

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**Guaratinguetá
2012**

TÂNIA CRISTINA FRIGIERI

O EFEITO DA REDUÇÃO DE ÁGUA NA LAVAGEM DA POLPA KRAFT
NO BRANQUEAMENTO ECF

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventrone
Co-Orientador: Prof. Dr. José Cláudio Caraschi

Guaratinguetá
2012

Frigieri, Tânia Cristina

O efeito da redução de água na lavagem da polpa kraft no
F912 branqueamento ECF / Tânia Cristina Frigieri – Guaratinguetá : [s.n], 2012.
e 78 f : il.

Bibliografia: f. 74

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.

Orientador: Gustavo Ventorim

Coorientador: José Claudio Caraschi

1. Celulose 2. Branqueamento 3. Eucalipto I. Título

CDU 661.728(043)

TÂNIA CRISTINA FRIGIERI

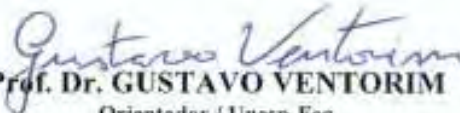
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

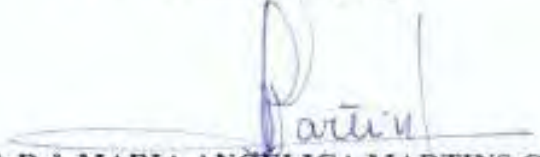
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

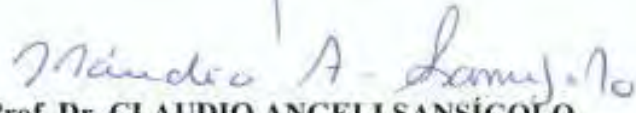
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Orientador, Unesp-Feg


Prof. Dr. MARIA ÂNGELICA MARTINS COSTA
Unesp-Feg


Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSÍGOLO
Unesp-Botucatu

Junho de 2012

DADOS CURRICULARES

TÂNIA CRISTINA FRIGIERI

NASCIMENTO	02.02.1984 – ITAJOBÍ / SP
FILIAÇÃO	Macir Mário Frigieri Vilma Aparecida Zerbati Frigieri
2004/2009	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira na Universidade Estadual Paulista do Campus Experimental de Itapeva.
2010/2012	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Aos meus pais e
à minha irmã Thaís.

AGRADECIMENTOS

Aos professores e funcionários da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” do Campus Experimental de Itapeva e a Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

Ao meu orientador, *Dr. Gustavo Ventorim*, por sua persistência, amizade, orientação e conhecimento para a realização da nossa pesquisa.

À empresa *Lwarcel Celulose*, localizada em Lençóis Paulista – SP, por fornecer a polpa celulósica para os trabalhos realizados em laboratório.

À *Orsa Celulose Papel e Embalagens*, localizada em Nova Campina – SP, por disponibilizar seu laboratório para realização de ensaios e em especial ao Analista de Meio Ambiente *Mário Gonçalves*.

Ao *CNPq* pela concessão da bolsa de estudo nestes dois anos de estudo.

Ao Técnico de Laboratório de Celulose do Campus de Itapeva, *Anderson*, pela ajuda na obtenção dos materiais e reagentes químicos necessários.

Ao *Dr. José Claudio Caraschi*, pela co-orientação e contribuição ao trabalho.

Aos professores, *Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves* e *Dr^a. Maria Angélica M. Costa*, pela aceitação do convite para a banca de qualificação, sua avaliação criteriosa e recomendações.

Aos membros da banca de defesa, *Dr. Cláudio Angeli Sansígolo* e *Dr^a. Maria Angélica M. Costa*, pela correção e contribuição no enriquecimento deste trabalho.

A minha colega e amiga *Jaqueline Comelato* por sua paciência, dedicação e conselhos.

Ao *Rafael dos Santos* pela sua amizade e companheirismo.

À minha família Itapevense, *Marisa*, saudosa *Nina* e agora *Fernanda*, pela compreensão, amizade, diversão e companheirismo.

Aos meus pais, *Macir* e *Vilma*, por suportarem a saudade e a distância para a realização de mais uma conquista.

À minha irmã, *Thaís*, que cuida e está presente, por ela e por mim, ao lado dos meus pais.

Ao *Rodrigo* por sua paciência, humor e carinho, contribuindo de certa maneira para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através do processo nº155165/2010-0, Modalidade: GM.

“Cada dia a natureza produz o suficiente para nossa carência. Se cada um tomasse o que lhe fosse necessário, não havia pobreza no mundo e ninguém morreria de fome.”

Mahatma Gandhi

FRIGIERI, T. C.. **O efeito da redução de água na lavagem da polpa kraft no branqueamento** ECF. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar a viabilidade técnica de se usar o efluente da lavagem do branqueamento da celulose, nas diversas etapas do processo, visando uma redução no consumo de água fresca na lavagem da polpa avaliando seu efeito na qualidade da polpa. Foi utilizada polpa celulósica industrial de *Eucalyptus spp.* deslignificada com oxigênio. Foi feita a mesma sequência de branqueamento D(E+P)DP dez vezes, nas mesmas condições (temperatura, consistência e tempo). Utilizou-se a lavagem em contra-corrente nos estágios de branqueamento, cada sequência foi feita com um diferente fator de lavagem: 9, 6, 3 e 0 m³ de água destilada por tonelada de polpa, buscando atingir a alvura de $92 \pm 0,5\%$ ISO. As dez sequências realizadas foram uma busca da estabilidade da carga orgânica do efluente medida pela DQO e então comparados os resultados da DQO com os resultados referentes à qualidade final da polpa. Após o branqueamento foram analisadas os seguintes parâmetros: alvura, viscosidade, n° kappa, reversão de alvura, DQO e cor aparente. Os resultados avaliados das dez sequências e nas quatro diferentes lavagens, mostrou o aumento da DQO por causa do acúmulo da matéria orgânica decorrente da reutilização dos efluentes das sequências anteriores. Este aumento da DQO fez com que os resultados da alvura baixassem durante os ciclos e também na redução da água de lavagem, provando a necessidade de que haja lavagem entre os estágios de branqueamento. Os resultados da reversão de alvura aumentaram junto com o aumento da DQO, mas nas últimas sequências houve uma queda mostrando um princípio de estabilização da reversão de alvura. A viscosidade e número kappa não tiveram variação, mostrando que estes não são influenciados com o acréscimo da DQO na água de lavagem. A cor aparente sofreu um grande

aumento com um aumento da DQO do efluente ao longo dos ciclos e também com o decréscimo da água de lavagem. Neste trabalho o resultado da lavagem até 3m³/t de polpa foi tolerável e ainda recomendável, já para a polpa sem lavagem (0m³/t de polpa), por não alcançar alvura suficiente, é inviável comercialmente.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose; Branqueamento; Eucalipto.

FRIGIERI, T. C.. **The effect of reducing the water in the washing of kraft pulp in ECF bleaching**. 2012. 75 f. Thesis (Masterin Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

The main objective of this work was studying the technical viability of using the effluent from the washing of the pulp bleaching, at several stages of the process, seeking a reduction in fresh water consumption in the pulp washing evaluating its effect on pulp quality. It was used industrial pulp from *Eucalyptus spp.* oxygen delignified. It was applied the same bleaching sequence D(E+P)DP ten times, under the same conditions (temperature, consistency and time). It was used the washing in counter-current on the stages of bleaching, each sequence with a different washing factor: 9, 6, 3, 0 m³ of distilled water per tone of pulp, trying to achieve a brightness of $92 \pm 0,5\%$ ISO. The ten sequences were performed searching the stability of the organic load of the effluent measured by the COD and then the COD results were compared with the results of the final quality of the pulp. After the bleaching it was analyzed the following parameters: brightness, viscosity, kappa number, brightness reversion, COD and apparent color. The evaluated results from the ten sequences and in four different washes, showed an increasing in COD because of the organic load accumulation resulting from the reuse of effluent from previous sequences. This COD increasing provided the lower brightness results during the cycles and also reduction in washing water, evidencing the necessity of washing between the bleaching stages. The results of the brightness reversion increased with the COD increasing, but in the last sequences there were a decreasing showing a beginning the brightness reversion stabilization. There were not variation on the viscosity and kappa number, showing that they are not influenced by the COD addition in the washing water. The apparent color had a large increase with a COD increasing in the effluent during the cycles and also with the washing water

decreasing. In this study the obtained result for the pulp washing up to 3m³/t was tolerable and even recommended, on the other hand the pulp without washing (0m³/t of pulp), that has not achieved enough brightness, it is commercially unviable.

KEYWORDS: Pulp; Bleaching; Eucalyptus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção Brasileira de Celulose..	22
Figura 2: Consumo de água industrial Volumétrico (m^3/h)..	23
Figura 3: Vazão de efluentes Volumétricas (m^3/h)..	24
Figura 4: Fases de um estágio de Branqueamento.	26
Figura 5: Evolução da produção de celulose ECF-TCF-STD no mundo.....	29
Figura 6: Prensa de lavagem.....	35
Figura 7: Etapas realizadas em cada estágio de branqueamento.....	41
Figura 8: Esquema do fechamento de circuito com a reutilização dos efluentes das sequências anteriores de branqueamento.	43
Figura 9: Esquema das etapas de trabalho.....	44
Figura 10: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de $9\text{m}^3/\text{ton}$ de polpa.	47
Figura 11: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de $6\text{m}^3/\text{ton}$ de polpa.	48
Figura 12: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de $3\text{m}^3/\text{ton}$ de polpa.	49
Figura 13: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de $0\text{m}^3/\text{ton}$ de polpa.	50
Figura 14: Comparação da DQO nas dez sequências de branqueamento.	51
Figura 15: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio D_0 : A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B($6\text{m}^3/\text{t}$), C($3\text{m}^3/\text{t}$) e D($0\text{m}^3/\text{t}$).....	52
Figura 16: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio (E+P): A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B($6\text{m}^3/\text{t}$), C($3\text{m}^3/\text{t}$) e D($0\text{m}^3/\text{t}$).	53
Figura 17: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio D_1 : A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B($6\text{m}^3/\text{t}$), C($3\text{m}^3/\text{t}$) e D($0\text{m}^3/\text{t}$).....	54
Figura 18: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio P: A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B($6\text{m}^3/\text{t}$), C($3\text{m}^3/\text{t}$) e D($0\text{m}^3/\text{t}$).....	55
Figura 19: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de $9\text{m}^3/\text{t}$	56

Figura 20: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 6m ³ /t.....	57
Figura 21: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 3m ³ /t.....	57
Figura 22: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 0m ³ /t.....	57
Figura 23: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 9m ³ /t.	58
Figura 24: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 6m ³ /t.	60
Figura 25: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 3m ³ /t.	60
Figura 26: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 0m ³ /t.	61
Figura 27: Comparação das diferenças da viscosidade de P e (E+P) das dez sequências nas quatro lavagens de 9, 6, 3 e 0m ³ /t.	63
Figura 28: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 9m ³ /t.....	64
Figura 29: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 6m ³ /t.....	64
Figura 30: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 3m ³ /t.....	65
Figura 31: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 0m ³ /t.....	65
Figura 32: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 9m ³ /t.....	67
Figura 33: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 6m ³ /t.....	67
Figura 34: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 3m ³ /t.....	68
Figura 35: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 0m ³ /t.....	68
Figura 36: Resultados da cor aparente do efluente das dez sequências de branqueamento das diferentes lavagens do processo.	69

Figura 37: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 9m ³ /t.....	70
Figura 38: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 6m ³ /t.....	70
Figura 39: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 3m ³ /t.....	71
Figura 40: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 0m ³ /t.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de DQO em filtrados de branqueamento Convencional, ECF e TCF	30
Tabela 2: DQO nas águas residuárias em diferentes etapas do processo.....	30
Tabela 3: Condições gerais da sequência de branqueamento.....	37
Tabela 4: Distribuição do volume de águas de lavagem em cada estágio do branqueamento.....	42
Tabela 5: Métodos da TAPPI e CPPA utilizados nas análises da polpa e no efluente gerado.	45
Tabela 7: Comparação da diferença da DQO industrial com o presente trabalho.	51
Tabela 8: Comparação dos resultados da viscosidade, nos diferentes tipos de lavagem, do presente trabalho com o trabalho industrial de Moreira (2010).	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVO	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Branqueamento.....	26
3.1.1. Processos de branqueamento	28
3.2. Demanda Química de Oxigênio	29
3.3. Fechamento de Circuito.....	31
3.4. Lavagem	33
3.5. Prensa.....	34
4. MATERIAL E MÉTODO	36
4.1. Material.....	36
4.2. Método.....	36
4.2.1. Estágios de branqueamento	37
4.2.1.1. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D_0).....	38
4.2.1.2. Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (E+P)	38
4.2.1.3. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D_1).....	39
4.2.1.4. Branqueamento com peróxido convencional (P)	40
4.2.2. Lavagens.....	40
4.2.3. Métodos de análise da polpa.....	45
5. RESULTADOS	46
5.1. Resultados da demanda química de oxigênio.....	46
5.2. Resultados de Alvura.....	52
5.3. Resultados de reversão de alvura	58

5.4. Resultados de viscosidade	62
5.5. Resultados do número kappa.....	66
5.6. Resultados da cor aparente	69
6. CONCLUSÃO.....	73
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	74

1. INTRODUÇÃO

O conceito sustentabilidade é uma preocupação mundial por causa da escassez dos recursos naturais que cresce a cada dia. Em consequência, diversos setores da sociedade despertaram a necessidade de se preservar o meio ambiente, buscando-se um desenvolvimento em harmonia entre a evolução industrial e a garantir que as gerações futuras tenham chance de viver, de acordo com a melhoria da qualidade de vida e das condições de sobrevivência.

Desta maneira o ramo industrial está empenhado em desenvolver novas tecnologias de baixo impacto ambiental, que atendam às legislações ambientais, bem como às exigências de mercado e da qualidade do produto.

A emissão de efluentes em rios e lagos desperta a atenção e a preocupação com o meio ambiente e no caso das indústrias de papel e celulose, como sendo grandes consumidoras de água e geradoras de efluentes, vem sofrendo, portanto, fortes pressões a fim de minimizar os impactos ambientais de suas atividades.

Conforme Furtado (2008) a produção de celulose é um dos setores industriais de maior consumo de água e através de alterações inteligentes nas diversas seções produtivas, o mercado de celulose tende a diminuir cada vez mais a geração de efluentes adotando tecnologias avançadas de reutilização destes.

Nas últimas décadas segundo Souza (2002), as pressões ambientais e principalmente através de questões econômicas, fazem que os esforços para a diminuição do consumo de água nas fábricas de celulose aumentem e, conseqüentemente, a diminuição do volume gerado de efluentes líquidos a serem tratados e lançados no meio ambiente.

“O caminho inevitável para o setor é o reuso de efluentes. Além de consumir muito, as empresas sabem que em breve vão incluir o custo dos planos de cobrança de água na conta da captação”, afirmou Nei Lima, coordenador da comissão técnica de meio ambiente da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP) (FURTADO, 2008, p. 01).

O setor de branqueamento na indústria de celulose, dentre os diversos estágios que compõem o processo Kraft, a reutilização de águas e a conservação ou recuperação de substâncias é de grande interesse, pois é neste setor que se gera a maior carga de poluentes no efluente líquido (COSTA *et al.*, 2006).

A reutilização do efluente do processo de branqueamento tem o nome de fechamento de circuito das águas, que significa a recirculação dos filtrados para a recuperação química, é a redução do fluxo utilizando-se sistemas eficientes de lavagem da polpa.

Conforme Almeida *et al.* (2008) a lavagem entre os estágios de branqueamento, além de separar o material solubilizado da polpa e expor novas superfícies à ação dos reagentes de branqueamento, reduz desta forma, o consumo de reagentes utilizados no próximo estágio de branqueamento.

Após a lavagem é feita a prensagem na polpa. Esta que retira grande parte do efluente para o aproveitamento em novas lavagens de outros estágios de branqueamento. Esta água proveniente do processo reduzirá a água fresca a zero e tendo como meta não influenciar na eficiência do processo de branqueamento da polpa.

