos:

- conversão dos compostos orgânicos de sódio a carbonato de sódio;
- redução do sulfato de sódio a sulfeto de sódio;
- formação de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono;
- reação do dióxido de enxofre com o carbonato de sódio, formando o sulfito de sódio;
- redução do sulfito a sulfato;
- reação do dióxido de carbono com o hidróxido de sódio, formando carbonato de sódio.

Todo esse material é retirado na forma fundida, que é diluída em água ou lavagem fraca, formando o chamado licor verde devido à sua coloração.

Nesta operação temos a queima de matéria orgânica que origina calor, vapor para gerar energia elétrica e se recuperam os produtos químicos da digestão.

- 8 - *Caustificação* - O licor verde é armazenado e em seguida clarificado e tratado com hidróxido de cálcio para converter os compostos de sódio em hidróxido de sódio. Forma-se assim o licor branco que após

clarificação é o chamado licor de cozimento.

Tem-se nesta fase, principalmente, a seguinte reação:

- 9 - *Recuperação da Cal* - A lama resultante da clarificação do licor branco é constituída principalmente de CaCO_3 . Este material é levado a um forno onde teremos:

A cal assim recuperada é usada novamente na caustificação.

- 10 - *Espessamento* - A polpa que sai dos lavadores é desintegrada e diluída até 2,5% e armazenada no tanque de massa não branqueada. Deste tanque, a massa passa por peneiras para eliminação de feixes de fibras e pequenos cavacos não digeridos. Das peneiras, a polpa vai ao engrossador que nada mais é que um lavador grande onde se ajusta a consistência da massa que passará a ser branqueada.

- 11 - *Branqueamento* - O branqueamento inicia-se pela introdução da massa na torre de cloro. Pelo fundo da torre juntamente com a massa, introduz-se o cloro gasoso. Homogeniza-se a mistura que é retida na torre por 40 minutos aproximadamente de onde passa para o lavador de cloro. Aí a massa é engrossada para em seguida receber uma solução alcalina. A massa agora com 10% de consistência vai para a torre de cáustico onde permanece cerca de uma hora. Em seguida, leva-se a polpa para os lavadores de cáustico onde recebe solução de hipoclorito de cálcio indo a seguir para a torre de hipo, onde permanece cerca de uma hora e meia.

Caso haja interesse em maior alvura da massa, poder-se-á fazer mais uma lavagem cáustica e nova apli

cação de hipoclorito. Em qualquer dos casos, após a aplicação de hipoclorito a massa passará por centrifugação e em seguida será levada a torre de alta consistência de onde será levada para secagem ou para a máquina de papel.

Fabricação de papel

A polpa de celulose será transformada em papel em uma máquina chamada máquina de Fourdrinier. Para tanto ela é novamente desfibrada, recebe aditivos e corantes de acordo com o tipo de papel a ser fabricado e é triturada em função da grana desejada.

A máquina de Fourdrinier inicia-se por uma esteira de tela que forma a folha. Na tela inicia-se o desague que prossegue nas caixas de sucção, nos rolos, nas prensas e finalmente nos secadores a calor, onde o papel é calandrado e bobinado.

Finalmente das bobinas o papel é cortado em diversos tamanhos ou rebobinado em tamanhos pré-encomendados e remetidos ao mercado.

Colas, sulfato de alumínio, amidos e caolim são alguns aditivos comuns usados na fabricação do papel.

As águas brancas que saem da máquina de papel são em parte recirculadas para acerto da consistência da massa na entrada da máquina e em parte levadas a separadores para recuperação de fibras que vem junto com essas águas.

FIG. 5 — FLUXOGRAMA DO PROCESSO KRAFT

IV - RECUPERAÇÃO E RECIRCULAÇÃO DOS DESPEJOS DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL.

1 - RECUPERAÇÃO

A principal recuperação que se obtém na fabricação de celulose e papel já foi citada na primeira parte deste trabalho. Trata-se da recuperação dos produtos químicos da digestão pela queima do licor negro.

Hoje em dia ela faz parte do processo devido ao interesse econômico que propicia. Mesmo assim devemos ressaltar que existe uma produção mínima diária que permite recuperação econômica. Este valor de produção está em torno de 200 t/dia de polpa para caldeira de recuperação e 50/ t/dia para forno tipo Broby. Isso se explica pelo preço da unidade. Assim, para que a recuperação se faça economicamente, há necessidade que o valor dos produtos recuperados seja superior ao custo da operação de recuperação somado à remuneração do capital empregado no equipamento.

No Estado de São Paulo, mais propriamente em Aparecida do Norte, surgiu recentemente uma excessão. Trata-se da Fábrica de Papel e Celulose Nossa Senhora Aparecida, que utilizando projeto próprio e fabricando o equipamento em calderaria da região do ABC, conseguiu tornar viável economicamente a instalação de uma caldeira para sua fábrica de celulose com 60 t/dia de capacidade atual.

Os efeitos do lançamento do licor negro nos rios é o mais desastroso possível. O aspecto do receptor torna-se repugnante pela cor, espuma e cheiro que o despejo provoca. A lignina, responsável pela cor, por ser muito pouco biodegradável, se mantém por quilômetros rio abaixo prejudicando sensivelmente a autodepuração das águas e tornando difícil a sua utilização para abastecimento.

Um exemplo marcante desse efeito ocorreu no rio Piracicaba. Logo após sua formação pela reunião dos rios Atibaia e Jaguari, no município de Americana, o rio recebe os despejos da fábrica de celulose Ripasa. No dia 19/10/1972 a firma parou de lançar licor negro no rio passando a armazená-lo até a entrada em

funcionamento da sua unidade de recuperação.

Na cidade de Piracicaba, 30 km. rio abaixo em linha reta, a leitura de cor da água bruta feita pela ETA local foi a seguinte:

<u>DIA</u>	<u>CÔR</u>	<u>Vazão do rio na ETA</u>
17	500	203 m ³ /s
18	500	162 "
19	500	146 "
20	250	131 "
21	250	107 "
23	250	82 "
24	200	88 "
25	150	90 "

Hoje em dia, devido ao preço reinante na praça, na fabricação da celulose é importante a recuperação dos produtos da digestão. Neste caso, as pequenas indústrias que não tem condição de recuperação terão cada vez menos mercado e por essa razão tendem rapidamente ao desaparecimento dando como consequência a eliminação do licor negro de nossos rios.

O segundo produto importante a ser recuperado pela indústria são as fibras de celulose. Elas podem vir ao esgoto principalmente de 3 pontos.

- 1 - Da lavagem da celulose
- 2 - Do branqueamento e espessamento
- 3 - Da máquina de papel

No caso 1, é possível reduzir sensivelmente a perda utilizando-se a lavagem de contra corrente e a recuperação do licor negro. A água limpa é introduzida no último lavador e o seu filtrado vem para o penúltimo lavador. O filtrado do 1º lavador é a lixívia fraca que deverá sofrer concentração para queima. Desta maneira não haverá fibras no esgotamento por não haver esgotamento. A diminuição de perdas de fibra neste ponto passa a ser apenas um problema econômico para a indústria.