A tecnologia dos equipamentos de prensagem é essencial para a diminuição da água fresca no processo e na eficiência do fechamento de circuito nas indústrias, pois a evolução entre o filtro lavador, do difusor e da prensa é considerável quando comparada a consistência final da polpa.

Orgânicos solúveis provenientes das matérias-primas e produtos químicos utilizados nos processos contribuem para uma maior Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Compostos Halogenados Adsorvíveis (AOX¹) (RANGANATHAN *et al.*, 2007).

A redução do consumo de químicos, melhoramento da alvura² da polpa, diminuição da carga de AOX no efluente e principalmente minimização do

¹ É uma família de substâncias químicas produzidas quando os halogêneos, tais como cloro, bromo e parcialmente iodo reagem com matéria orgânica.

² É o valor numérico da reflectância da amostra na porção azul do espectro (457 nm) quando comparado à reflectância de um padrão, no mesmo comprimento de onda, cuja reflectância é de aproximadamente 100% (Colodette, 2001).

volume de efluentes a ser enviado para a estação de tratamento de efluentes (ETE) é o princípio da recirculação dos filtrados nas sequência de branqueamento (THAKORE *et al.*, 2000).

O branqueamento conforme Gleadow *et al.* (1993) apud Freddo *et al.* (1999) com o fechamento de circuito tem que apresentar um monitoramento e um controle de metais de transição, melhoria na concentração e evaporação de licores, reciclagem de efluentes do branqueamento, processos alternativos aos atuais e redução de efluentes.

O presente trabalho foca a redução de água fresca no processo promovendo novas tecnologias e criação das ferramentas necessárias para projetar plantas de branqueamento em ciclo fechado. Além disso, promover a indústria socialmente com a qualidade do produto final, dentro das condições ambientais estabelecidas.

A redução do consumo de água visa resolver não somente interesses ambientais, mas também para fornecer maior eficiência econômica na produção da celulose Kraft.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é estudar o uso dos efluentes gerado nas prensas de lavagem do branqueamento da celulose, nas diversas etapas do processo de branqueamento, visando uma redução no consumo de água fresca na lavagem da polpa avaliando seu efeito na qualidade da polpa e do efluente de branqueamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria de celulose e papel, conforme Andrade (2006) é um dos segmentos industriais que mais se preocupa e investe no controle ambiental, aplicando tecnologias emergentes nos seus processos de cozimento e de branqueamento e, desta maneira, prosperando e obtendo ótimos resultados.

O desenvolvimento econômico do Brasil possui altos investimentos da indústria de celulose obtendo impactos expressivos na produção de celulose desde o ano de 2000. Em 2008, atrás apenas dos Estados Unidos, Canadá e China, o Brasil alcançou o posto de quarto produtor mundial de celulose (BRACELPA, 2010).

O recorde foi obtido em um período adverso, durante a crise financeira internacional. Em 2009, o setor produziu 13,5 milhões de toneladas de celulose conforme dados da Bracelpa (2010) da Figura 1.

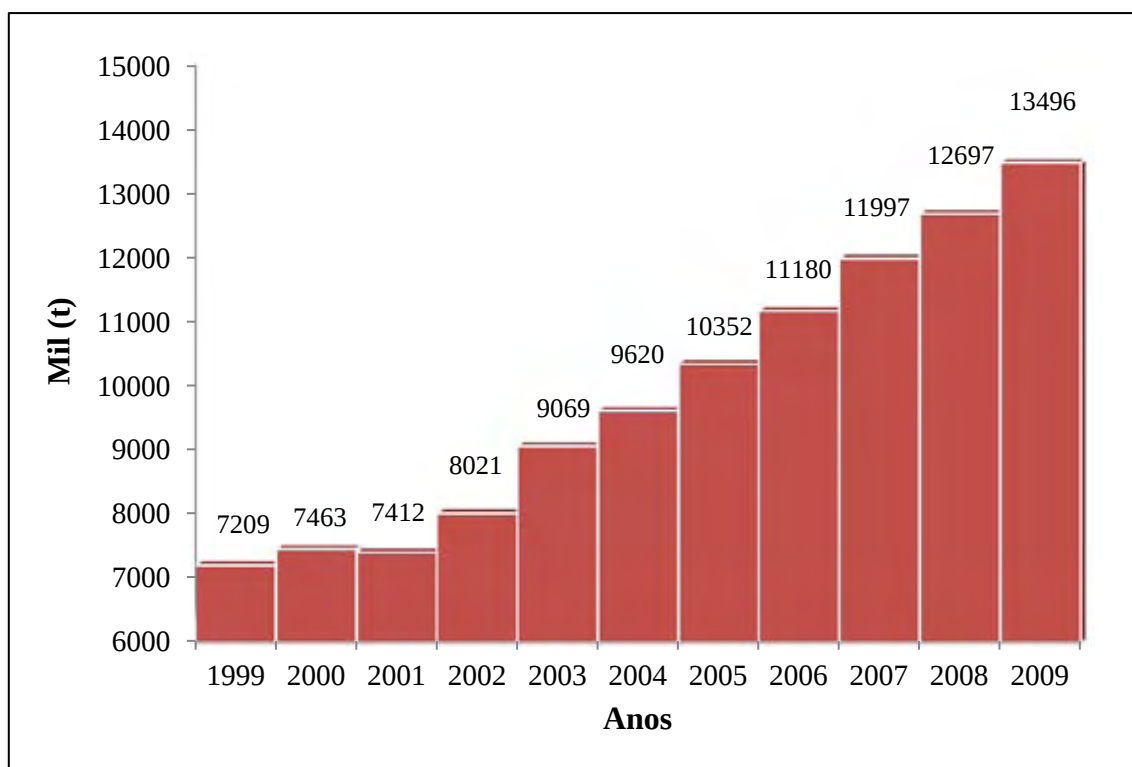


Figura 1: Evolução da produção Brasileira de Celulose. Fonte: BRACELPA (2010).

Com o aumento da produção de celulose, também haveria maior quantidade de água fresca sendo utilizada, mas com as novas tecnologias, a tendência é a diminuição desta a zero.

Em 1959, segundo Souza (2002), a quantidade de água utilizada na indústria de celulose Kraft, em média, era um volume superior a 240m³ para produzir uma tonelada de polpa, mas este valor a cada ano vem diminuindo.

Conforme Piotto (2003) o branqueamento é uma das principais etapas responsáveis pela geração de efluentes podendo variar entre 20-40 m³/t de polpa. Nas indústrias que já adotam o fechamento parcial de circuitos, a vazão de águas residuárias pode ser reduzida a valores entre 5 a 10 m³/t de polpa e desta maneira reduzindo cada vez mais a carga orgânica podendo atingir apenas 25 a 50% do teor da matéria orgânica dos efluentes de branqueamento praticados pela indústria no ano de 2002.

Nas Figuras 2 e 3, respectivamente, observa-se o consumo de água e a vazão de efluentes industriais em cada etapa da produção da celulose.

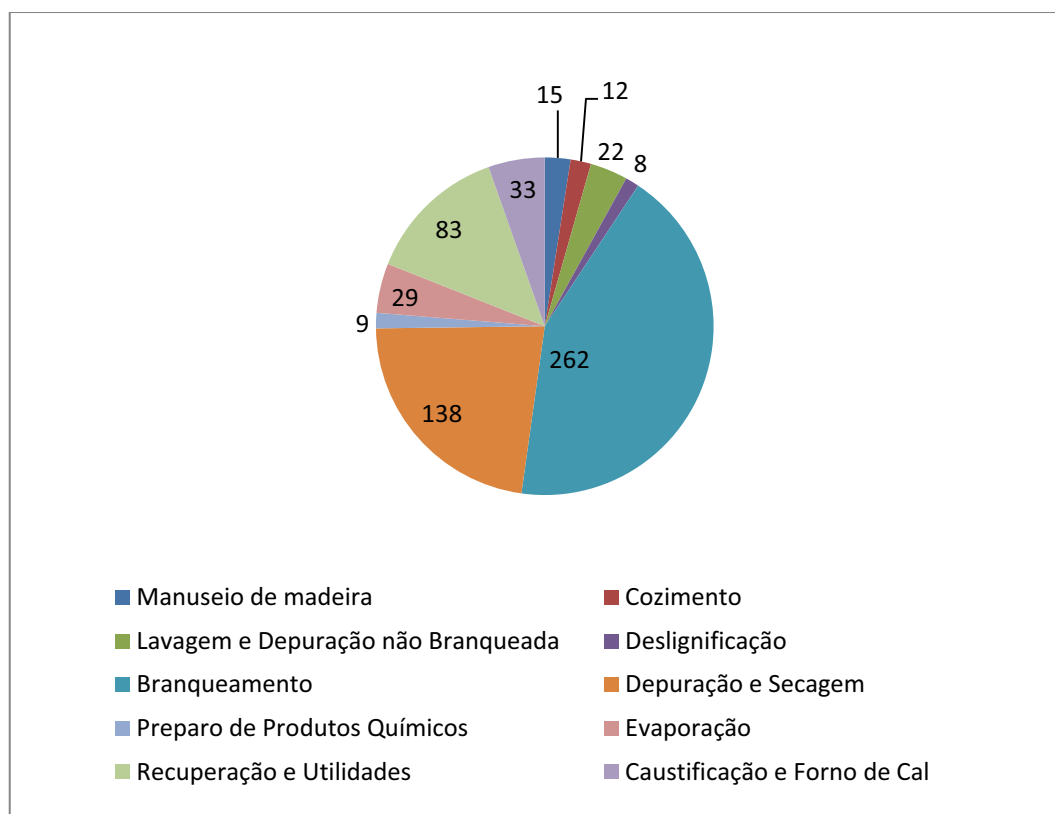


Figura 2: Consumo de água industrial Volumétrico (m³/h). Fonte: DEL GRANDE (2004).

Na Figura 2, observa-se que aproximadamente 43% da água consumida na indústria de celulose são utilizadas no branqueamento da polpa e logo após com 22,5% na depuração e secagem.

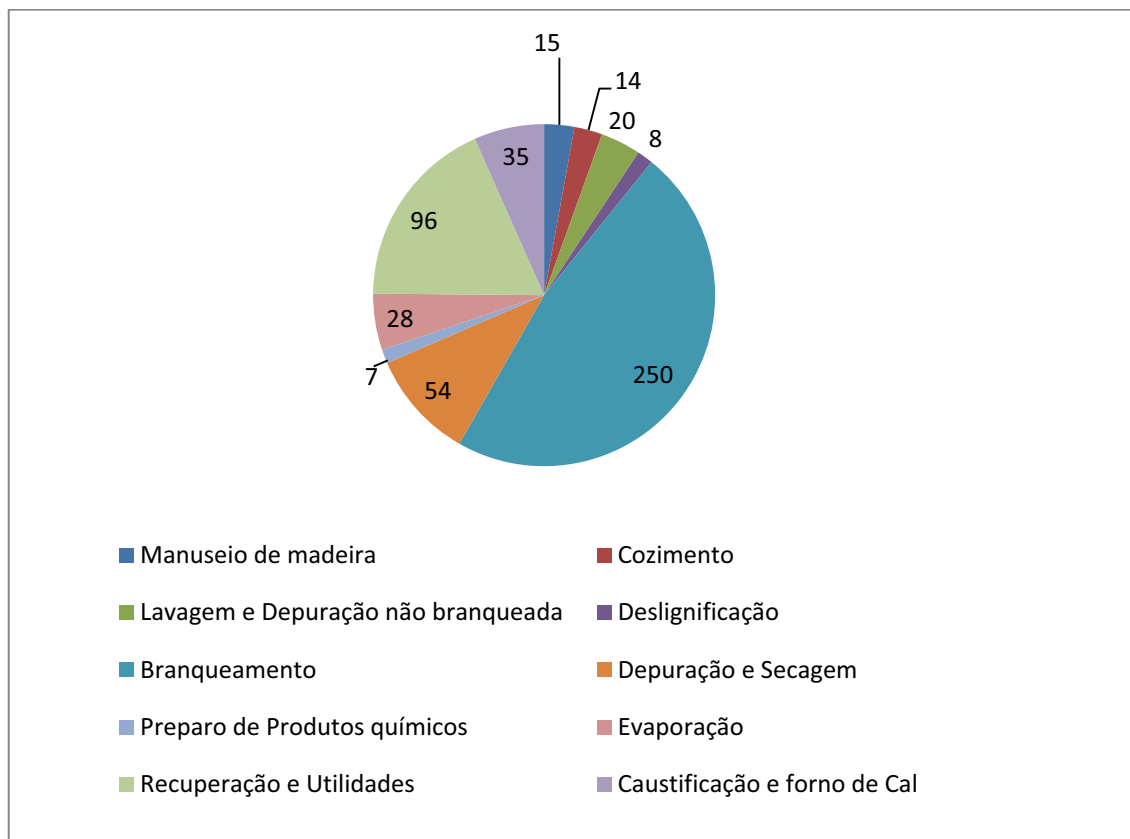


Figura 3: Vazão de efluentes Volumétricas (m³/h). Fonte: DEL GRANDE (2004).

A partir da Figura 3, constata-se que a etapa do branqueamento é também a que mais gera efluentes, aproximadamente 47,5% seguido de 10% da depuração e secagem da polpa.

Conforme a equipe de especialistas do Centro Superior de Educação Tecnológica (Ceset), da Unicamp de Limeira, estimou-se que na polpação e no branqueamento da celulose seja liberado algo em torno de 62 milhões m³ de efluentes³ por dia. As exigências da legislação ambiental para o tratamento adequado dos efluentes além de não degradar o meio ambiente, contribui para

³ O que corresponde ao consumo doméstico de água de aproximadamente 200 milhões de pessoas (FURTADO, 2008).

aumentar à rentabilidade da indústria depois de aderidas as adequadas modificações para menor descarte de poluentes (Água: Insumo Essencial, 2009).

Amaral (2008) apresentou definições importantes para a caracterização hídrica da indústria de celulose e papel.

- *Água bruta*: água captada em um corpo de água, sem tratamento.
- *Água fresca*: fornecida diretamente pela Estação de Tratamento de Água (ETA).
- *Água morna*: é a água fresca que passou pelos condensadores da evaporação.
- *Água quente*: é a água que possui temperatura acima de 65°C.
- *Água branca ou água de recuperação*: é a água que contém fibras e materiais sólidos em suspensão que é recolhida no poço da tela e do rolo de sucção da mesa plana da máquina.
- *Água recuperada*: depois de feita a recuperação de fibras retirando quase a totalidade das fibras e materiais sólidos em suspensão para que a água possa ser reutilizada em vários pontos.

A água é matéria-prima indispensável na indústria de celulose, exercendo direta influência no custo e qualidade de produtos intermediários e finais do processo. Contudo, na busca do cumprimento das emissões exigidas em lei e da proteção ambiental integrada entre o processo e o produto, o planejamento hídrico dentro da planta de produção da celulose é desafiador, para obtenção de um produto com qualidade, redução do consumo de água e de cargas de efluentes e a diminuição dos gastos na produção (AMARAL, 2008).

O branqueamento é efetuado em torres, em seqüências de dois a nove estágios. Cada estágio consiste na mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, na reação dessa mistura e na lavagem da polpa após a reação, conforme mostrado na Figura 4.

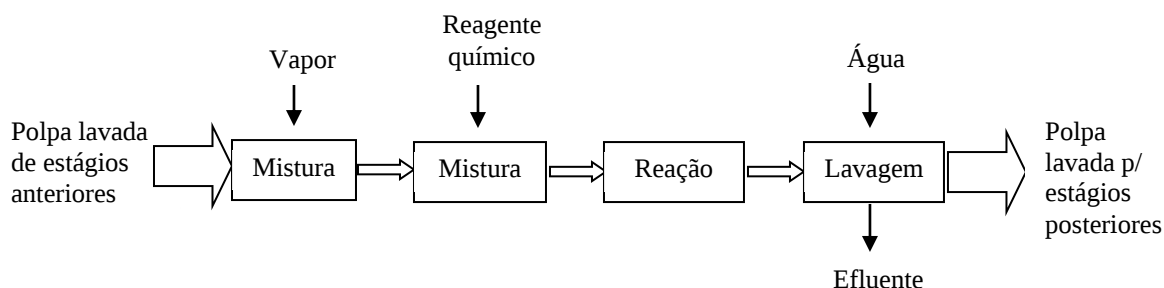


Figura 4: Fases de um estágio de Branqueamento. Fonte: Colodette *et al.* (2002).

Em cada estágio é necessária a lavagem da polpa, pois remove o material já oxidado, que ao sair junto com a água expõem novas superfícies à ação do oxidante do estágio seguinte.

O sistema de lavagem da polpa é em contracorrente, para economizar água, energia e reagentes químicos (COLODETTE *et al.*, 2002).

3.1. Branqueamento

A deslignificação iniciada no cozimento tem sua continuação no branqueamento da polpa celulósica, utilizando-se para isso o cloro e seus compostos (hipoclorito e dióxido de cloro) e, ainda, a soda cáustica (PIOTTO, 2003).

Segundo Almeida *et al.* (2008) após o cozimento do cavaco é realizado o tratamento químico das fibras celulósicas para a retirada dos cromóforos⁴ que permanecem na polpa. O branqueamento é um aumento da brancura por descoloração ou dissolução destes agentes cromóforos.

A lignina é um dos principais constituintes da madeira, absorve luz visível na polpa de celulose. O processo de branqueamento tem por objetivo aumentar a alvura através da remoção ou modificação da lignina (DENCE; REEVE, 1996).

⁴ Componentes coloridos provenientes da polpa de madeira cozida (extrativos da madeira, íons metálicos, etc.) (ALMEIDA *et al.*, 2008).

A principal função do branqueamento conforme Amaral (2008) é facilitar o controle do tingimento e também obter papéis com alvura adequada para impressão com a obtenção de uma celulose mais resistente a reversão de alvura.

A alvura e a limpeza da polpa são os principais fatores do branqueamento, mas também tem a proposta de melhorar as qualidades ópticas da polpa via tratamento químico, preservando a resistência da fibra tanto quanto possível. Em cada fase de branqueamento busca-se monitorar as resistências físicas das polpas, por meio de medidas do grau de polimerização da cadeia celulósica e da viscosidade⁵ (DENCE; REEVE, 1996).

Durante as etapas de branqueamento, de acordo com Piotto (2003), a polpa tende aumentar a alvura, sendo que a polpa branqueada tem alvura superior a 88% ISO e uma polpa não branqueada possui alvura baixa (menor que 30% ISO). O objetivo do branqueamento é obter uma polpa com alvura 90% ISO e estável (baixa reversão). O número kappa⁶ após o branqueamento é menor do que 1.

O branqueamento, segundo Costa *et al.* (2003), deve ser feito com um mínimo de degradação da polpa por perda de viscosidade e/ou rendimento, de consumo de produtos químicos, de formação de grupos carbonilas e carboxilas, bem como de impacto ao meio ambiente.

Durante cada estágio de branqueamento é feita uma mistura de polpa com reagentes químicos e com vapor. A resistência e qualidade da polpa tem que ser preservada durante o branqueamento, por isso são feitos múltiplos estágios para não degradá-la tanto além de otimizar o uso de reagentes químicos. O tipo e número de estágios de branqueamento de polpa Kraft dependem de limitações quanto à proteção ao meio ambiente, uso final da polpa branqueada (qualidade), da alvura objetivo, do tipo de material fibroso (ex. fibra curta contra fibra longa) e o número kappa da polpa marrom (ALMEIDA *et al.*, 2008).

⁵ Quando uma polpa é alvejada numa sequência ECF, ocorre uma moderada degradação dos carboidratos, a qual é indicada pela redução da viscosidade da polpa e perda de rendimento (MOKFIENSKI, 2004).

⁶ O número em mL de uma solução de permanganato de potássio 0,1N consumida por 1g de celulose a.s. (NORMA TAPPI 236 – om 85).

Mostra o grau de deslignificação da polpa (CARREIRO, 2009).

Os agentes químicos mais usados são: dióxido de cloro, ozônio, oxigênio e peróxido. O cloro molecular assim como o hipoclorito está sendo substituído por outros agentes de branqueamento como o peróxido, devido à formação de subprodutos clorados (AOX e OX).

3.1.1. Processos de branqueamento

Os três principais processos de branqueamento segundo Brasileiro *et al.* (2001) são denominados ECF (Livre de Cloro Elementar, *Elemental Chlorine Free*), TCF (Totalmente Livre de Cloro, *Totally Chlorine Free*), sem o uso de cloro molecular e isento de compostos de cloro, respectivamente, e o processo convencional (produção da celulose *standard*).

O processo ECF usa dióxido de cloro, complementado por estágios de extração alcalina, peróxido, oxigênio e ozônio.

O processo TCF é bastante similar ao ECF exceto pelo fato de não usar compostos à base de cloro.

Produção da celulose *standard* começa com um tratamento da pasta com cloro, seguido por uma extração alcalina com soda cáustica.

O processo ECF é um dos mais utilizados no branqueamento de celulose Kraft, pois cumpri as normas ambientais de diferentes países (TRAN, 2006).

Segundo Piotto (2003) a polpa celulósica ECF, branqueada com o dióxido de cloro, está em crescimento no mercado mundial de celulose química. A produção atingiu mais que 63 milhões de toneladas em 2001, abrangendo mais de três quartos do mercado mundial (Figura 5).

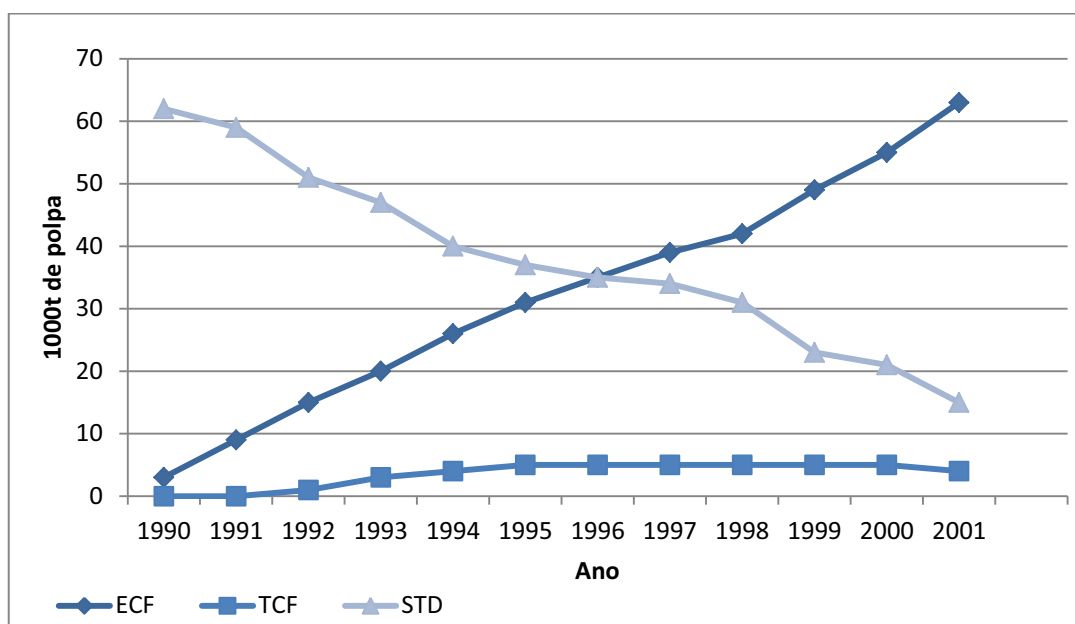


Figura 5: Evolução da produção de celulose ECF-TCF-STD no mundo. Fonte: PPI (2002) apud Piotto (2003).

Os sistemas de branqueamento TCF, declinaram ligeiramente, mantendo um pequeno nicho de mercado acima de 5% da celulose química produzida. A produção TCF é um processo mais caro, tem menor rendimento e produz polpa com propriedades físico-mecânicas inferiores à polpa ECF, por isso sua pequena evolução e declínio (AET, 2002 apud ALMEIDA *et al.*, 2008).

3.2. Demanda Química de Oxigênio

O uso das sequências ECF e TCF, novas tecnologias de cozimento, como deslignificação intensiva, deslignificação com oxigênio facilitam o processo de circuito fechado e aumentam o grau de reutilização da água (PALEOLOGOU, 2001 apud SOUZA, 2002).

As águas residuárias são tipicamente caracterizadas por substâncias orgânicas consumidoras de oxigênio, expressas como DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio).

A DQO conforme Amaral (2008) mede indiretamente as substâncias orgânicas quimicamente oxidáveis no efluente. Indica a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação química de substâncias orgânicas na água.

Almeida *et al.* (2008) descreve os efeitos da DQO na utilização dos processos de branqueamento ECF e TCF, sendo que na utilização do processo ECF há uma diminuição de 20 a 25% na DQO, já nas seqüências TCF há uma variação grande.

Valores típicos de DQO em efluentes de branqueamento de madeira de fibra longa estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de DQO em filtrados de branqueamento Convencional, ECF e TCF

TIPO DE BRANQUEAMENTO	DQO (kg/tsa⁷)
Convencional	60 – 70
ECF	35 – 60
TCF	30 – 130

Fonte: MCKAGUE; CARLBERG (1996) apud ALMEIDA *et al.* (2008).

Abaixo a Tabela 2 com os níveis de DQO em diferentes etapas do processo de produção da celulose:

Tabela 2: DQO nas águas residuárias em diferentes etapas do processo.

ESTÁGIO/ PROCESSO	DQO (kgO₂/tsa)
Preparo de madeira	1 a 10
Condensados	2 a 8
Derrames	2 a 10
Perdas na lavagem	6 a 12
Branqueamento	15 a 65
Total	31 a 105

Fonte: PPC (2000) apud PIOTTO (2003).

Conforme a Tabela 2, o branqueamento é a etapa que mais gera DQO, gerando aproximadamente 55% de toda água residuária.

A tendência mundial de indústrias químicas incluindo a indústria de celulose é fazer o fechamento de circuitos, isto é, retornar os resíduos sólidos, os efluentes líquidos e as emissões gasosas para o processo, através do

⁷ Tonelada seca ao ar.

reaproveitamento da água e dos químicos que acompanham esses resíduos em geral (REEVE; SILVA, 2000 apud DEL GRANDE, 2004).

Uma das dificuldades a ser superada no fechamento de circuitos são os elementos estranhos ao processo, que entram aleatoriamente e de maneira inevitável e se acumulam podendo causar corrosão, formação de incrustações e depósitos, além de problemas operacionais.

Os elementos segundo Albert (1996) apud Freddo *et al.* (1999) que entram no sistema podem ser classificados em processuais e não-processuais:

Os processuais são Na e S. Entre os não-processuais estão Ca, Mg, K, Cl, C, P, Mn, Al, Si, Fe e, em menores quantidades, Zn, Cr, Pb, Hg, Ni e Cd, podendo ainda ocorrer outros elementos. Destes elementos não-processuais, aproximadamente 60% entram via madeira, 35% como forma de produtos químicos processuais ou suas impurezas e 5% com a água de processo.

3.3. Fechamento de Circuito

O processo de fechamento de circuito conforme Franco e Filipim (2007) tem o objetivo de identificar pontos de consumo de água e de geração de efluentes, visando reduzi-los, quantificando, identificando e classificando para uma redução de carga orgânica e custos dos projetos.

Conforme Souza (2002) reduzir a poluição na fonte através do desenvolvimento de alternativas eficientes e de baixo custo para recuperar os efluentes é o objetivo do fechamento de circuito utilizando mais água e mais fibras disponíveis, químicos e energia existentes nos efluentes.

O fechamento de circuito tem várias vantagens no processo como a redução do consumo de água, diminuição do problema da implantação de fábricas em locais onde as fontes de água são inadequadas e também a preocupação em custos futuros com a regulamentação ambiental.

Parthasarathy e Krishnagopalan (1999) verificaram em seu estudo que a redução de efluentes em planta de branqueamento pode chegar até 64% através

de intercepções no processo, pela reutilização dos efluentes gerados, como também até 50% de redução na utilização de água fresca.

Segundo Piotto (2003) a redução do fluxo utilizando-se sistemas eficientes de lavagem da polpa é o pré-requisito principal para o fechamento do branqueamento. O fechamento pode ser conseguido recirculando-se os filtrados em contracorrente ao longo da seqüência e é necessário aumentar as capacidades de estocagem e do sistema de distribuição de filtrados.

A concentração de substâncias orgânicas dissolvidas e produtos de reação tendem a aumentar à medida que o filtrado circula nos estágios. A acumulação destes sólidos dissolvidos causa um aumento considerável no consumo de produtos químicos, podendo até inviabilizar a obtenção dos níveis de alvura necessários.

Outro fator complicador é que os ajustes de pH com ácido sulfúrico e soda cáustica têm custos maiores devido à quantidade maior de filtrado circulante, podendo afetar o equilíbrio sódio-enxofre da fábrica. Conforme Piotto (2003) o fechamento completo do branqueamento não é uma tecnologia viável até o momento, mas é possível criar dois sistemas de recirculação do filtrado em contracorrente, um ácido e um alcalino. O filtrado alcalino pode ser usado para lavar a polpa antes do branqueamento, resultando em uma considerável redução da geração de águas residuárias nesta unidade.

Os principais resultados obtidos com o fechamento do circuito são a redução da DQO em 6 kgO₂/ADT e da vazão específica de águas residuárias para valores de até 10 m³/ADT. Uma indústria reportou a redução de vazão para 5 m³/ADT e a diminuição da DQO de 30 para 14 kgO₂/ADT, havendo também redução da toxicidade. As tentativas para fechamento do circuito de filtrados do branqueamento vêm sendo feitas desde 1993 em uma indústria localizada na Suécia (IPPC, 2000 apud PIOTTO, 2003).

Segundo Blomberg *et al.* (1990) a DBO resulta num aumento apreciável da formação de AOX causado pelo *carry over*⁸. Este aumento ocorre quando não há uma eficiente lavagem da polpa. Uma polpa bem lavada apresentou 10-20%

⁸ Arraste de matéria orgânica (SOUZA, 2005).

de AOX devido ao *carry over* e uma polpa mal lavada, esta porcentagem aumentou 25-40%, sendo os maiores valores em polpas de *hardwood* e deslignificadas com oxigênio.

O *carry over* dos filtrados consome uma quantidade apreciável de químicos no branqueamento (SOUZA, 2002).

Nas sequências de branqueamento, a recirculação dos filtrados tem que diminuir o consumo de químicos, melhorarem a alvura da polpa, diminuir a carga de DQO no efluente diminuindo o volume de efluente enviado para a estação de tratamento.

3.4. Lavagem

Conforme Moraes (2006), a lavagem é para a remoção dos resíduos químicos e dos materiais orgânicos fragmentados pelos agentes de branqueamento entre um estágio ácido e um alcalino. Assim, fragmentos de moléculas de lignina e carboidratos, além de uma variedade de outros compostos orgânicos, gerados nos estágios de branqueamento, são extraídos através da operação de lavagem.

Segundo Fuhrmann *et al.* (2001) o fechamento de circuito é mais eficiente diante de uma boa lavagem, pois reduz o consumo de químicos e melhora a recuperação de energia.

No fechamento de circuito os efluentes gerados nos últimos estágios do branqueamento são utilizados para lavar a polpa dos primeiros estágios, desde que possuam um pH compatível entre si. Este procedimento reduz o consumo de água, além de concentrar a carga orgânica nos efluentes dos estágios iniciais do branqueamento (MORAIS, 2006).

A recirculação dos filtrados (ácidos) do branqueamento tem maior dificuldade com a presença de material organoclorado, pois o risco de corrosão da caldeira por cloretos e, por isso, esses são geralmente enviados para o sistema

de tratamento de efluentes da fábrica. Filtrados com baixos teores de cloretos podem ser enviados para o ciclo de recuperação do licor.