No caso 2 e 3 devemos nos ater a evitar a perda no processo por medidas operacionais e principalmente por recirculação

das águas seguida de unidades recuperadoras de fibra.

Para se ter uma idéia das perdas de fibra de uma indústria vamos citar o caso da Champion considerada a nossa indústria melhor operada. Neste caso, a perda está em torno de 3% em relação à produção. Ora, levando-se em conta que a produção atual está em torno de 200 t/dia, estão sendo jogadas no rio Mogi - Guaçu 6 t/dia de fibras. Esse material provoca asfixia nos peixes por entrar em suas brânquias e forma bancos de lodo no rio que por de composição anaérobica vão dar alta demanda bionômica de oxigênio.

Encontra-se na literatura especializada, como por ex. em Nemerow⁵, referência a possibilidade de perdas menores que 0,1% nos chamados sistemas fechados. No caso acima passaríamos de 6t. para 300 kg/dia evitando-se uma perda de 5,7 t/dia cujo valor econômico é bastante significativo.

As unidades recuperadoras de fibra são principalmente:

- *sedimentadores cônicos*
- *peneiras hidráulicas*
- *discos múltiplos.*
- *flotadores*

Sedimentos cônicos

São decantadores simples de forma cônica. Seu dimensionamento está baseado na fórmula de Stokes. A indústria de papel utiliza basicamente 3 tipos de sedimentadores cônicos que diferem pela forma de alimentação (fig. 6). Sua eficiência, quando se adiciona flocculantes, varia entre 80 - 90% na remoção de fibras, dependendo de vários fatores, sendo a temperatura um dos principais.

Peneiras hidráulicas

É um equipamento novo no mercado e tem a grande vantagem de possuir operação muito barata. Baseia-se no princípio da filtração por gravidade (fig. 7). É alimentada pela parte superior e o filtrado é recolhido na parte frontal sendo os rejeitos geralmente retirados por um transportador de rosca. Dependendo do efluente, as peneiras propriamente ditas podem ser removidas e trocadas.

cadadas por outra de diferentes malhas.

Para instalações de grande porte as peneiras são fixas, projetadas segundo especificação do comprador.

A eficiência do equipamento está em torno de 80%.

Discos múltiplos

É composto por múltiplos discos filtrantes montados sobre um eixo oco. O conjunto gira dentro de uma caixa metálica com velocidade regulável. Os discos são revestidos com fina tela plástica possibilitando grande área de filtragem em pequeno espaço(fig8).

A filtração, feita com auxílio de vácuo, processa-se em duas etapas:

Na primeira etapa as águas contendo fibras são admitidas no filtro juntamente com fibra virgem para formação da camada filtrante. O filtrado coletado nesta fase é denominado filtrado turvo sendo coletado separadamente.

Na segunda etapa, a camada filtrante está consolidada e o filtrado obtido é denominado filtrado claro. O excesso de fibras que vai se depositando sobre o filtro é removido por jatos d'agua sob pressão.

A eficiência de funcionamento do equipamento ainda não é perfeitamente conhecida devido a falta de resultados operacionais em número suficiente, acreditando-se que esteja em torno de 90%.

Flotação

É o processo mais empregado por nossa indústria principalmente pelo uso de um equipamento conhecido pelo nome de " Recuperador Sven Pedersen ".

O equipamento, (fig. 9) possui um primeiro compartimento que serve de floculador passando em seguida a um tanque mais amplo, onde a velocidade das águas diminui e as fibras são levadas a superfície. Um mecanismo de pás rotativas arrasta o material flutuado levando-o para o extremo do Sven, onde é bombeado. A água clarificada é recolhida por tubos paralelos perfurados colocados junto ao fundo do tanque. A eficiência do equipamento na remoção de fibras está entre 90 e 95%.

FIG. 6 — SEDIMENTADORES CÔNICOS

FILTRO DE DISCOS MULTIPLOS

CORTE TRANSVERSAL

LADO DE SUCÇÃO

PENEIRAS INCLINADAS

FIG.7 — PENEIRAS HIDRÁULICAS

FIG. 9

2 - RECIRCULAÇÃO

A recirculação já é praticada pela indústria e vem crescendo ano após ano. O processo além de auxiliar a recuperação de produtos e subprodutos, representa economia de bombeamento e tratamento da água bruta. Essa economia é sensível face ao volume de águas usadas na indústria. Em pesquisa realizada recentemente nos Estados Unidos ⁹ calculou-se em 320% o reuso da água pela indústria Kraft.

Mesmo com essa taxa de recirculação muito pode ser feito pois os volumes esgotados ainda são enormes. Em média, o volume esgotado por uma indústria Kraft de celulose e papel por tonelada é o seguinte:

<u>Tipo de efluente</u>	<u>l/ton de polpa</u>
preparação da madeira	15.500
digestão	42.000
peneiramento, lavagem, espessamento	118.200
branqueamento	105.000
fabricação de papel	68.500
outros usos	750
efluente total	250.000

Os valores acima são médios e variam de indústria para indústria, em função principalmente da qualidade da operação. pois, em última análise, a eficiência do processo pode ser medida pelas perdas de fibras, caolim, matéria orgânica, água e calorias.

Hoje em dia calcula-se que o volume de despejos em uma fábrica de celulose branqueada pode ser restrito aos seguintes valores⁶:

<u>Tipo de efluente</u>	<u>l/ton de polpa</u>	
preparação da madeira	0	1.000
digestão	4.000	6.200
peneiramento, lavagem e espessamento	10.000	12.000
branqueamento	20.500	62.000
outros usos	2.000	4.000
efluente total	36.500	82.200

Estes valores, face a tecnologia existente, devem ser considerados valores limites, não sendo fácil alcançá-los.

Preparação da madeira

Quando não se lavam toras, o consumo de água será zero, porém esta não é uma boa prática pois a vida dos picadores será tanto maior quanto mais bem lavada for a madeira. Mas ao invés de usarmos água nova, podemos usar águas esgotadas em outras unidades, tais como:

- águas brancas da fábrica de papel.
- águas que sobram de depuração da polpa.
- águas da extração alcalina do branqueamento.

Em particular as águas da extração alcalina tem a vantagem do alto pH (8,5 a 10,0), que concorre para a diminuição da corrosão que se processa nas partes metálicas. Além disso o meio alcalino diminui a proliferação de bactérias e fungos.

As águas utilizadas na preparação da madeira podem ser altamente recirculadas devendo-se apenas prover o circuito de gradeamento para reter os cavacos que são carregados.

Digestão

Esta fase da fabricação gera águas provenientes de condensação. Estas águas representam fonte de alta qualidade tendo em vista seu conteúdo em calor e a baixa quantidade de sólidos dissolvidos podendo ser usadas em:

- lavagem da polpa
- preparação da madeira
- caustificação, como complemento
- branqueamento
- condensação
- máquina de papel

Outra fonte é representada pela água usada no selo das bombas que podem ser usadas também na lavagem da polpa.