Uma vez que o licor residual da polpação é reciclado no sistema de recuperação de reagentes e energia, os filtrados de branqueamento representam a maior parte do efluente total de uma fábrica de polpa Kraft branqueada, sendo responsável por 30 a 70% de seu volume total (DENCE; REEVE, 1996).

A técnica de economia de água, segundo Amaral (2008), tanto em lavagem, limpeza e resfriamento indireto e adoção de produtos químicos mais limpos deve minimizar a carga de poluentes. Essa exigência destaca indiretamente as medidas internas da gestão moderna na indústria.

3.5. Prensa

Conforme Souza (2005) a lavagem possui cinco princípios básicos: diluição, mistura, desaguamento, difusão e deslocamento. As principais tecnologias de lavagem são os filtros lavadores atmosféricos e pressurizados, as prensas e os difusores atmosféricos e pressurizados.

A tecnologia aplicada no processo para uma lavagem eficiente ajuda no baixo consumo de água no branqueamento, sendo assim, muito importante a escolha do equipamento específico. Na prensa lavadora a consistência na suspensão da polpa é em torno de 30-35% ao contrário dos filtros lavadores que é de 10-16% (GERMGARD e STEFFES, 1996 apud SOUZA, 2005).

As prensas de rolos são equipamentos que estão instalados na linha da lavagem. Completos e eficientes, estas prensas são lavadores e incluem diluição, espessamento, deslocamento e drenagem da polpa. Além disso, a consistência de saída da pasta pode apresentar valores bastante aceitáveis, 30-40% (ARAÚJO, 2010).

Conforme Andrade (2006) a polpa que entra nas prensas de lavagem apresenta uma consistência média de 7 a 11 %, e após a prensagem, essa consistência atinge valores em torno de 30%. Na Figura 6 observa-se a vista geral da prensa e seu funcionamento, respectivamente.

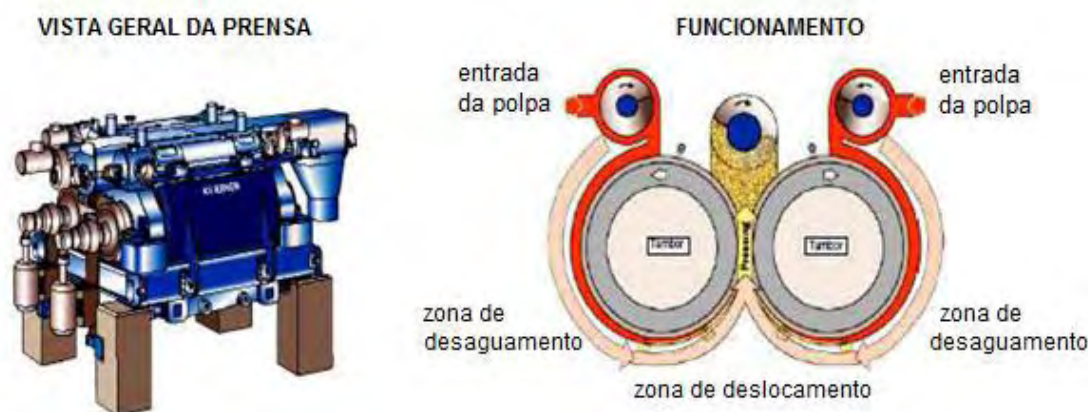


Figura 6: Prensa de lavagem. Fonte: BOLETINS DE PROCESSO (2003) apud ANDRADE (2006).

A prensa lavadora combina três princípios de lavagem em um único equipamento o que resulta em excelente eficiência de lavagem: desagudamento, deslocamento com água de lavagem e prensagem.

A principal diferença entre a média e a alta consistência está na qualidade de licor carregado de um estágio para o seguinte. Além disso, os estágios de branqueamento consecutivos possuem diferentes valores de pH e temperatura, em que os requerimentos de álcali ou ácido são maiores em média consistência (SCHEINKMANN *et al.*, 2005 apud SOUZA, 2005).

Para Franco e Filipim (2007) no processo de branqueamento com uso da prensa se tem maior remoção de lignina; maior reciclo de filtrados (menor consumo de água de lavagem); maior fechamento de circuitos; menor geração de compostos orgânicos clorados (OX e AOX); menor consumo de produtos químicos, maior recuperação de energia.

Lavagens em prensas são especialmente eficazes na remoção de substâncias orgânicas e esta é uma razão pela qual as prensas se tornaram tão comuns, principalmente nas fases de branqueamento (IPPC, 2001).

De acordo com Souza (2005) equipamentos que forneçam uma eficiente lavagem são essenciais para o sucesso de um sistema de circuito fechado, não só do ponto de vista de aumento de consumo de reagentes químicos, mas também em termo de prevenção na formação de depósitos na planta de branqueamento.

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1. Material

A matéria-prima utilizada foi uma polpa celulósica industrial de *Eucalyptus spp.* de proveniência industrial Kraft-O (já deslignificada pelo estágio pré-O₂) com viscosidade 31,3 cP, alvura de 62,5% ISO e número kappa 8,5.

O branqueamento feito em laboratório teve a sequência ECF (*elementary chlorine free*) D₀(E+P)D₁P, onde D₀ representa o primeiro estágio com Dióxido de Cloro, (E+P) a extração com Peróxido de Hidrogênio, D₁ seguido de um segundo estágio com Dióxido de Cloro e por último o estágio P de Peróxido de Hidrogênio.

Esta sequência de branqueamento, segundo Loreiro *et al.* (2009) e Milagres *et al.* (2011) é a mais utilizada para polpa de eucalipto e por isso foi utilizada nesta pesquisa.

4.2. Método

A sequência de branqueamento ECF foi efetuada em quatro amostras idênticas de polpa kraft de origem industrial. Cada estágio do branqueamento nas mesmas condições de tempo, temperatura e consistência mostrado na Tabela 3.

A consistência da polpa foi ajustada para 10%, nos quatros estágios de branqueamento, através da adição do efluente gerado nas sequências feitas anteriormente em cada processo de branqueamento.

Junto com o efluente foram adicionados os reagentes químicos pré-estabelecidos em cada estágio do branqueamento como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Condições gerais da sequência de branqueamento.

CONDIÇÕES	ESTÁGIO DE BRANQUEAMENTO			
	D ₀	(E + P)	D ₁	P
Consistência %	10	10	10	10
Temperatura °C	60	70	70	90
Tempo (min)	30	60	180	120
H ₂ O ₂ (Kg/t)	-	3,0	-	3,0
NaOH (Kg/t)	-	10,0	-	10,0
H ₂ SO ₄ (Kg/t)	2,0*	-	2,0	-
ClO ₂ (Kg/t)	18,8**	-	10,0	-

* O necessário para que se atinja o pH entre 2,5 e 3,0.

** Quantidade obtida pelo produto 0,2 x n° Kappa pós O₂.

O branqueamento com quatro amostras e suas respectivas lavagens propondo à redução de água, foi realizado dez vezes utilizando sempre as mesmas condições do processo (Tabela 3). A realização das repetições do branqueamento utilizando o efluente da sequência anterior, foi uma simulação do fechamento de circuito realizado na indústria.

4.2.1. Estágios de branqueamento

Os estágios de branqueamento foram executados sob as condições apresentadas na Tabela 3 e foram adotadas condições operacionais constantes desejadas em cada estágio com o objetivo de atingir a alvura de $92 \pm 0,5\%$ ISO em cada uma das seqüências analisadas e a qualidade da polpa final.

4.2.1.1. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D_0)

O branqueamento com Dióxido de Cloro foi o primeiro estágio efetuado na polpa industrial. Em quatro amostras de 250g a.s.⁹ de polpa foi adicionado, em temperatura ambiente, o licor de branqueamento contendo ClO_2 , H_2SO_4 e efluente D_0 (do estágio D_0 do branqueamento anterior) para ajustar a consistência 10% da polpa, conforme Tabela 3. O requerimento de ácido sulfúrico para controle do pH foi determinado em estudo prévio.

Após mistura manual, em saco de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas aproximadamente por 5min e transferido para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido de cada etapa do branqueamento mostrado na Tabela 3.

Terminada a reação, foram extraídas amostras de 50 mL de licor residual para análises de pH, DQO e cor aparente. As polpas das quatro amostras foram lavadas com um fator de 9, 6, 3 e 0 m³/t de polpa, respectivamente, e logo depois centrifugadas para a coleta dos efluentes de cada etapa do branqueamento de maneira semelhante a prensa industrial (Figura 7).

O efluente coletado foi utilizado na sequência de branqueamento seguinte, junto com os reagentes químicos no ajuste da consistência do também estágio D_0 e também para a lavagem da polpa após o branqueamento.

4.2.1.2. Extração Alcalina com Peróxido de Hidrogênio (E+P)

O tratamento de extração alcalina com peróxido foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de aproximadamente 150g a.s. de polpa. O licor de branqueamento composto de H_2O_2 + NaOH + efluente (E+P) (do estágio (E+P) do branqueamento anterior) foi adicionado à polpa em temperatura ambiente nas condições apresentadas na Tabela 3.

⁹ Absolutamente seca.

Após a mistura em saco de polietileno, a polpa foi aquecida em forno de microondas e transferida para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantida pelo tempo pré-estabelecido.

Terminada a reação, foram extraídas amostras de 50 mL de licor residual para análises de pH, DQO e cor aparente. As polpas das quatro amostras foram lavadas com um fator de 9, 6, 3 e 0 m³/t de polpa e logo depois centrifugadas para a coleta dos efluentes de cada etapa do branqueamento mostrado na Figura 7.

O efluente coletado foi utilizado na sequência de branqueamento seguinte, junto com os reagentes químicos no ajuste da consistência do também estágio (E+P) e também para a lavagem da polpa após o branqueamento.

4.2.1.3. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D₁)

O branqueamento com Dióxido de Cloro no estágio D₁ foi efetuado na polpa proveniente do estágio (E+P), adicionando o licor de branqueamento contendo ClO₂, H₂SO₄ e efluente D₁ (do estágio D₁ do branqueamento anterior) acertando a consistência 10% da polpa. Após mistura da polpa pronta em saco de polietileno, o material foi aquecido em microondas e transferido para um banho de vapor termostatizado, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido de cada etapa do branqueamento mostrado na Tabela 3.

Terminada a reação, foram extraídas amostras de 50 mL de licor residual para análises de pH, DQO e cor aparente. As polpas das quatro amostras foram lavadas com um fator de 9, 6, 3 e 0 m³/t de polpa e logo depois centrifugadas para a coleta dos efluentes de cada etapa do branqueamento.

O efluente coletado foi utilizado na sequência de branqueamento seguinte, junto com os reagentes químicos no ajuste da consistência do também estágio D₁ e também para a lavagem da polpa após o branqueamento.

4.2.1.4. Branqueamento com peróxido convencional (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacos de polietileno, com amostras de aproximadamente 150g a.s. de polpa proveniente do estágio D₁. O licor de branqueamento contendo H₂O₂, NaOH e efluente P (do estágio P do branqueamento anterior) conforme Tabela 3. Após mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas e transferida para um banho de vapor termostatzado, onde foi mantida pelo tempo de reação estipulado. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH, DQO e cor aparente. A polpa foi lavada com os fatores de 9, 6, 3 e 0m³/t de polpa respectivamente a cada uma das quatro amostras.

As quatro amostras de 50mL do licor residual extraídas dos estágio D₀, (E+P), D₁ e P de cada sequência do branqueamento, foram misturadas para análise da DQO e a cor aparente¹⁰.

A DQO que servirá de principal parâmetro para analisar a qualidade da polpa final da presente pesquisa.

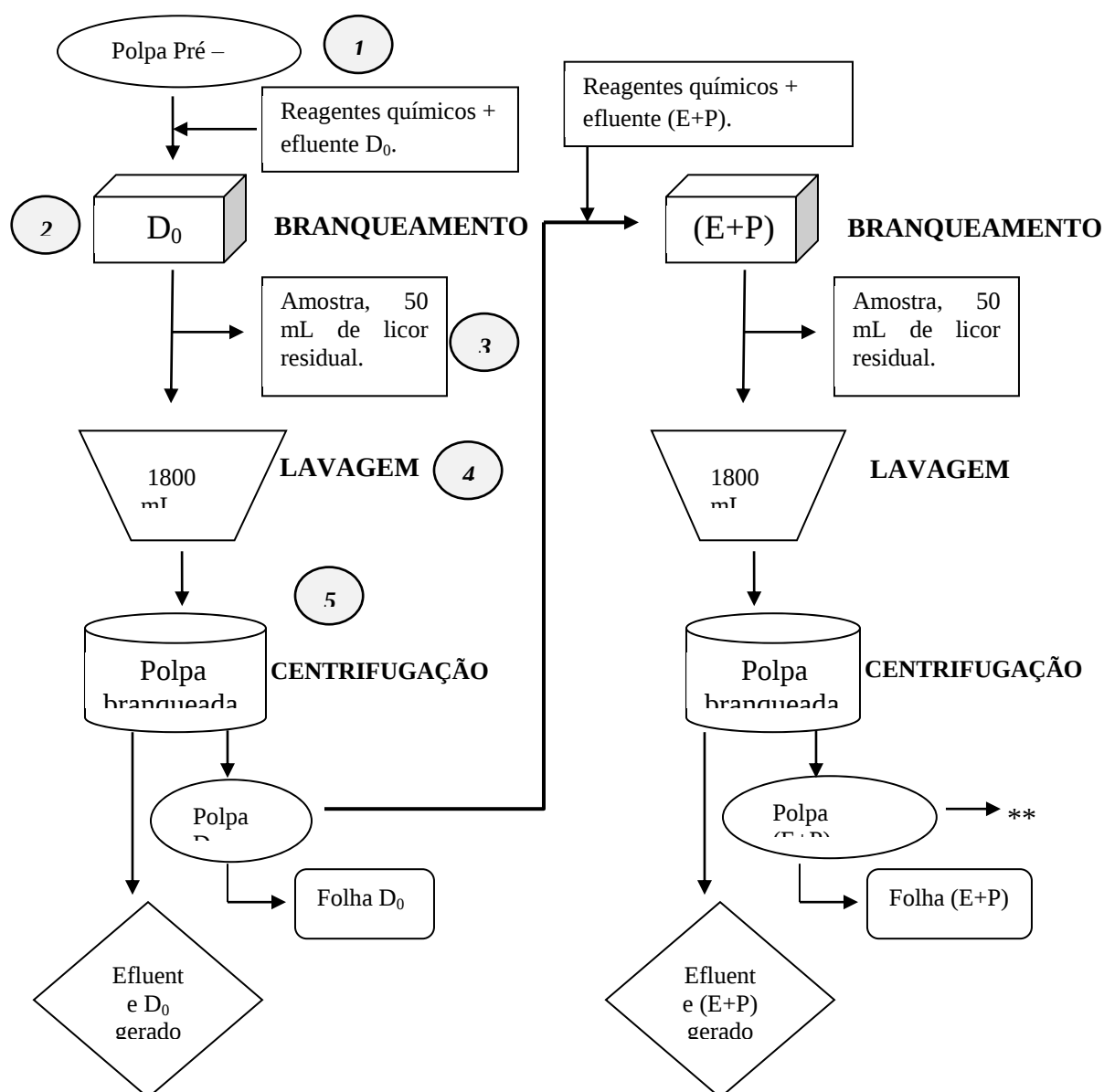
4.2.2. Lavagens

No final de cada estágio do branqueamento foi realizada a lavagem da polpa celulósica com quantidades diferentes (9, 6, 3 e 0 m³/t) de efluente/efluente ou efluente/água destilada nas quatro amostras da pesquisa.

A lavagem visou ter um reaproveitamento do efluente gerado em cada sequência anterior de branqueamento.

Dentre as quatro amostras com diferentes lavagens, os dois primeiros estágios de branqueamento - D₀ e (E+P) - das sequências da amostra com lavagem de 9m³/t (1800 mL) foi demonstrada na Figura 7.

¹⁰ É a cor presente em uma amostra de água, devido à presença de substâncias dissolvidas e substâncias em suspensão (COLOMBO, 2012).



****** Continuação da sequência de branqueamento de lavagem de 1800mL com os estágios D_1 e P .

Figura 7: Etapas realizadas em cada estágio de branqueamento.

Na Figura 7, a primeira etapa do estágio de branqueamento (como exemplo do estágio D_0) é a adição dos reagentes químicos mais o efluente D_0 (gerado no estágio D_0 anterior) para o ajuste da consistência de 10% da polpa. Na segunda etapa foi realizado o branqueamento, como visto anteriormente na metodologia do presente trabalho.

Na terceira etapa foi feita a retirada de 50 mL de licor residual para a análise do efluente (DQO e cor aparente). Após a retirada das amostras de efluente foi feita a lavagem da polpa.

Na quarta etapa foi feita a lavagem da polpa em sacos de pano de nylon¹¹ dentro de um béquer. Nesta etapa a polpa foi lavada manualmente e individualmente, pois em cada uma das quatro amostras de polpa celulósica, foi realizada a lavagem com diferentes volumes de água de lavagem (efluente) provenientes de estágios da sequência anterior, sendo utilizado 9, 6, 3 e 0 (zero) m³ de água destilada e/ou efluente por tonelada de polpa.

A quinta etapa foi à centrifugação para a coleta do efluente deste estágio. O efluente gerado após a lavagem foi guardado para a reutilização do ajuste de consistência da polpa do estágio D₀ da próxima sequência e também para a lavagem da polpa deste mesmo estágio (Figura 8).

A formação da folha foi para a análise de qualidade da polpa de cada estágio de branqueamento.

A polpa gerada no estágio do branqueamento D₀ (como exemplo) continua no estágio posterior (E+P) até o final da sequência de branqueamento (D₁ e P) com a quantidade de 1800 mL de água de lavagem.

Conforme a Figura 7, as outras três amostras de polpa foram feitas da mesma maneira, mas com a redução da quantidade de água de lavagem de 6 m³/t (1200 mL), 3 m³/t (600 mL) e 0m³/t e foram distribuídas de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Distribuição do volume de águas de lavagem em cada estágio do branqueamento.

ESTÁGIOS	LAVAGEM						
	9m ³ /t (1800 mL)		6m ³ /t (1200 mL)		3m ³ /t (600 mL)		0m ³ /t
	900 mL	900 mL	600 mL	600 mL	300 mL	300 mL	-
D₀	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	-
(E+P)	(E+P)	P	(E+P)	P	(E+P)	P	-
D₁	D ₁	Água	D ₁	Água	D ₁	Água	-
P	P	Água	P	Água	P	Água	-

¹¹ Semelhante a uma membrana onde a água de lavagem passa e a polpa fica retida dentro do saco.

Conforme a demonstração das lavagens na Figura 8, a Tabela 4 detalha a distribuição de água de lavagem em cada uma das quatro amostras de polpa.

Na lavagem do estágio D_0 com $9\text{m}^3/\text{t}$ (1800 mL) a água de lavagem foi dividida em 900 mL de efluente D_0 e 900 mL de efluente D_1 dos respectivos estágios da sequência anterior de branqueamento e assim, consecutivamente até o estágio P, conforme a Tabela 4. Este procedimento foi repetido para as lavagens com 6 e $3\text{m}^3/\text{t}$.

Na primeira sequência de branqueamento, foram realizados os estágios conforme a Tabela 3, com água destilada tanto para o ajuste de consistência quanto para a lavagem da polpa. Após a geração dos efluentes nesta primeira sequência de branqueamento, começou a ser feita a reutilização dos efluentes gerados em cada estágio de branqueamento para as próximas sequências como mostra a Figura 8.

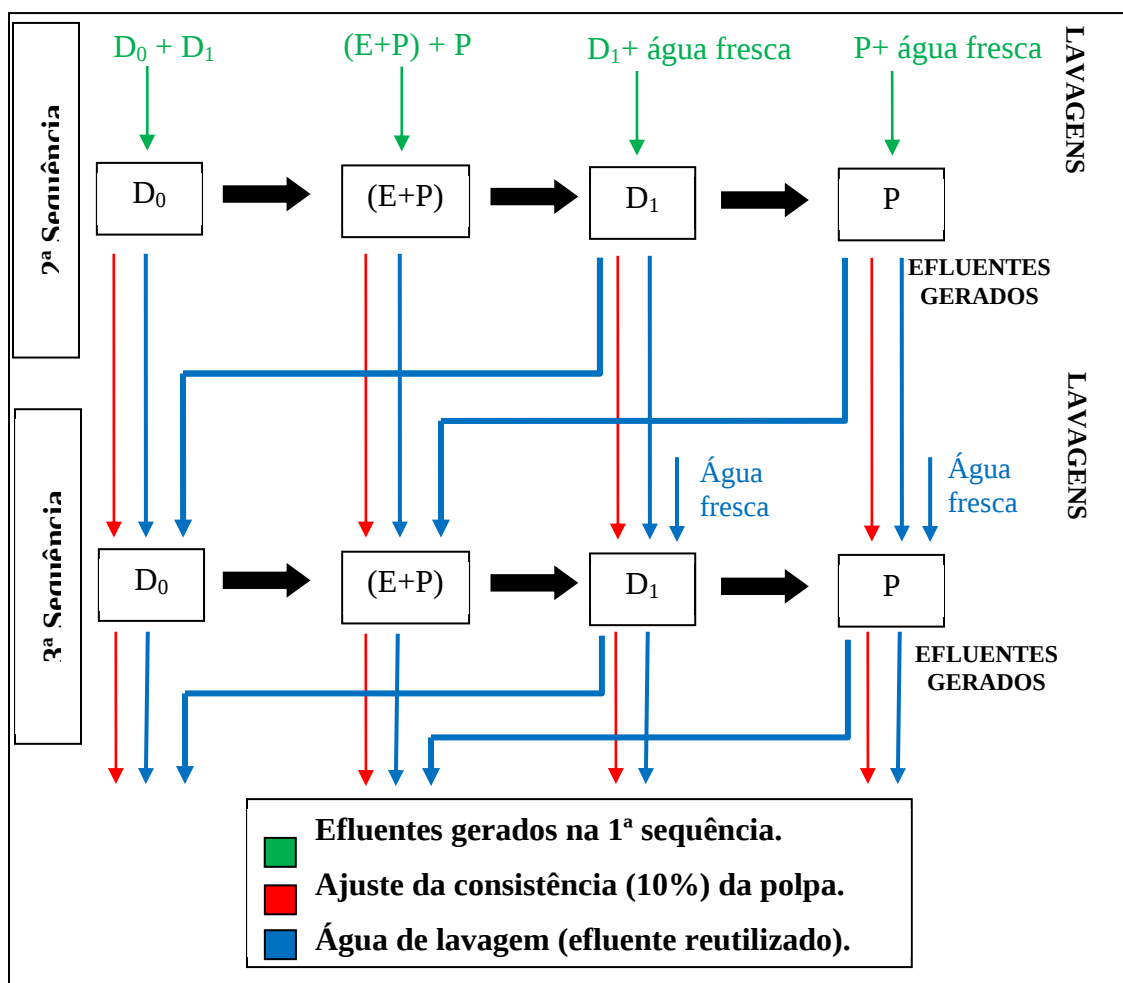


Figura 8: Esquema do fechamento de circuito com a reutilização dos efluentes das sequências anteriores de branqueamento.

Na Figura 8 a cor verde mostra os efluentes gerados na sequência anterior de branqueamento (1ª sequência) sendo reutilizados para a lavagem da sequência posterior (2ª sequência).

Após a 2ª sequência de branqueamento os efluentes gerados foram reutilizados para ajuste da consistência da 3ª sequência como mostrado pelas setas vermelhas de cada estágio de branqueamento.

As setas azuis demonstram os efluentes utilizados nas lavagens das polpas após o branqueamento, dando continuidade até a décima sequência.

Após a lavagem da polpa, amostras foram recolhidas para a confecção de folhas, próprias para análise da qualidade da polpa. Foram feitos os ensaios de viscosidade, número kappa, alvura e reversão de alvura mostrado na Figura 8.

Com a mistura do licor residual coletado de cada estágio de branqueamento, foram feitas as análises do efluente de cor aparente e DQO conforme Figura 9.

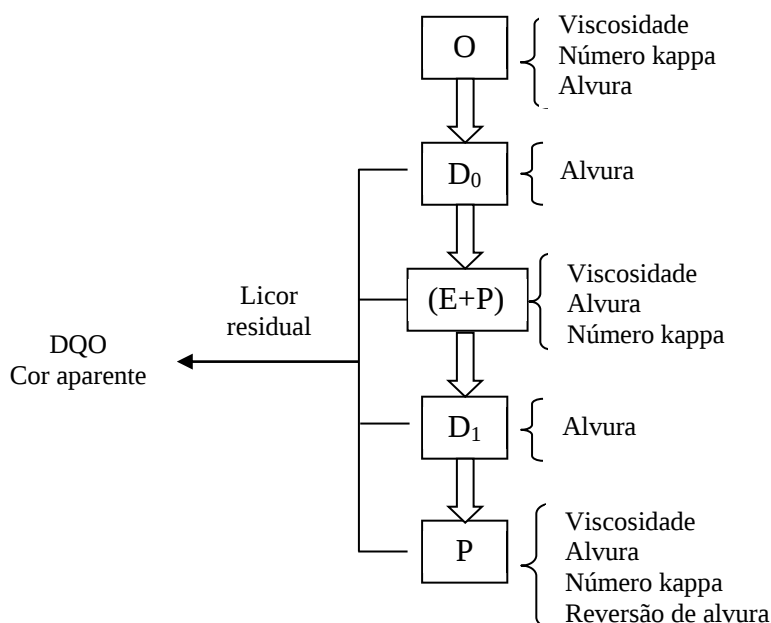


Figura 9: Esquema das etapas de trabalho.

5. RESULTADOS

Com a necessidade de diminuir cada vez mais a utilização de água limpa nas indústrias de celulose, o presente trabalho realizou um processo semelhante ao industrial de branqueamento com fechamento de circuito das águas.

Depois de realizados os branqueamentos e análise dos experimentos da polpa e do efluente gerado, os dados de DQO (mg/L) foram comparados aos demais, tais como, os resultados de alvura (%ISO), reversão de alvura (%ISO), viscosidade (cP), número kappa e cor aparente (PtCo).

Os resultados foram analisados conforme a redução de água de lavagem (9, 6, 3 e 0m³/t) sendo que para cada lavagem a sequência de branqueamento foi realizada dez vezes.

5.1. Resultados da demanda química de oxigênio

Primeiramente foram analisados os dados da demanda química de oxigênio, onde estes resultados das análises de DQO foram avaliados e relacionados com as propriedades da polpa de celulose após o branqueamento para estudar o impacto causado da matéria orgânica no fechamento de circuito, tanto no efluente gerado quanto na qualidade da polpa.

O resultado de DQO do MIX dos licores de cada estágio do branqueamento (D₀, (E+P), D₁ e P) foram separados para cada lavagem. Na Figura 10 têm-se a análise da DQO das dez sequências com a lavagem de 9m³/t.

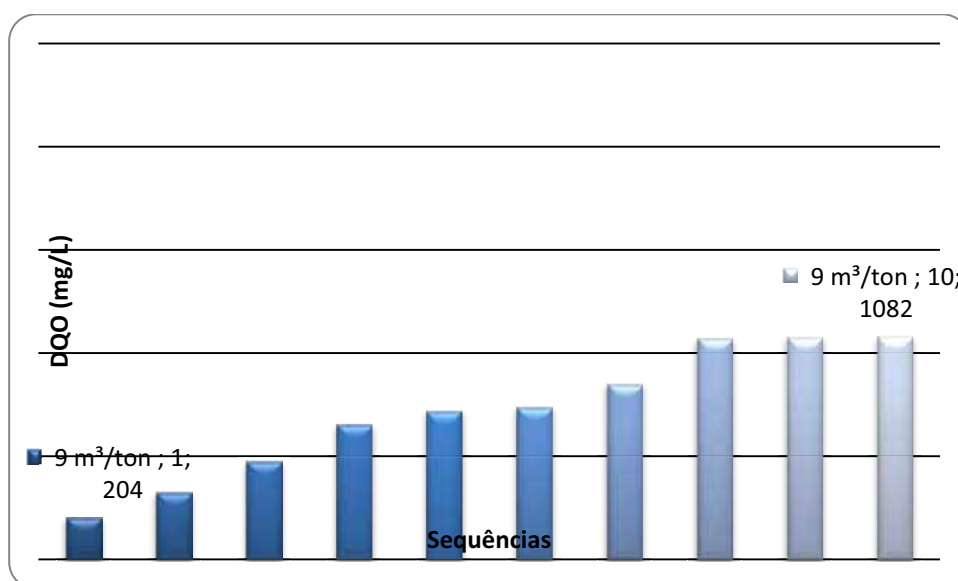


Figura 10: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de 9m³/ton de polpa.

A Figura 10 apresenta os resultados da DQO, os quais possuem um acréscimo com o decorrer da realização das sequências de branqueamentos com a reutilização dos efluentes das sequências de branqueamento realizadas anteriormente.

Os resultados de DQO foram obtidos com uma diferença muito grande entre a primeira e última sequência de branqueamento com a mesma lavagem e com um princípio de estabilização da DQO para as três últimas sequências, resultados semelhantes foram encontrado por Costa *et al.* (2006).

Em decorrência da diminuição de água de lavagem da polpa de celulose no experimento, a DQO tendeu a aumentar como mostrada nas Figuras seguinte. A Figura 11 demonstra a DQO da lavagem com 6m³/t.

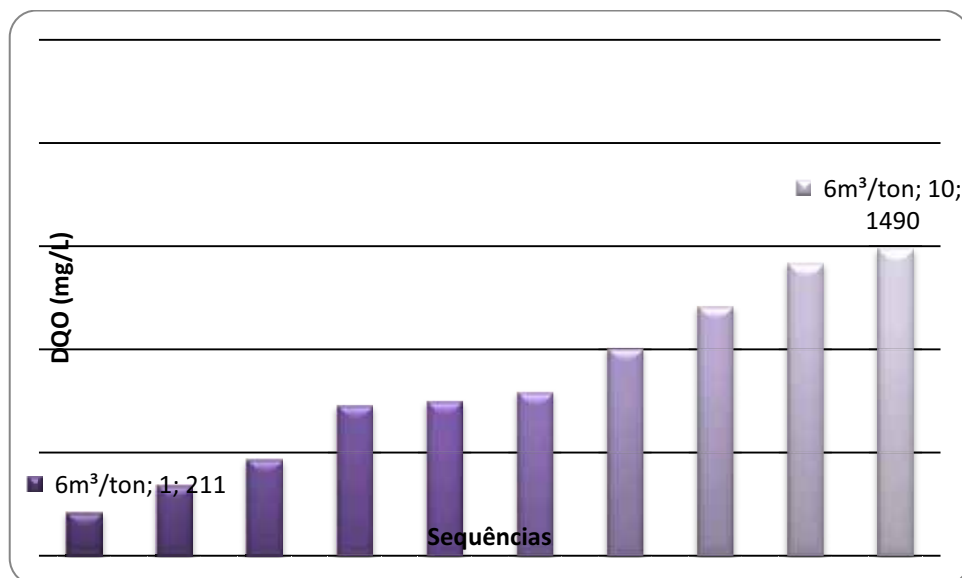


Figura 11: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de 6m³/ton de polpa.

A diferença entre a primeira e a última sequência da Figura 11, mostra que lavando a polpa com 6m³/t há o aumento do *carry over* quando comparado a lavagem utilizando 9m³/t, pois o efluente do branqueamento é rico em matéria orgânica e quanto menor for a quantidade de água de lavagem, maior será seu acúmulo.

Valores da DQO de efluentes de branqueamento antes da Estação de Tratamento de Efluentes de modernas fábricas de celulose kraft de eucalipto, segundo Mounteer (2005), variam de 500 a 1500 mg/L, dependendo do tipo de branqueamento (“standard”, ECF ou TCF) e da dosagem dos reagentes utilizados.