Peneiramento, lavagem, espessamento

Dado o grande volume de água usado na lavagem da celulose

se deve-se procurar usar o menos possível água nova. A água no va deve ser usada apenas nos chuveiros do espessador e na depuração. Na lavagem pode-se usar a água da depuração pré aquecida e na diluição usar a mesma água porém fria.

No caso particular da lavagem pode-se fechar totalmente o circuito eliminando com isso a perda de fibras, sais da digesção e matérias orgânicas que serão aproveitadas na recuperação.

O filtrado do espessador pode ser usado também em:

- diluição da polpa em estoque
- picador de madeira
- condensação
- controle de cinzas leves
- pátio de madeira
- lavagem de pisos em geral

Branqueamento

O branqueamento é a unidade da fabricação que mais água usa estando o consumo na dependência de:

- quantidade de estágios
- eficiência dos filtros ou difusores
- sequência do branqueamento
- recirculação de águas usadas de um estágio para o outro

O consumo de água do branqueamento pode ser assim dividido⁹:

Função	Volume (%)
água da cuba de diluição	50,0
diluição do estoque em alta densidade	19,0
primeiros chuveiros	9,0
segundos chuveiros	18,0
limpesa das telas	1,0
complementação de produtos químicos	2,0
aquecimento	1,0

No branqueamento podem ser usadas águas brancas da fabrica

ca de papel para complementação de produtos químicos, se bem haja quem afirme que esse procedimento diminua a alvura do papel.

Em geral, no último estágio dos chuveiros se usa água nova fazendo com que o filtrado correspondente lave em contra corrente o estágio anterior.

Águas resultantes da lavagem de gases nas torres de cloro são usadas somente em locais onde não haja problemas de corrosão. Os filtrados alcalinos são usados para diluição da celulose não branqueada.

Mesmo com esses possíveis reusos o esgotamento continua alto, caracterizando o branqueamento como unidade de alto poder poluidor. A melhor solução para diminuição desse potencial está no processo.

Vamos examinar nos esquemas abaixo diversas maneiras de usar água no branqueamento.

No 1º esquema usa-se apenas água nova e o volume final é de 60.000 litros por tonelada de polpa branqueada. No 2º esquema introduz-se água da secadora de celulose e também opera-se mais economicamente obtendo-se um esgotamento final de .. 30.000 litros para 1 tonelada de polpa produzida. O esquema 3 apresenta a lavagem totalmente por contra corrente e a utilização exclusiva das águas provenientes da secadora de celulose com um volume final de despejos de 30.000 litros⁶.

O primeiro esquema é o que mais problemas causa do ponto de vista de poluição e de perdas de fibra sendo o terceiro esquema o melhor desse ponto de vista, sendo portanto o ideal. Ocorre que esse terceiro esquema provoca sérios problemas na fabricação. Fica portanto o segundo esquema como a maneira que diminui os problemas do primeiro esquema bem como as complicações de produção do terceiro sendo portanto o mais recomendável.

Fabricação de papel

A tabela abaixo dá uma idéia do consumo e dos despejos da fabricação de papel.

TABELA 6 - ÁGUA NECESSÁRIA POR METRO DE ESTEIRA DE ACABAMENTO

Aplicação	Deman- da l/min.	Água Nova l/min.	Água de Processo l/min.	Recircu- lação l/min	Esgota- mento l/min
bucha do selo hídrico	3125	3125	-	-	2315
selo das bom- bas de vácuo	4745	4745	-	-	625
lavagem da pren- sa de filtro	7790	7790	-	-	-
chuveiro do ro- lo raiado	1040	1040	-	-	-
vários peque- nos usos.	3890	3890	-	-	-
água de refri- geração	12385	-	-	12385	-
chuveiros da máquina de papel	11575	-	11575	-	-
diluição do limpador	1040	-	1040	-	1040
total l/min.	45590	20590	12615	-	3980
total m ³ /dia	65650	29650	18165	-	5730

Normalmente as águas brancas são usadas na fabricação do papel para ajustar a consistência da celulose na entrada da máquina e em várias unidades da produção de celulose, passando antes pela unidade de recuperação de fibras.

As águas brancas mais concentradas são aquelas que devem voltar à máquina para se obter o maior reaproveitamento de materiais usados na fabricação.

No reuso das águas da máquina de papel deve-se evitar certos despejos, tais como as descargas do rolo de sucção, para se evitar acúmulo de lodo. Visando este mesmo propósito os tanques de estocagem devem ser providos de agitadores.

Um ponto que deve ser observado é o reuso das águas dos selos das bombas de vácuo. Dada a boa qualidade e seu conteúdo de calor, pode ser usada no chuveiro dos filtros, nos chuveiros dos rolos raiados, e na fábrica de celulose.

Problemas e cuidados com a recirculação de águas do processo

O reuso das águas na fabricação de celulose e papel pode acarretar problemas tais como:

- 1 - crescimento de lodo nas unidades de fabricação, diminuindo a capacidade de drenagem da polpa, provocando engripamento das máquinas e perda de qualidade do papel.
- 2 - aumento de acidez com consequente aumento da corrosão. Perda de resistência do papel e empobrecimento de suas qualidades específicas.
- 3 - aumento de sólidos dissolvidos provocando o aparecimento de espumas.
- 4 - deposição de resinas nas telas, filtros, e rolos.
- 5 - aumento da concentração de amido nas águas interferindo nas operações de recuperação.
- 6 - crescimento de partículas coloidais que afetam a drenagem característica do papel.
- 7 - aumento de temperatura que pode ser um benefício ou malefício dependendo da operação a ser realizada.

Algumas providências devem ser tomadas para se evitar os problemas acima mencionados tais como:

- 1 - Recirculação por torre de refrigeração das águas das bombas de vácuo, dos mancais das bombas e do ar conditionado.
- 2 - Uso de carvão ativado para controlar o crescimento de orgânicos dissolvidos.
- 3 - Separação dos sólidos para reuso das águas do pátio de madeira.

Um outro cuidado se prende a separação dos esgotos de modo a possibilitar melhor aplicação dos processos de recuperação, recirculação e tratamento. Devem ser separados despejos com:

- pequenos teores de sólidos suspensos
  - grandes teores de sólidos suspensos
  - alta DBO
  - esgotos sanitários
  - águas de chuva e purgas das torres de refrigeração.
-
- = Pequenos teores de sólidos suspensos incluem efluentes do branqueamento, condensado dos evaporadores, sem necessidade de clarificação.
  - = Altos teores de sólidos suspensos compreende efluentes do espessador, onde há necessidade de clarificação após peneiramento.
  - = Esgotos com alta DBO incluem efluentes de lavagem de pisos, transbordamento, derramamento e condensados fortes.

V - TRATAMENTO

Nesta parte vamos cuidar exclusivamente dos processos de tratamento dos efluentes finais da fabricação de celulose e papel, em uso ou em fase de experimentação.

A utilização por uma indústria de um, alguns ou todos os processos aqui descritos, vai depender principalmente do corpo receptor, porém neste trabalho, por motivo de apresentação, vamos tratar os processos separadamente mostrando suas capacidades e limitações, que são em última análise, consequência das substâncias dissolvidas ou em suspensão no efluente e que foram discutidas no início deste trabalho.