A DQO obtida por Mounteer (2005) está de acordo com os resultados das DQO das sequências deste presente trabalho, onde a variação destes resultados com as polpas lavadas com água fresca (9 e 6 m³/t de polpa), variaram de 211 a 1490 mg/L, estando dentro de valores praticados nas indústrias de celulose.

Na Figura 12, observa-se que os resultados de DQO de sequência de branqueamento lavada com 3 m³/t, os quais continuaram aumentando nas mesmas proporções que as lavagens com 9 e 6 m³/t, mas obtendo resultados mais altos que praticados nas indústrias de celulose.

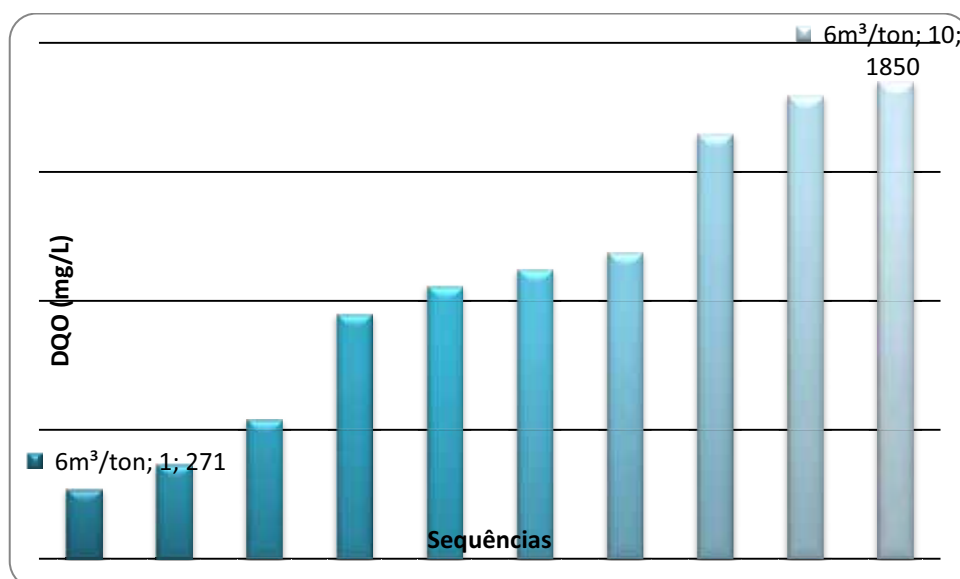


Figura 12: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de 3 m³/ton de polpa.

Na lavagem com 3 m³/t, a DQO ultrapassou os valores industriais citados por Mounteer (2005) na oitava sequência de branqueamento, mostrando que o aumento da DQO, devido a da diminuição de água na lavagem, terá um maior acúmulo de DQO comparado com as lavagens de 9 e 6 m³/t.

Os resultados de DQO do efluente da lavagem feita com 3 m³/t (Figura 12) é consideravelmente menor do que a polpa que não foi efetuada lavagem após os estágios de branqueamento, Figura 13. Esta diferença mostra a deficiência no branqueamento quando não há lavagem da polpa celulósica entre os estágios de branqueamento mesmo quando utilizamos as prensas que são mais eficientes na remoção de matéria orgânica.

Os resultados da DQO das sequências de branqueamento que não obtiveram lavagem (0 m³/t) estão mostrados na Figura 13.

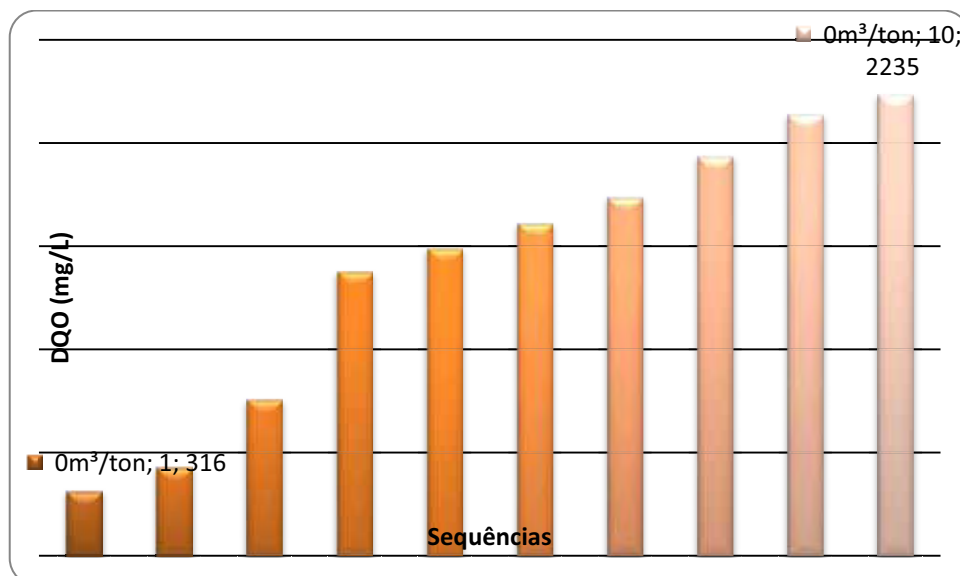


Figura 13: Resultado da DQO nas dez sequências com lavagem de 0m³/ton de polpa.

Os resultados da DQO do efluente com as sequências de branqueamento sem lavagem entre os estágios, mostra que após a quinta sequência de branqueamento a DQO chegou a 1500 mg/L, gerando um grande acúmulo de matéria orgânica nas sequências dificultando o fechamento de circuito. Este valor de 1500 mg/L são valores de DQO praticados por indústrias de celulose segundo Mounteer (2005).

A diminuição de água para a lavagem da polpa branqueada apresentou diferenças significativas da DQO no efluente gerado no branqueamento, resultados semelhantes foram encontrados por Moreira (2010), trabalho este desenvolvido na indústria de celulose.

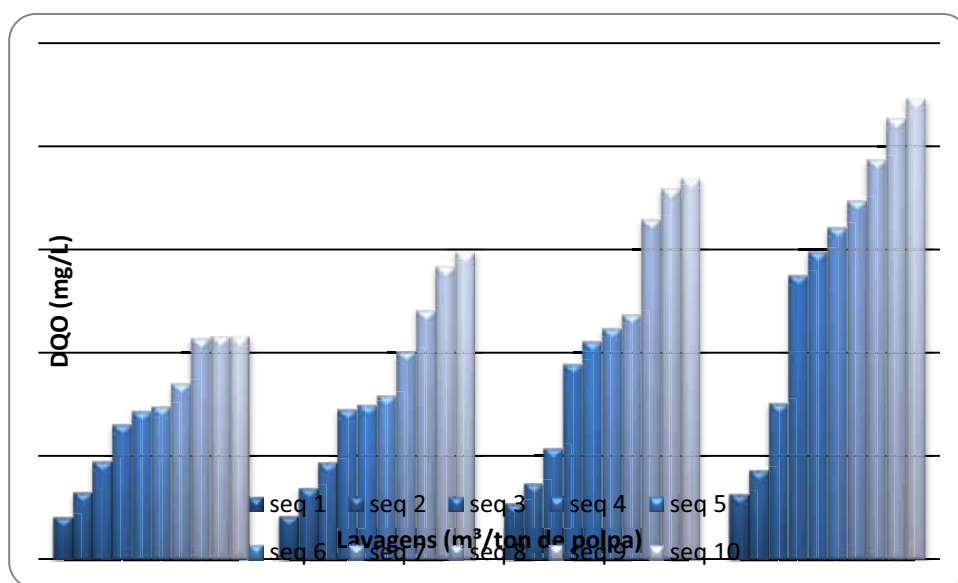
Os resultados de DQO analisados por Moreira (2010) são semelhantes aos encontrados neste trabalho, demonstrando que a DQO aumenta exponencialmente com o fechamento de circuito, conforme Tabela 6.

Tabela 6: Comparação da diferença da DQO industrial com o presente trabalho.

Lavagens*	DQO*	Δ DQO*	Lavagens	DQO	Δ DQO
(m ³ /t)	(mg/L)	(mg/L)	(m ³ /t)	(mg/L)	(mg/L)
22,0	1146		9,0	1082	
19,5	1448	302	6,0	1490	408
17,5	1498	50	3,0	1850	360
-	-	-	0	2235	385

* Moreira (2010).

Para uma análise mais ampla da DQO nas dez repetições das sequências de branqueamento e suas diferentes lavagens de 9, 6, 3 e 0m³/t, Figura 14, está mostrando claramente que há uma diminuição na diferença da DQO nas últimas sequência em cada etapa da lavagem.

**Figura 14:** Comparação da DQO nas dez sequências de branqueamento.

Comparando os resultados de DQO, observa-se na Figura 14, que o aumento da matéria orgânica aumentou com a diminuição de água de lavagem e que quando a polpa não é lavada, ocorre um alto teor de DQO, que dificultaria o fechamento de circuito.

5.2. Resultados de Alvura

A alvura foi medida em todas as amostras de polpas dos diferentes fatores de lavagens, nos quatro estágios do processo (D_0 , (E+P), D_1 e P) e nas dez seqüências de branqueamento realizadas.

Na Figura 15 foi feita a junção dos dados obtidos nos estágios D_0 e foram feitas comparações das dez seqüências do fechamento de circuito, juntamente com as diferentes lavagens de 9, 6, 3 e $0\text{m}^3/\text{ton}$ de polpa, respectivamente.

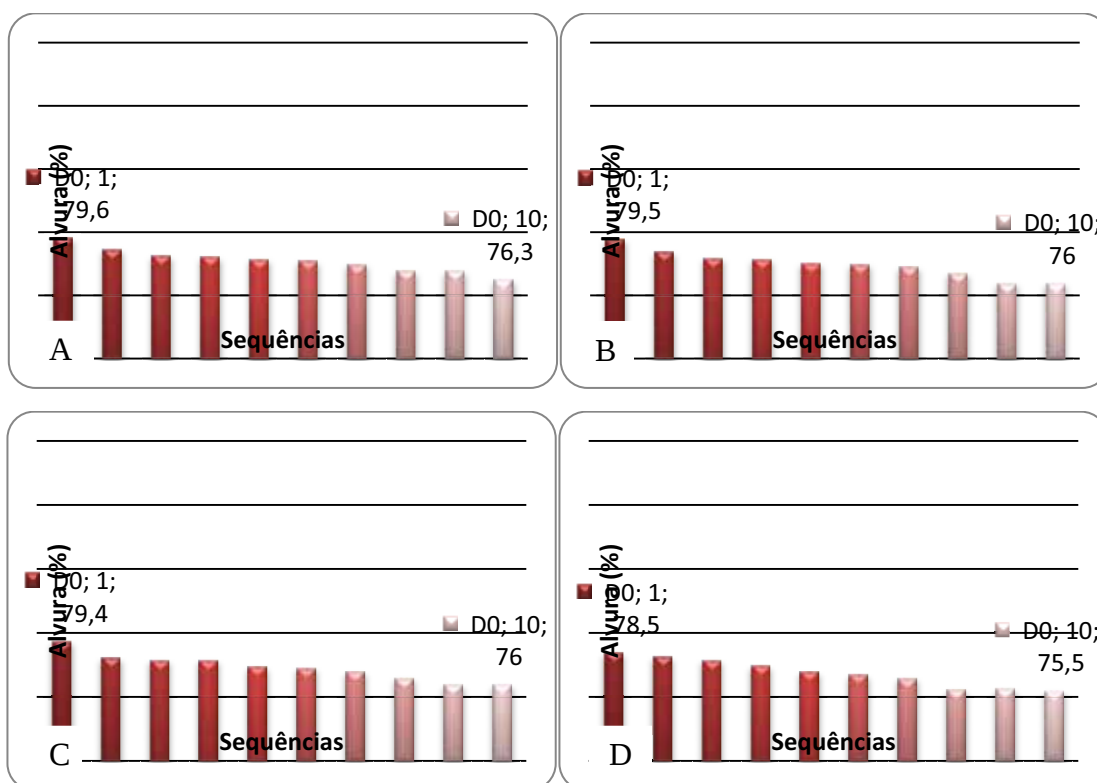


Figura 15: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio D_0 : A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B ($6\text{m}^3/\text{t}$), C ($3\text{m}^3/\text{t}$) e D ($0\text{m}^3/\text{t}$).

Observa-se que a alvura nos quatro tipos de lavagens (Figura 15 – A, B, C e D) tem um decréscimo conforme ocorre a diminuição da quantidade de água. Ainda na mesma Figura 15, comparando a alvura da primeira seqüência dos quatro gráficos, nota-se que houve uma queda da alvura por conta da quantidade de matéria orgânica acumulada. A polpa que foi feita a lavagem com maior

quantidade de água ($9\text{m}^3/\text{t}$) teve menor acúmulo de *carry over* comparando com a polpa sem lavagem ($0\text{m}^3/\text{t}$).

Da mesma maneira, a alvura da polpa da última sequência dos quatro gráficos também diminuiu seguindo a mesma concepção anterior. É neste estágio de branqueamento (D_0) que a lignina é mais fragmentada e ocorre o alveijamento da polpa por reações com o ClO_2 . Esta queda na alvura da polpa ocorre por causa da grande quantidade de lignina ainda existente na polpa quando comparada aos próximos estágios da sequência de branqueamento.

A seguir, a Figura 16 demonstra os estágios (E+P) com as diferentes lavagens.

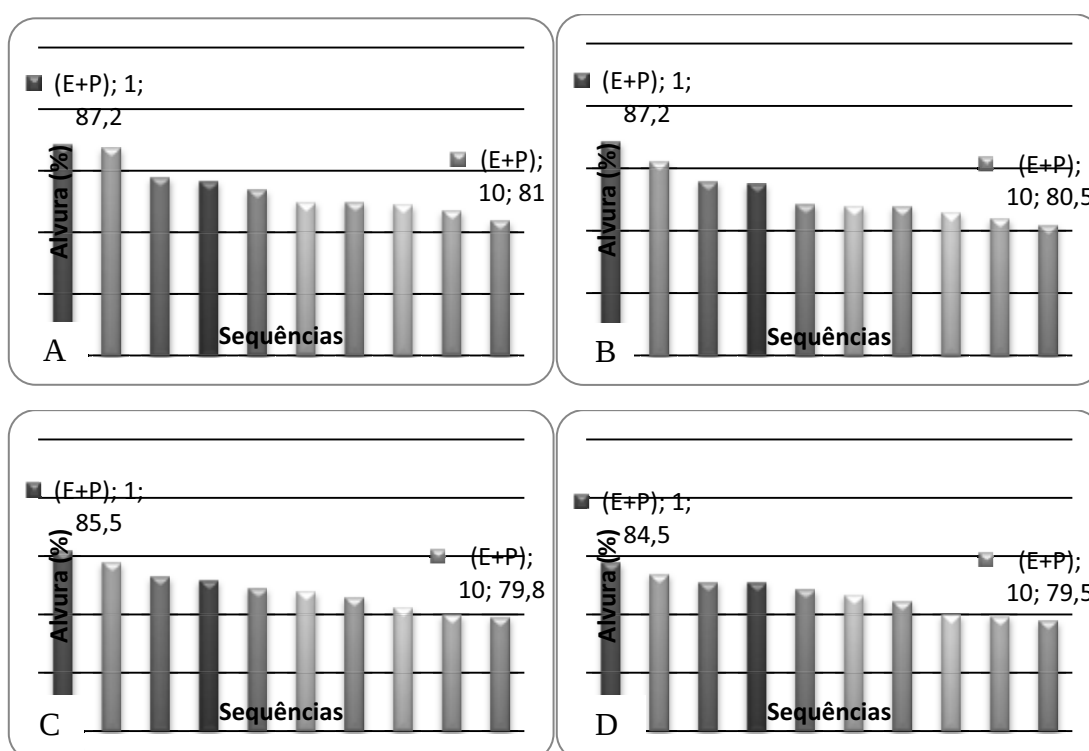


Figura 16: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio (E+P): A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B ($6\text{m}^3/\text{t}$), C ($3\text{m}^3/\text{t}$) e D ($0\text{m}^3/\text{t}$).

A alvura neste estágio (E+P) teve um decréscimo maior durante as dez sequências quando comparado ao estágio D_0 . Sendo que neste estágio (D_0) a perda de alvura da polpa entre a primeira sequência e a última foi de $\Delta 3,3\%$ ISO de alvura, enquanto que para o estágio (E+P) foi de $\Delta 5,9\%$ ISO de alvura. Este maior decréscimo da alvura foi devido ao maior teor de DQO proveniente da

extração da lignina que reagiu com o ClO_2 no estágio anterior que consome peróxido de hidrogênio que age como um alvejante na polpa de celulose.

E somando a isto, este trabalho diminuiu a água fresca utilizada na lavagem das polpas, o que aumentou a DQO entre as diferentes lavagens mostradas nos gráficos A e B (Figura 15) onde a lavagem é mais eficiente do que nos gráficos C e D (Figura 16).

A Figura 17 apresenta os resultados do estágio D_1 entre a primeira e a última sequência de branqueamento, os quais são menores ($\Delta 2,7\%$ ISO de alvura) quando comparados com os estágios anteriores.

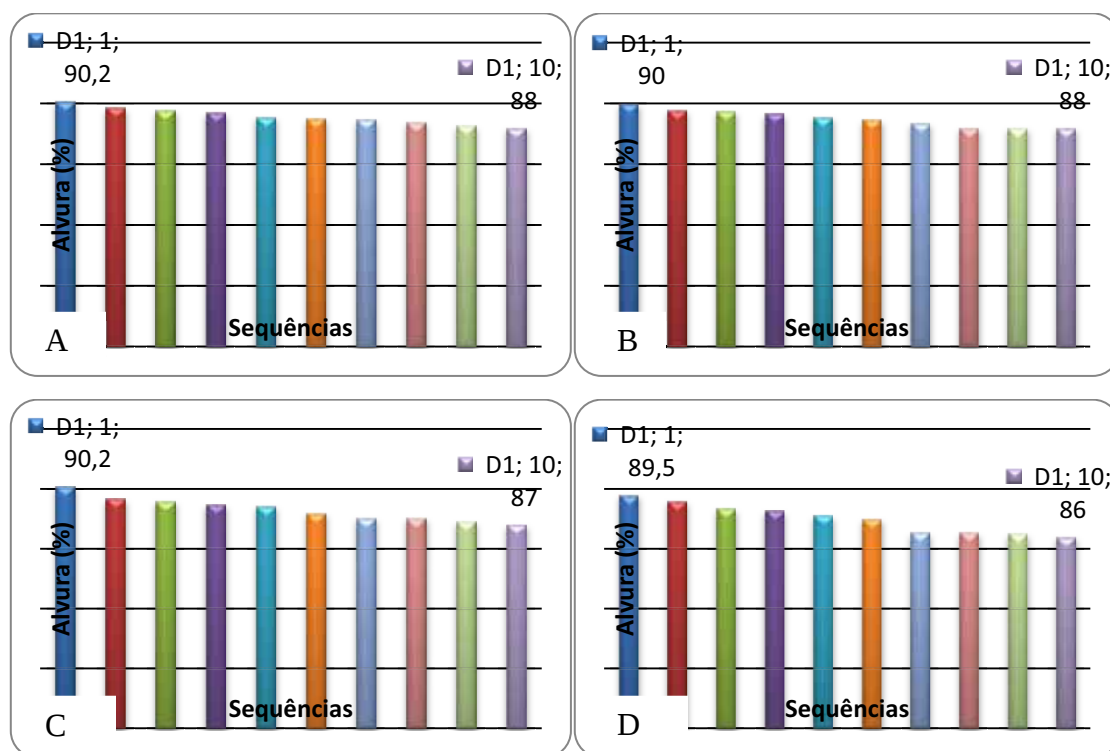


Figura 17: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio D_1 : A ($9\text{m}^3/\text{t}$), B ($6\text{m}^3/\text{t}$), C ($3\text{m}^3/\text{t}$) e D ($0\text{m}^3/\text{t}$).

Esta menor queda condiz com a menor quantidade de lignina a ser retirada da polpa neste estágio, com isso, causando menor diferença na alvura entre as dez repetições da sequência de branqueamento.

A seguir no último estágio de branqueamento (P), na análise de alvura, observa-se na Figura 18 que da primeira a última sequência de branqueamento houve um decréscimo de $\Delta 3,7\%$ ISO na alvura.

Isso ocorreu pelo fato de ser o último estágio do branqueamento, onde a polpa está próxima ao 90% ISO e esta alta alvura é mais sensível a matéria orgânica.

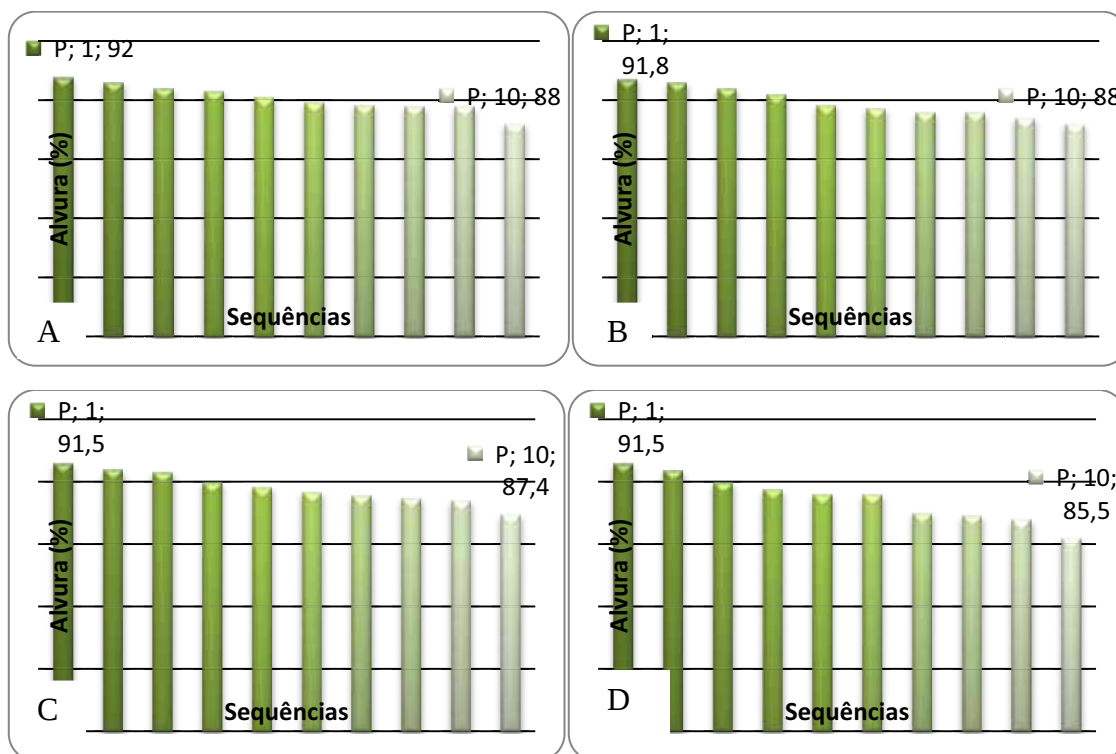


Figura 18: Comparação das lavagens nas dez repetições no estágio P: A (9m³/t), B(6m³/t), C(3m³/t) e D(0m³/t).

A queda mais brusca da alvura aconteceu no gráfico D (Figura 18) onde não ocorreu a lavagem, mostrando que a quantidade de matéria orgânica acumulada nas dez sequências, fez com que a alvura alcançada fosse inferiores as das demais sequências.

O fechamento de circuito de águas reduziu os resultados de alvura, mas estes ainda permaneceram acima do limite de classificação praticado pelo mercado de $>90\% \pm 0,5$ ISO como indicado na literatura de Moreira (2010).

A alvura do último estágio de branqueamento quando a lavagem foi realizada com 3m³/t, mostrado na Figura 18-C, de aproximadamente 87,5%ISO, ainda é aceitável por muitos clientes. Já a polpa que não obteve nenhuma lavagem durante as dez sequência de branqueamento não poderia ser comercializada, pois não está dentro dos parâmetros exigidos pelos clientes.

Nas Figuras 19, 20, 21 e 22, mostram a relação da Alvura (%ISO) *versus* DQO (mg/L) nas diferentes lavagem. A curva obtida desta relação foi exponencial com R^2 acima de 90% correlação. Este resultado foi constatado pelo fato da linha de tendência ser exponencial, mas esta curva não apresentou a parte onde ocorre a estabilização da alvura com o aumento da DQO.

Resultados obtidos segundo Costa *et al.* (2006) apresentou que após o segundo ciclo de branqueamento, foi estabilizado a alvura. Tal fato indica que o acúmulo de DQO que ocorreu após o segundo ciclo não teve efeito significativo nessa propriedade da polpa.

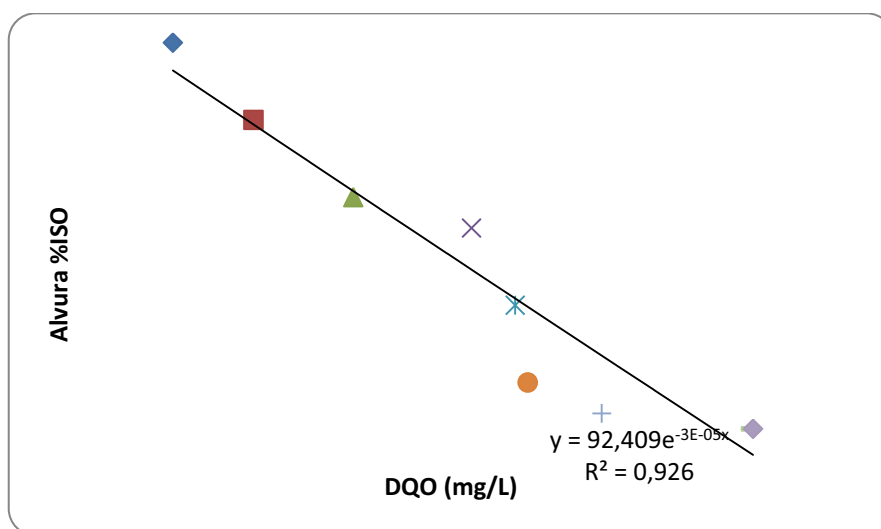


Figura 19: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 9m³/t.

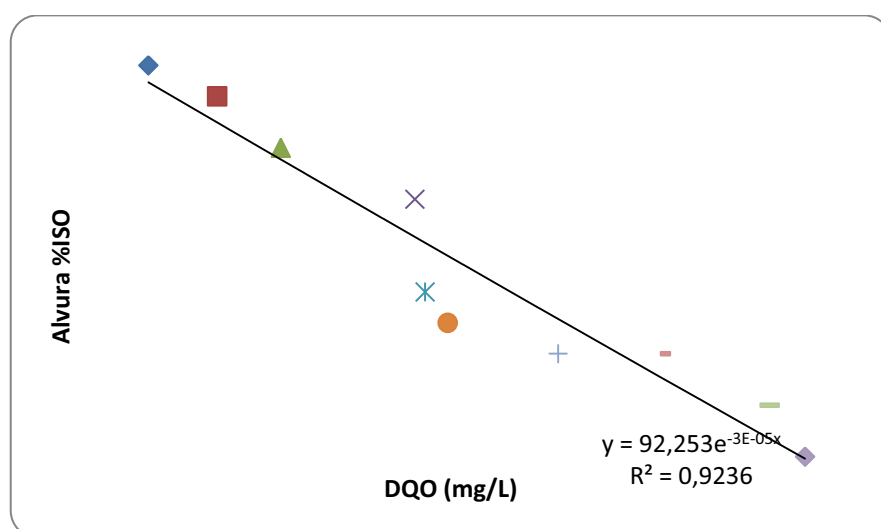


Figura 20: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 6m³/t.

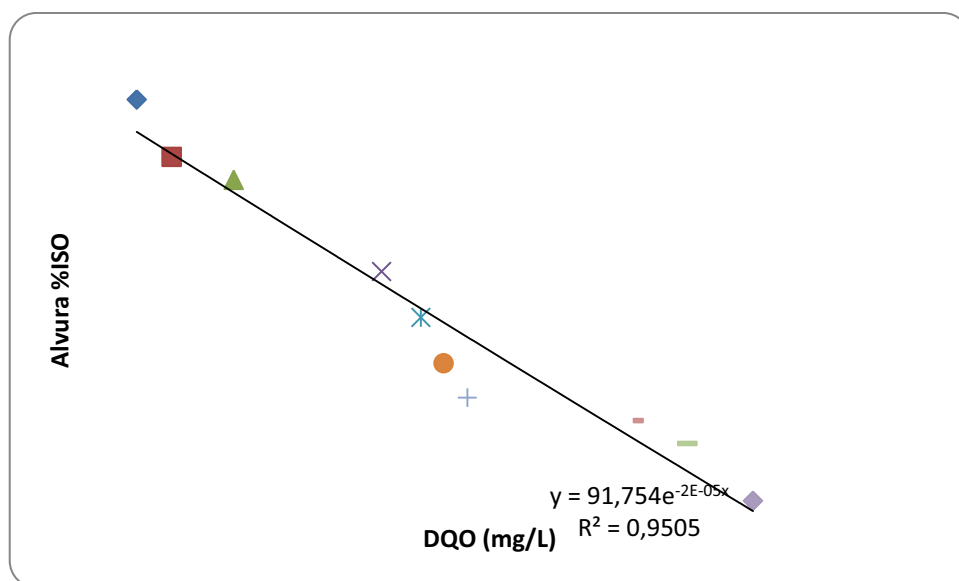


Figura 21: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 3m³/t.

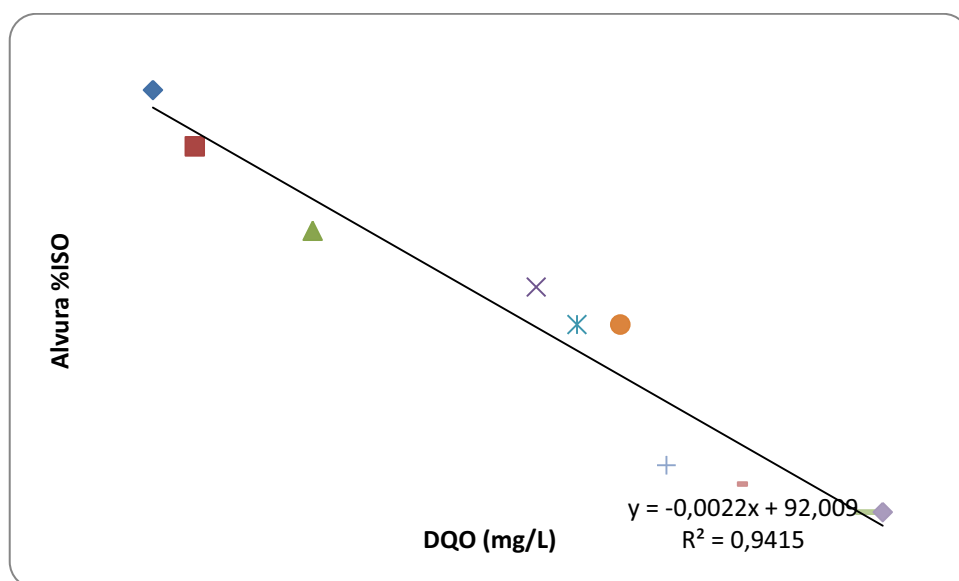


Figura 22: Relação da DQO e alvura final da polpa na lavagem de 0m³/t.

Nas Figuras acima da relação Alvura (%ISO) *versus* DQO (mg/L) nas diferentes lavagem, observa-se que com o aumento da DQO há a queda da alvura.

Como houve um começo da estabilização nos resultados da DQO, visto anteriormente, era previsto que também ocorresse a estabilização da alvura, mas esta não ocorreu.