Não vamos nos ater ao mecanismo de cada processo mas procurar destacar os parâmetros de projeto que o tornam mais eficiciente bem como as condições para as quais ele é mais apropriado.

Vamos separá-los em:

- 1 - Decantação
- 2 - Precipitação química
- 3 - Tratamento biológico
- 4 - Outros métodos

1 - Decantação

Mesmo existindo sistemas de recuperação nas várias partes do processo, essas recuperações não tem 100% de eficiência havendo portanto no efluente final fibras, fragmentos de casca, areia e materiais de enchimento. Como há normalmente predomínio das fibras em relação aos demais materiais, há necessidade de sua remoção para evitar problemas por elas causados ao rio, como aliás já foi citado anteriormente.

A remoção dos sólidos no efluente final é hoje em dia processo rotineiro na indústria de celulose e papel através do emprego de decantadores como elemento de tratamento primário.

Dado o grande volume dos despejos industriais é comum a separação de efluentes com baixo teor em sólidos sedimentáveis, como é o caso das águas do branqueamento, para não sobrecarregar

os decantadores.

Em geral um decantador bem dimensionado remove por volta de 70% dos sólidos totais podendo chegar a 90% com a adição de coagulantes. Essa redução conduz a uma redução da DBO_5 que no entretanto é muito variável pois depende da proporção da matéria orgânica presente na fração sedimentável dos sólidos totais. No entretanto podemos dizer que representa um valor sem superior a 10%.

Dois tipos de decantadores são normalmente usados:

- tanques de sedimentação em terra
- mecânicos

A utilização de um dos dois tipos está principalmente ligado a disponibilidade de área e a retirada do lodo.

Os tanques em terra são dimensionados para um tempo de de tenção de 12 h, quando limpos. O problema desse tipo de decanta dor está na limpeza pois, dada as suas dimensões, normalmente re querem equipamento tipo drag line quase nunca disponível na in dústria e nem sempre fácil de alugar. Recentes pesquisas leva das a efeito nos Estados Unidos ¹² mostraram que a limpeza de um decantador desse tipo está entre US\$ 10 e US\$15 por ton. de sól idos secos removidos.

Os decantadores mecânicos são do tipo circular ou retangu lar e possuem equipamento para remoção mecânica do lodo. A taxa de aplicação depende das indicações do fabricante do equipamento estando em geral entre 25 e 40 m^3/m^2 x dia, sendo, o valor mais comum 33,5 m^3/m^2 x dia. O tempo de detenção está entre 3 a 4 horas para uma taxa de 30 m^3/m^2 x dia e paredes laterais de 3,5 a 4m de profundidade.

Para evitar que o lodo escape do fosso de coleta deve ha ver uma folga entre o fundo do decantador e o fosso. Para tanto recomenda-se que o fosso tenha pelo menos 1,5m de profundidade e inclinações das paredes laterais de 8 a 16%. A área do poço de ve ser da ordem de $\frac{1}{16}$ da área do decantador.

Em geral deve haver dois decantadores em serviço. Um tra balhará com sobrecarga nas necessidades de parada do outro. Quan do isso não for possível deve-se prever um tanque de equalização após a decantação para se evitar choques no tratamento subsequen te, pela parada do decantador.

Os juros e amortização do capital para esse equipamento está calculado entre US\$10 e US\$15 por dia por ton. de capacidade e sua operação de 45 a 75 centavos de dolar por ton.¹².

Em geral o lodo que sai de um decantador mecânico primário está adensado em condições de ser seco mecanicamente. Quando isso não ocorre as principais causas são:

- insuficiente capacidade de armazenamento de lodo;
- mecanismo de raspagem muito leve;
- bomba incapaz de veicular o lodo adensado;
- falta de um mecanismo medidor de torque.

A secagem do lodo pode ser feita em tanques de terra, filtro a vácuo, centrífugas e prensas parafuso.

A secagem em tanques de terra depende da disponibilidade de área e da capacidade de drenagem e evaporação da crosta formada.

É fato conhecido que lodos com grande carga de material de enchimento drenam vagorosamente e formam crosta que impede uma evaporação eficiente.

Filtros prensa quando usados exigem em geral a adição de condicionantes químicos, tais como polieletrólitos, para darem bons resultados.

As centrífugas tem sido cada vez mais empregadas devido a sua fácil operação embora tenham manutenção delicada.

A disposição do lodo é variada. A disposição no solo ou como material de aterro é muito empregada. Mas a incineração, hoje em dia, vem ganhando importância devido aos problemas de disponibilidade de área.

Como observação devemos lembrar que com a tendência atual da utilização de decantadores mecânicos, deve-se tomar cuidado para que material arenoso ou pequenos pedaços de lenho não venham ter ao decantador para não causar danos ao equipamento. Por esse motivo recomenda-se a utilização de grades e caixas de areia antes do decantador.

Tudo que acima foi dito diz respeito a decantação primária. No caso de decantação secundária de tratamentos biológicos devemos lembrar que:

- exigem normalmente adensamento;
- nem sempre podem ser dispostos em tanques de terra devido a problemas de odor;
- geralmente necessitam de coadjuvantes químicos para secagem;
- podem ser secados juntamente com o lodo primário com exceção do proveniente de tratamento biológico de alta taxa.

2 - Precipitação Química

A precipitação química não é um processo usual no tratamento das águas residuárias da indústria de celulose e papel. Embora a remoção de cor, propiciada pelo processo seja altamente desejável, o volume de lodo gerado, bem como os problemas com a sua secagem, tornam a precipitação química extremamente onerosa e de operação complicada o que tem ensejado intensas pesquisas de laboratório.

Dos processos em estudo a precipitação com cal, vem dispondo como a mais promissora pois, além de apresentar eficiência igual ou até mesmo superior à precipitação com coagulantes tradicionais, apresenta ainda rápida disponibilidade e baixo custo.

Outro fator importante a favor da cal é a existência dentro da indústria de celulose e papel de equipamento de alta eficiência para sua recuperação.

Os primeiros coagulantes investigados e sobre os quais temos mais referências são principalmente os sais de alumínio e ferro, mais propriamente o sulfato de alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico. As dosagens de aplicação variam em geral entre 20 e 40 mg/l sendo crítico o acerto do pH pois sua influência é grande no rendimento do processo. Como referência podemos dizer que para o sulfato de alumínio o pH deva estar pouco superior a 5 enquanto para o cloreto férrico em torno de 4. No pH ótimo a dosagem é função linear da cor.

É comum o emprego de coadjuvantes químicos juntamente com os coagulantes acima citados sendo os mais comuns a sílica ativada, argilas e polieletrólitos. Os coadjuvantes, principalmente os polieletrólitos, além de aumentar a eficiência dos coagulantes, adensam o lodo permitindo melhor secagem. Sua dosagem

varia de 0,5 a 2,0 mg/l com bons resultados para valores em torno de 1 mg/l ¹¹.

Apesar da eficiência da precipitação química na remoção da cor, a redução em DBO é pouco significativa estando em geral abaixo de 20%. Esse fato é facilmente explicável se lembrarmos que a cor é proveniente da lignina que é lentamente biodegradável.

Precipitação com Cal

Nas investigações feitas até hoje com precipitação química para remoção de cor os resultados mais promissores foram obtidos com a utilização da cal. Lembrando que na indústria Kraft encontramos equipamentos para aplicação de cal na caustificação do licor verde, correlacionamos imediatamente com a possibilidade da recuperação da cal usada na precipitação da lignina. A queima do lodo já seco no forno de cal, normalmente existente na indústria, possibilita um processo a baixo custo. Esta possibilidade, entretanto, esbarra na incapacidade do lodo formado em perder água tornando a sua secagem um problema difícil de ser resolvido.

Os processos de precipitação química com cal até aqui desenvolvidos diferem pela quantidade de cal usada e são:

- Precipitação utilizando dosagens maciças de cal
- Precipitação utilizando dosagens reduzidas de cal

Precipitação com dosagens maciças de cal

A resistência do lodo formado em ceder água, deve à existência de substâncias cálcio-orgânicas insolúveis formadas por reação da cal com compostos orgânicos existentes no efluente de uma indústria de celulose e papel.

Nas pesquisas efetuadas observou-se que à medida que se aumentava a dosagem de cal ia resultando um lodo mais denso e mais facilmente filtrável. Surgiu assim o processo de precipitação com dosagens maciças de cal. Como o lodo produzido por esse processo possui grandes quantidades de cal livre ele pode ser usado para a caustificação do licor verde (fig. 10).

Testes mostraram que a eficiência na caustificação do licor verde pela utilização do lodo da precipitação variaram de 60% a 88% enquanto que a prática normal leva a eficiências de 67% a 87%¹¹.

A polpa resultante da utilização do licor de cozimento - com alta carga de matéria orgânica não apresenta problemas de qualidade.

A recuperação da cal existente no efluente clarificado é feita pela introdução de CO_2 formando CaCO_3 que é insolúvel. Esta operação utiliza um decantador comum por onde se borbulha gás da chaminé do forno de cal. O único ponto que deve ser observado é que o pH no decantador deve ser igual ou superior a 11,5 pois abaixo desse valor o CaCO_3 formado é coloidal.

A dosagem empregada varia de 18.000 a 20.000 mg/l.¹¹. Como as dosagens são muito altas, as perdas são significativas resultando em alto custo operacional. Esse problema concorre para tornar o processo, na maioria dos casos, inviável apesar da alta eficiência de recuperação apresentada.

Precipitação com dosagens reduzidas de cal

Neste processo a dosagem de cal varia de 1000 a 3000 mg/l.¹¹. Como no processo anterior, o esgoto misturado com a cal vai a um decantador onde se retira o lodo cal-orgânico e com ele grande parte da cor.

A disposição do lodo tem recebido várias soluções tais como lagoas de lodo, aspersão sobre o terreno, mas o processo que tem se mostrado mais viável une o lodo com a lama de cal da caustificação e essa lama misturada vai a secagem e ao forno (fig. 11).

Dado o grande volume do lodo produzido na precipitação, a lama misturada resulta bastante resistente à secagem provocando problemas com a queima. Esse problema está em estudos não havendo ainda solução satisfatória a não ser uma, já patenteada. Nesta solução (fig. 12), lança-se mão de efluentes com grande quantidade de fibra provenientes da lavagem de toras e prensagem das cascas. As fibras agem como auxiliar da filtração possibilitando secagem mais eficiente do lodo antes de sua queima.

Os processos descritos apresentam todos eles alta efici

**FIG.10 — PROCESSO DE MACIÇA QUANTIDADE DE CAL
PARA REMOÇÃO DE COR**

ência na remoção de cor (mais de 90%). A remoção da DBO, no entanto, matêm-se abaixo de 50% havendo em geral necessidade de se prosseguir em outras etapas de tratamento.

3 - Tratamento Biológico

Devido ao aspecto bastante desagradável deixado no corpo recptor pelos espejos da indústria de celulose e papel, a primeira idéia surgida para atenuar o problema foi a de estocagem dos efluentes na época da seca e sua maior descarga nas chuvas para aproveitar o fator diluição.

Surgiram assim as lagoas de estocagem onde uma comporta final regulava a vazão efluente em função da vazão do corpo receptor.

Com o tempo verificou-se que essa estocagem provocava redução do DBO nos despejos devido ao processo de oxidação biológica pelas bactérias presentes no líquido. Estava portanto verificada a viabilidade técnica do tratamento biológico dos resíduos líquidos da indústria de celulose e papel.

Hoje em dia vários processos biológicos são utilizados sendo os principais:

- Lagoas de oxidação;
- Lagoas aeradas;
- Lodos ativados.

O primeiro problema a ser resolvido tendo em vista a oxidação biológica dos efluentes é a remoção de fibras pois a composição de material fibroso resulta em compostos insolúveis que elevam a DBO. Esse problema é bastante atenuado pela utilização de decantação primária antes do tratamento biológico. Outro problema está ligado à pobreza dos efluentes no que diz respeito a nitrogênio e fósforo. Esses dois compostos devem manter as proporções de 5g. de nitrogênio e 1g. de fósforo para que se consiga a remoção de 100g. de DBO. Neste caso há necessidade da adição desses nutrientes o que é feito normalmente na forma amônia e ácido fósforico.⁸

Lagoas de estabilização:

Desde que se verificou a existência de tratamento biológico

FIG. II — PROCESSO DE REMOÇÃO DE COR COM QUANTIDADE LIMITADA DE CAL

FIG.12 — PROCESSO "GEORGIA PACIFIC" PARA REMOÇÃO DE COR

gico nos tanques de regularização de vazão, que o processo tem conseguido rápido impulso dada a facilidade de operação que apresenta. Por outro lado as grandes áreas necessárias limitam esse processo a indústrias rurais com topografia favorável e áreas disponíveis. A grande maioria das instalações existentes é de lagoas que aproveitam as peculiaridades do terreno fechando valos com diques ou simplesmente utilizando depressões do terreno. Os estudos dessas lagoas permitiram concluir por valores de projeto que hoje começam ser usados em novas instalações.

Em geral deve-se projetar lagoas aeróbias utilizando para tanto o valor limite de carga de 60 kg DBO/ha x dia. Com valores dessa ordem é possível conseguir remoções de DBO até de 90% nas épocas mais quentes⁸.

A profundidade deve variar em torno de 0,90 a 1,50m e o tempo de detenção em torno de 30 dias.

Quando se tem necessidade de manter altas taxas de remoção da DBO recomenda-se a utilização de lagoas rasas em série permitindo-se assim uma reoxigenação mais efetiva.

Taxas maiores que 60 kg DBO/ha x dia tornam a lagoa anaeróbia caindo a remoção em torno de 50%.

Como previsão de área a ser ocupada por lagoas, valores mais comuns constataam a necessidade de 40 a 50m² por m³ de esgotamento por dia.

No Estado de São Paulo temos um caso típico de lagoas que foram construídas para descarregar no rio um volume compatíveis com a diluição desejada. Trata-se de Champion Celulose em Mogi Guaçu. Seu efluente é despejado no rio Mogi-Guaçu após permanência em 5 lagoas que se desenvolvem junto a margem direita do rio com um tempo de detenção variando entre 45 e 60 dias.

As lagoas recebem 32.500 m³/dia possuindo cerca de 90ha. Possuem profundidade média de 2m com remoção total em torno de 30%. O OD é zero em todas as lagoas. Com uma DBO₅ média de 415 mg/l, a indústria está com uma carga aplicada de 150kg.DBO/m²x dia justificando assim a sua situação anaeróbia.

O outro aspecto que chama a atenção é o do baixo rendimento na remoção da DBO que pode ser explicado em parte pela não adição de nutrientes. Neste caso a simples adição de nutrientes elevaria pouco a remoção de DBO devido a alta carga aplica

da. Para que pudéssemos tornar as lagoas aeróbicas haveria necessidade de remover a cor e aumentar a área de lagoas, que devido a topografia da região, resultaria na formação de novas áreas inundadas. Outra providência seria a divisão do efluente proporcionalmente a área das lagoas e o seu carregamento em paralelo o que se tornaria bastante imprático.

Portanto tudo nos leva a crer que a solução de lagoas de oxidação não é a melhor solução como tratamento biológico para a Champion Celulose. A melhor solução, pensando-se na utilização das áreas inundadas, seria o processo que passamos a descrever:

- Lagoas aeradas: neste processo, utilizando equipamento mecânico, introduzimos ar na massa líquida a ser tratada e com isso diminuimos em muito a área necessária ao tratamento. Vamos partir da área disponível na 2ª lagoa. Temos

Área da lagoa	197.000 m ²
Volume	332.000 m ³
Profundidade Média	1,7 m
Tempo de detenção	10 dias
DBO ₅ 20°C	415 mg/l
Vazão dos despejos	32.500 m ³ /dia

Para lagoas aeradas o tempo de detenção em dias em função da eficiência de remoção da DBO é dado por:

$$D = \frac{E}{K (100-E)}$$

D = Tempo de detenção em dias

E = remoção desejada em porcentagem

K = coeficiente de velocidade da remoção por dia

No nosso caso D = 10 dias, K = 0,35 dias⁻¹ para t = 20°C (média das mínimas na região).

$$10 = \frac{E}{0,35 (100-E)} \quad E = 77,8 \%$$

Quantidade total de oxigênio necessário

$$R_t = m a' L_R$$

L_R = carga a ser removida

m = coeficiente de segurança para O_2 produzido
(valor médio 1,21)

$$a' = \frac{O_2 \text{ utilizado}}{DBO \text{ removido}} \quad (\text{no caso } 0,9)$$

$$L_R = \frac{415 \times 1,56 \times 32.500 \times 0,778}{10^3} = 16369 \text{ Kg /dia}$$

ou ainda $L_R = 682 \text{ Kg/h.}$

$$R_t = 1,2 \times 0,9 \times 682 = 737 \text{ Kg/h}$$

Aeração natural

$$R_s = 10,6 \times 10^{-4} \cdot K_1$$

em nosso caso $t = 20^\circ\text{C}$ $K_1 = 0,66$

$$R_s = 10,6 \times 10^{-6} \times 0,66 = 7 \times 10^{-4} \text{ Kg } O_2/\text{h} \times \text{m}^3$$

$$R_s = 197.000 \times 7 \times 10^{-4} = 138 \text{ kg } O_2/\text{h}$$

Aeração mecânica

$$R_m = R_t - R_s = 737 - 138 \approx 600 \text{ kg } O_2/\text{h}$$

Oxigênio fornecido por aeração mecânica

$$O_s = O_m \frac{C_{sw} - C}{C_s} \times \theta^{(t - 20)}$$

O_s = oxigênio fornecido por aeração mecânica em Kg de oxigênio por Kwh

O_m = capacidade do aerador em condições padrão (OD=zero, 20° C, 1 atm) em Kg O_2 /Kw h

C_{sw} = nível de saturação de oxigênio no líquido a ser aerado, na temperatura t, em mg/l.

C = nível de oxigênio dissolvido no líquido em mg/l

C_s = nível de saturação de oxigênio em água destilada a 20° C = 9,2 mg/l

α = coeficiente de transferência de oxigênio para as águas poluídas

θ = coeficiente de reação da temperatura = 1,02

para t = 20° C

$$C_{sw} = 9,0$$

$$C = 2,0$$

$$C_s = 9,2$$

$$O_s = O_m \frac{9 - 2}{9,2} \times 0,7 \times 1,02$$

adotando $O_m = 2$ Kg O_2 /kwxh. Teremos:

Necessidade de energia

$$\frac{600}{0,9} = 667 \text{ kw}$$

Densidade de potência

$$\frac{667.000}{332.000} = 2,0 \frac{W}{m^3}$$

Densidade baixíssima devido ao grande volume disponível. Para esse caso a eficiência do aerador deve ser da ordem

de 1,3 kg O₂/kw h. Portanto, a potência consumida será:

$$O_s = 1,3 \times \frac{6}{9,2} \times 0,7 = 0,6$$

$$\frac{667}{0,6} = 1112 \text{ kw}$$

- Supondo 20 aeradores teremos aproximadamente 56 kw por aerador.
- Utilizando aeradores Filstar teremos o modelo K 3.800/85 com 24 cm de submergência.

Suas características são:

Potência do motor	100 CV
Oxigênio Introduzido	158 kg/h
Faixa de submergência	23 - 28 cm
Velocidade do rotor	30 rpm

Nota-se que os aeradores funcionam com baixa eficiência devido a grande área da lagoa.

Se reduzirmos a área de modo a termos uma densidade de potência mais favorável poderemos atingir uma eficiência da ordem de 2,0 kg O₂/kwxh. No entanto a redução da DBO cairia a menos 20% o que seria totalmente indesejável.

Fixando uma eficiência de 50% passaríamos a 20 aeradores de 60 CV mas, ainda com baixa eficiência pois a lagoa geralmente oferece condições de forma desfavorável e com isso a eficiência dos aeradores cai.

Havendo remoção de cor as lagoas seguintes serviriam de polimento, resultando um efluente de alta qualidade. Não havendo remoção de cor as lagoas seguintes teriam pequeno efeito uma vez que o processo de lagoas aeradas, embora remova satisfatoriamente a DBO, pouco altera a cor existente. Neste caso o tratamento seria restrito a 1ª e 2ª lagoa podendo ser despresadas as lagoas seguintes. Fica assim confirmada a redução de área do processo em relação a lagoas de estabilização.

Uma outra possibilidade a ser estudada é a aplicação de aeradores sem redução. Por se tratar apenas de modificação do tipo de equipamento vamos deixar de estudá-los neste trabalho.

Pelo exposto, tem sido quase norma a preferência das indústrias por este tipo de tratamento mormente, das médias para grandes.

O equipamento mais encontrado é o de aeradores superficiais fixos ou fluentes.

Nas taxas ótimas de remoção a relação DBO nitrogênio deve manter 50:1 com 4 dias de aeração; 100:1 com aeração até 15 dias, não havendo necessidade de nutrientes se a aeração se estender por mais de 15 dias. O lodo formado está em torno de 100 g para cada 500 g de DBO removida, podendo-se adotar, como sedimentável no tanque, apenas 50 g uma vez que o restante ou sai com efluente ou é consumido pela respiração endógena. O nível mínimo de oxigênio mantido na lagoa é de 0,5 mg/l.⁸

O custo operacional deste tipo de tratamento é bem mais elevado que o anterior não havendo ainda valores nacionais. Dados norte americanos falam em US\$1,50 a US\$2,00 por tonelada de produção⁸.

- Lodos ativados:

O processo de lodos ativados representa uma alternativa para tratamento por indústrias que dispõem de pequena área, dada a sua compacidade.

Este tipo de tratamento alcança eficiência em torno de 85% na remoção da DBO para uma aeração de 4 a 6 horas.

No caso dos efluentes da indústria Kraft, recomenda-se a estabilização por contato, uma variante do processo convencional de lodos ativados, como o mais adequado. O processo consiste na mistura do efluente industrial com lodo ativado de 15 minutos a uma hora. Nesse período a matéria orgânica existente no efluente é adsorvida pelos flocos biológicos. Em seguida processa-se a decantação levando-se o lodo para aeração em tanque separado para estabilização da matéria orgânica adsorvida.

Este processo foi desenvolvido visando tratar esgotos com alta DBO representada por material suspenso ou coloidal pois, nesse caso, a estabilização da matéria orgânica ocorre em altas

concentrações de organismos. Como neste processo a massa biológica é externa a corrente líquida, ele é menos sensível a condições adversas do efluente a ser tratado e permite rápido retorno às condições originais.

Recomenda-se 2 a 3 horas de tempo de estabilização com 2000 a 3000 mg/l de sólidos suspensos. O processo requer de 1/2 a 1 kg de oxigênio para procuzir de 0,25 a 0,5 kg de lodo em excesso para cada 0,5 kg de DBO removida. Dada a alta concentração de sólidos o processo de aeração recomendado é por aeradores superficiais. A necessidade teórica de nutrientes é de 1 mg/l de nitrogênio para remover 20 mg/l de DBO e 1 mg/l de fósforo para remover 60 mg/l de DBO⁸.

O processo apesar de eficiente e compacto tem suas desvantagens. A primeira é o custo de instalação e operação altos. O segundo é a dificuldade que traz. Um problema comum é a formação de bolas de lodo leves que atrapalham a decantação e com isso a eficiência do processo. Entre as várias causas possíveis podemos citar:

- excesso de bactérias filamentosas;
- super aeração;
- sub-aeração e estado séptico;
- conteúdo de sólidos aerados muito alto ou muito baixo;
- falta de nitrogênio e ou de fósforo.

Em resumo, o processo de lodos ativados só se justifica quando não podemos usar um dos processos anteriormente descritos. Portanto não se aplicaria à Champion Celulose que usamos para ilustrar o trabalho.

4 - Outros Métodos

Os tres processos que vamos descrever suscintamente ainda estão em escala de laboratório ou em escala piloto. No entanto, são possibilidades que se abrem para o tratamento de despejos da indústria de celulose e papel, principalmente quando houver necessidade de efluentes de alta qualidade. São eles:

- Tratamento por carvão ativado;
- Osmose reversa;
- troca iônica.

Tratamento por carvão ativado:

Utilizando-se das propriedades adsortivas do carvão ativado, tenta-se remover a matéria orgânica dos despejos da indústria de celulose e papel diminuindo-se a sua demanda de oxigênio e a cor. Com finalidade comparativa W. G. McGlasson⁴ estudou o tratamento de efluentes da extração cáustica do branqueamento com cal e com carvão ativado. Conseguiu assim os resultados sumarizados na tabela 7.

Nota-se que apesar da eficiência da remoção da cor ter sido pouco menor, a eficiência do carvão na remoção de DQO e DBO foi muito maior que a da cal.

H.F. Berguer e L.J. Thimbodeaux¹ investigaram em escala piloto o tratamento de efluentes da indústria Kraft utilizando-se de precipitação com cal, oxidação biológica e em seguida adsorção com carvão ativado. Os resultados constam da tabela 8.

Os resultados revelam um efluente final praticamente livre de cor turbidez e DBO embora com sólidos dissolvidos praticamente iguais ao do efluente.

A utilização do carvão se faz principalmente por 2 processos:

- colunas com leito fixo;
- Sistema de leitos móveis.

No primeiro caso, carregam-se colunas com carvão e injeta-se o líquido a ser tratado de modo a utilizá-las em série ou

paralelo. O arranjo em série com filtração descendente é o mais comum e possibilita a operação contínua, quando se dispõe de uma coluna de reserva (fig. 14).

Neste caso quando se dá a ruptura (alguns parâmetros de controle tais como DBO, cor, DQO, etc. excedem os valores desejados no líquido a ser tratado), a primeira coluna é retirada do sistema passando para a reserva enquanto a de reserva passa a ser a última da série.

TABELA 7 - TRATAMENTO COM CAL E CARVÃO DE UMA UNIDADE DE BRANQUEAMENTO.

Efluente da extração alcalina

Parâmetros	Antes do Tratamento	Após o Tratamento			
		15 g/l de Cal	% de Remoção	10 g/l de Carvão	% de Remoção
COR	9.750	500	95	1.250	87
DQO	1.603	875	45	1.603	78
DBO	260	159	39	-	-
	230	-	-	91	60

Fonte: (10)

TABELA 8 - EFLUENTE TOTAL DE INDÚSTRIA KRAFT COM BRANQUEAMENTO ESTAÇÃO PILOTO COM OPERAÇÃO INTERMITENTE

Constituinte	Efluente	Obtido por tratamento		
		CAL	BIO	CARVÃO
Turbidez (p.p.m)	85	35	35	35
Cor (unidades)	1.000	90	60	15
pH	6,75	11,2	7,2	8,0
Sol. dissolvidos (p.p.m)	2.000	1.900	1.790	1.570
DBO (p.p.m)	225	170	13	0

Fonte: (10)

TRATAMENTO POR CARVÃO ATIVADO

SISTEMA DE COLUNAS MÚLTIPLAS ARRANJADAS EM SÉRIE

— FIG. 14 —

A coluna gasta tem seu leito retirado, regenerado, pronto para entrar em funcionamento na próxima ruptura.

O processo exige grande investimento inicial e muita operação sendo mais indicado para pequenas instalações.

No sistema de leitos móveis, o líquido é ascendente dentro da coluna, enquanto o carvão adicionada no topo é descendente em contra-corrente e retirado finalmente pelo fundo. Não existe neste caso o perigo de entupimento do leito e consegue-se exaurir totalmente a capacidade adsortiva do carvão.

O processo exige alta instrumentação sendo no entanto prático e de baixo custo operacional. É mais indicado para grandes instalações possibilitando operação contínua de tratamento e regeneração.

Osmose reversa:

Este processo baseia-se na utilização de membranas semipermeáveis colocadas entre soluções de concentrações diferentes. Desenvolve-se aí normalmente pressão osmótica que tende a equilibrar as concentrações. Através de bombeamento inverte-se o sentido da pressão osmótica de maneira a acentuar o desequilí

brio. Assim, podemos ter de um lado solução de alta concentra
ção que recolhidas em processo contínuo constitui o efluente trata
tado por osmose reversa ou hiperfiltração.

Este processo originalmente foi utilizado para dessali
nização de água do mar, mas de alguns anos para cá, vários inves
tigadores tem testado o processo para o tratamento de vários tipo
s de esgotos industriais inclusive o da indústria de celulose
e papel.

Os resultados preliminares são bastante promissores ha
vendo necessidade de se aprimorar o processo que ainda se reve
la de custo muito alto. Os primeiros resultados mostram remoção
de sólidos acima de 85%, DBO acima de 70% e DQO acima de 85%¹⁰.

No caso da indústria de celulose e papel, as altas con
centrações do efluente tem levado a necessidade de altas pres
sões resultando em grande gasto de energia e em vários casos, na
lesão da membrana.

Uma alternativa promissora está se abrindo com a utili
zação de membranas dinâmicas formadas. Trata-se de membranas co
muns através das quais se faz passar aditivos de natureza coloí
dal previamente selecionados que se concentram na interface. As
membranas assim formadas são seletivas exigindo menores pres
sões com resultados bastante satisfatórios. Este processo no
entanto é bastante novo estando em fase de pesquisa¹⁰.

Um outro problema é criado pelo efluente do rejeito, com
altas concentrações orgânicas e salinas, cuja disposição ofere
ce problemas ainda não resolvidos.

Troca Iônica:

Apesar do processo ser usado há muito tempo para abran
damento de água, só agora vem sendo investigado para uso em trata
mento de despejos industriais. E neste caso, dada suas limitaç
ões de custo vem sendo empregado para polimento final de águas
destinadas a reuso.

Um processo já em escala comercial, conhecido por pro
cesso DESAL¹⁰, foi desenvolvido para tratamento de água salobra
e está sendo testado para efluentes tratados de indústria Kraft

conduzindo a efluentes finais de alta qualidade praticamente i sentos de DBO e cor.

O processo emprega 3 leitos de resinas trocadoras sendo o primeiro básico, o segundo ácido e o terceiro novamente bási co. Assim com uso do fluxo de vazão ora num sentido ~~ora~~ em ou tro, o processo pode trabalhar continuamente de modo que sempre tenhamos leitos trabalhando e leitos sendo regenerados.

Existem poucos resultados não havendo ainda nenhuma con clusão a respeito do método.

VI - CONCLUSÕES

A indústria de celulose e papel é um dos principais poluidores das águas devido ao grande volume esgotado e a carga orgânica presente. Estes fatores conduzem a soluções de tratamento bastante onerosas.

Aos custos normais de tratamento serão acrescidos altos custos adicionais se a indústria não procurar por todos os meios evitar desperdícios e transbordamentos nos seus processos de fabricação. As possibilidades de recuperação de produtos deve ser elevada ao máximo pois sempre apresentará um balanço econômico favorável quando cotejado com os custos de tratamento.

Um outro aspecto que deve ser bem cuidado é o da localização industrial pois a disponibilidade de área para tratamento e a possibilidade de contar com um corpo receptor com vazção de diluição grande, poderão significar economia de tratamento dados os custos que envolvem os processos compactos de alto rendimento.

Por fim um campo que merece muito estudo é o da remoção da cor que até hoje não encontrou solução satisfatória e que, alcançada, representará um passo decisivo na recuperação de muitos rios hoje praticamente condenpados.

RESUMO

O trabalho se refere ao tratamento dos resíduos líquidos da indústria de celulose e papel Kraft, mas procura dar ênfase a recuperação de produtos e recirculação das águas usadas no processo.

Inicialmente há uma descrição da matéria prima e suas propriedades, segue pela descrição do processo até atingir a parte de recirculação, reaproveitamento e tratamento dos despejos.

Na parte específica de tratamento analisa um caso real revendo o dimensionamento do tratamento existente e dimensionando para outro método.

Finalmente traz uma notícia sobre métodos ainda em escala piloto ou de laboratório.

SUMMARY

This paper deals with the treatment of liquid wastes from the pulp and Kraft paper industry, with emphasis on the recovery of products and recirculation of the water utilized in the process.

It commences with a description of the raw material and its properties, continues with a description of the process including the recirculation of water, re-use and treatment of the wastes.

In the section dealing specifically with treatment, a case study of an existing plant is reviewed with regard to design and capacity and redesigned in accordance with a new proposed method.

Finally, information is given on methods still in the laboratory and pilot plant stages.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. BERGER, H.F & THIBORDEAUX, L.J - Laboratory and pilot plant studies of water reclamation. Téc. Bul. 203, National Council for Air and Stream Improvement - 1967.
2. COATS, J.G.Jr. - Water Conservation in the design of new paper machine installations. Tappi, 51: 95 A 98A, 1968.
3. HAMILTON, J.K. MITCHELL, R.L. - Cellulose. In: ENCYCLOPEDIA of chemical technology - 2nd.ed. New York, John Wiley , 1967. v.4 p. 593 - 616-
4. Mc GLASSON, W.G. - Treatment of pulp mill effluents with activated carbon. Téc. Bul., 199. National Council for Air and Stream Improvement.
5. NEMEROW, N.L. - The materials industries. In: NEMEROW, N.L. Liquid waste of industry theories, practices & treatment. Reading, mass., Addison - Wesley, 1971 p.365 - 397.
6. STONIS, A. - Branqueamento sem poluição. In: CONVENÇÃO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 5^a, São Paulo, 1972. Trabalho técnicos. São Paulo, 1972. p.235 - 40.
7. TARKOW, H. et al. - Wood. In: ENCYCLOPEDIA of chemical technology. 2nd. ed. New York, John Wiley & Sons, 1967. v.22 p.358 - 387.
8. TIMPE, W.G. et al. - Biological treatment. In: TIMPE, W. G. et al. - Kraft pulping effluent treatment and reuse-State of the art. Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency, 1973. p.53 - 62 (EPA - R2 - 73 - 164).
9. TIMPE, W.G. et al. - In - plant water reuse in pulp and paper mills. In: TIMPE, W.G. et al.⁸. p.33 - 41.
10. TIMPE, W.G. et al. - Other treatment methods. In: TIMPE, W.G. et al.⁸. p.77 - 81.
11. TIMPE, W.G. et al. - Precipitation, coagulation, lime treatment. In: TIMPE, W.G. et al.⁸. p.63 - 75.
12. TIMPE, W.G. et al. - Solids removal (primary clarification) In: TIMPE, W.G. et al.⁸. p. 45 - 51-
13. WOODARD, F.E. & ETZEL, J.E. - Conservation and chemical coagulation of lignin from pulp mill black liquor. J. Wat. Poll. Control Fed., 37:990 - 1.0 06, 1965 - (Separata)