Este resultado foi constatado pelo fato da linha de tendência ser linear e não exponencial. Segundo Costa *et al.* (2006) após o segundo ciclo de branqueamento, no fechamento de circuito, foi estabilizado o resultado da alvura. Tal fato indica que o acúmulo de DQO que ocorreu após o segundo ciclo não teve efeito significativo nessa propriedade da polpa.

5.3. Resultados de reversão de alvura

Os resultados da reversão de alvura foram feitos no estágio (P) de branqueamento das diferentes lavagens obtidas no trabalho. A reversão de alvura da polpa *versus* a DQO do efluente com uma lavagem da polpa de 9m³/t está mostrado na Figura 23.

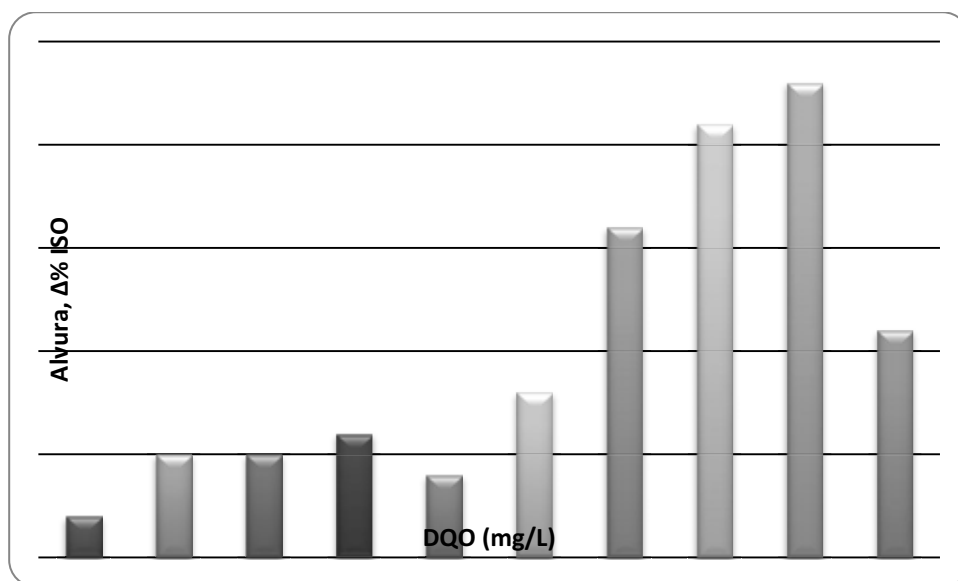


Figura 23: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 9m³/t.

Com o aumento da DQO do efluente, mostrado no eixo horizontal da Figura 23, nota-se o aumento da reversão de alvura quando a mesma sequência foi feita novamente utilizando o efluente da sequência anterior. Com a lavagem de 9m³/t e a utilização de prensas, há menor quantidade de matéria orgânica na

polpa final de cada sequência do ciclo, o que causa menor reversão da alvura, quando comparado aos outros estágios de branqueamentos.

Os íons cromóforos gerados por reações de condensação é uma das causas da reversão de alvura. Outro fator ligado a reversão de alvura é quando são utilizados reagentes incapazes de remover toda a lignina da polpa ou a deficiência na retirada desta lignina, que pode ser resultados de lavagem insuficiente conforme Suess e Leporini Filho (2005).

A lavagem da polpa branqueada realmente tem grande importância na alvura final da polpa. Com a redução de água de lavagem pode-se observar que também há uma influência no aumento da reversão de alvura.

Nas Figuras referentes, nota-se um aumento dos dados da reversão de alvura e nas últimas sequências do fechamento de circuito, há uma queda da diferença entre alvura final com a reversão de alvura ocorrida.

Isto aconteceu, pois como visto anteriormente, a alvura diminuiu a cada sequência, mas não estabilizou, enquanto que a reversão de alvura aumentou até determinada DQO e depois tendeu a estabilizar. A reversão de alvura teve um aumento menor quando comparado a queda da alvura, na mesma sequência, o que proporcionou uma diferença menor da reversão de alvura das sequências de número 7,8,9 e 10.

Nas Figuras 24 e 25 as quedas da reversão de alvura começaram ocorrer na nona sequência de branqueamento.

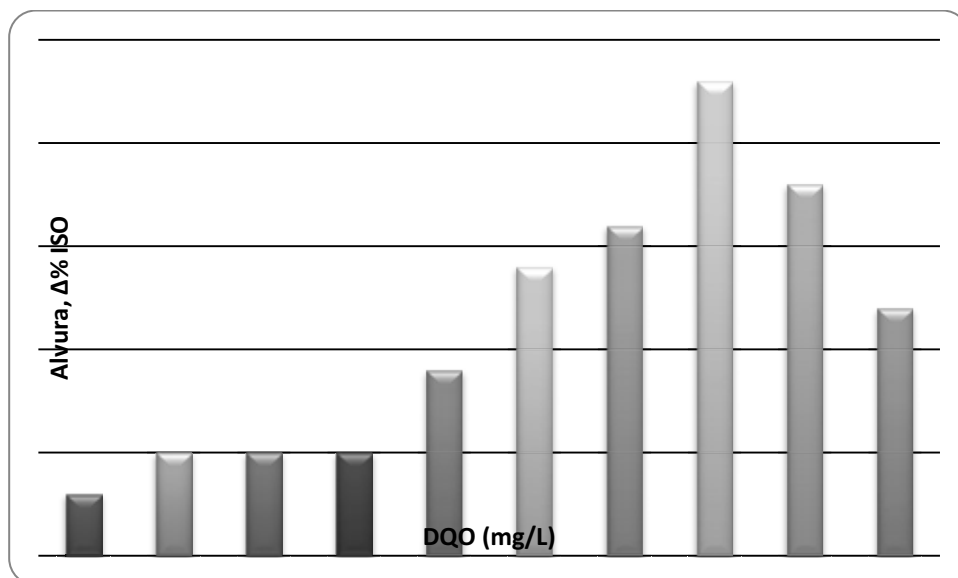


Figura 24: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 6m³/t.

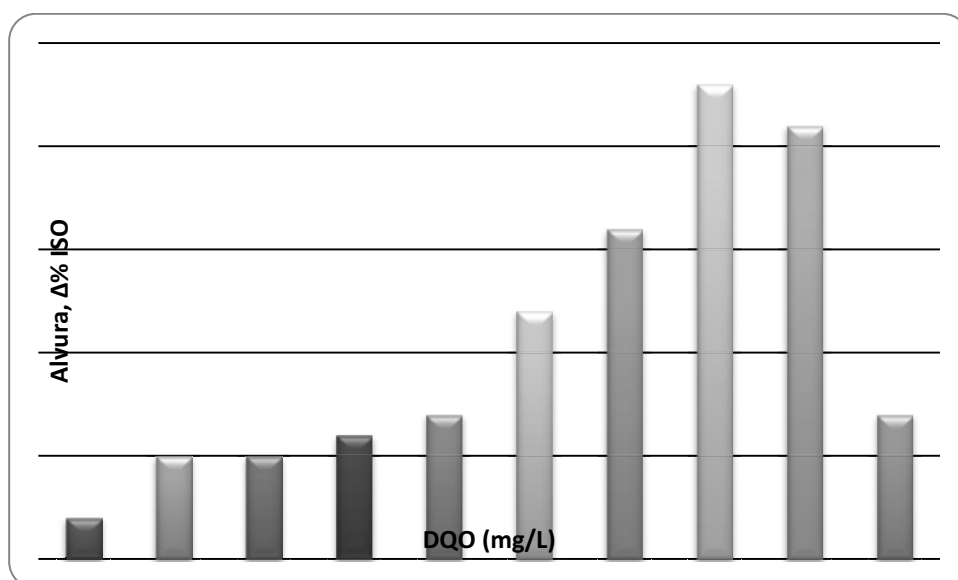


Figura 25: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 3m³/t.

Apesar do aumento da reversão, os dados estão dentro dos parâmetros encontrados por Milagres *et al.* (2011) que cita, sobre uma sequência similar ao da presente pesquisa - D(EPO)DP₂ – que obteve uma variação de $\Delta 1,8$ a $\Delta 2,0\%$ ISO de acordo com a norma.

No presente trabalho, a variação das diferentes lavagens de 9, 6, 3 e 0 m³/t, ocorreu entre $\Delta 0,2$ a $\Delta 2,3\%$ ISO, com a média de $\Delta 1,25\%$ ISO que se aproxima

dos dados da pesquisa de Eiras *et al.* (2005) feita com a sequência OD(PO)DP, que teve a reversão de alvura média de Δ 1,5% ISO também citada por Oliveira *et al.* (2006) e por Pimenta (2010) que fez a comparação laboratorial (Δ 1,5% ISO) com o fabril (Δ 2,1% ISO).

Na Figura 26 observam-se os resultados da reversão de alvura relacionada à DQO do fechamento de circuito sem lavagem.

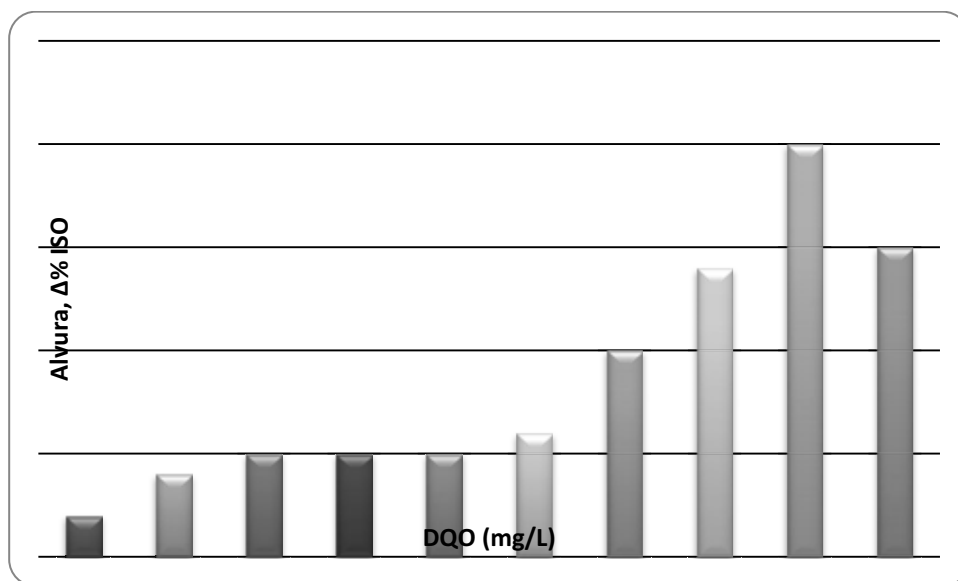


Figura 26: Variação da alvura após a reversão de alvura na polpa final comparada a DQO na lavagem de 0m³/t.

Mesmo com a diminuição de água de lavagem tendendo a zero, a Figura 26 que indica as sequências que não obtiveram lavagens estão dentro dos parâmetros considerados na literatura, pois obtiveram média de Δ 1,1% ISO. Para Ferreira *et al.* (2006) a reversão de alvura variou Δ 1,3 a Δ 2,5% ISO, sendo a média de Δ 2,0%, valor este que pode ser considerado muito satisfatório para polpa Kraft de eucalipto.

Vários estudos são realizados para a análise das principais causas da reversão de alvura. Conforme Eiras *et al.* (2005) e Oliveira *et al.* (2006), possuem diversos indicativos que causam a reversão de alvura, como por exemplo, os grupos carbonílicos, oxidação dos carboidratos, extrativos, ácido hexanurônico e metais (Fe). Neste trabalho podemos verificar que a DQO também tem efeito significativo na reversão de alvura já que afetam a

branqueabilidade e a estabilidade de alvura da polpa branqueada, resultados semelhantes foram obtidos por Costa *et al.* (2003).

De fato, melhorar a lavagem tem um efeito positivo, entretanto, só a lavagem não elimina a reversão e destacando que a alvura final da polpa não é permanente, pois quando esta polpa é exposta ao calor, luz, umidade, produtos químicos e oxigênio sua reversão de alvura será acelerada, segundo Suess e Leporini Filho (2005).

5.4. Resultados de viscosidade

O resultado da viscosidade inicial da polpa industrial após a deslignificação com oxigênio foi de 31,3 cP. Após o estágio de branqueamento (E+P) e P, foram analisadas as viscosidades nas diferentes lavagens. As análises foram feitas apenas nestes estágios de branqueamento, pois são nestes que tem maior retirada da lignina e degradação da celulose.

Na Figura 27, observa-se a variação da viscosidade entre os estágios P e (E+P) das dez sequências de branqueamento das quatro diferentes lavagens de 9, 6, 3 e 0 m³/t. Foi feita a média da variação da viscosidade e obteve-se uma pequena variação entre as médias.

Para a lavagem de 9m³/t a média da diferença entre os dois estágios P e (E+P) analisados foi de Δ 7,1 cP, para a lavagem de 6m³/t de Δ 7,0 cP; na lavagem de 3m³/t de Δ 7,2 cP e no branqueamento da sequência sem lavagem a média da diferença foi de Δ 7,1cP.

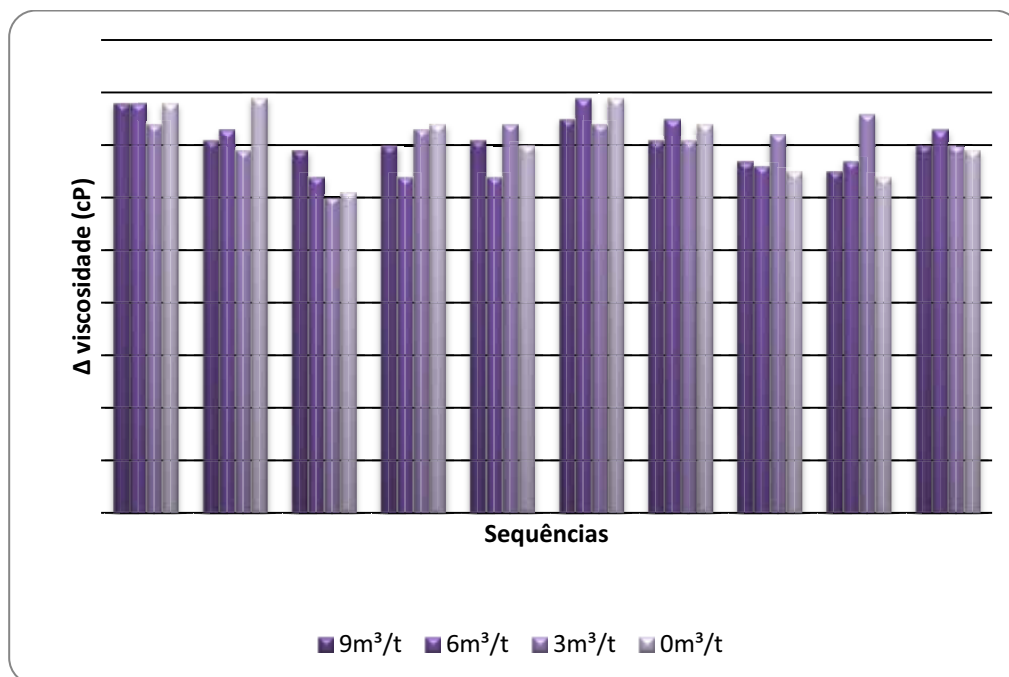


Figura 27: Comparação das diferenças da viscosidade de P e (E+P) das dez seqüências nas quatro lavagens de 9, 6, 3 e 0m³/t.

Observando as médias dos resultados da viscosidade, nota-se que não houve diferenças significativas entre as diferentes lavagens.

Após as comparações das dez seqüências nas quatro lavagens utilizadas na pesquisa, foi feita a análise individual de cada lavagem, comparando com o aumento da DQO no efluente de cada lavagem da seqüência de branqueamento.

Nas Figuras 28, 29, 30 e 31, observa-se a variação da viscosidade *versus* DQO dos efluentes de branqueamento, começando com a seqüência que foi lavada com 9m³/t.

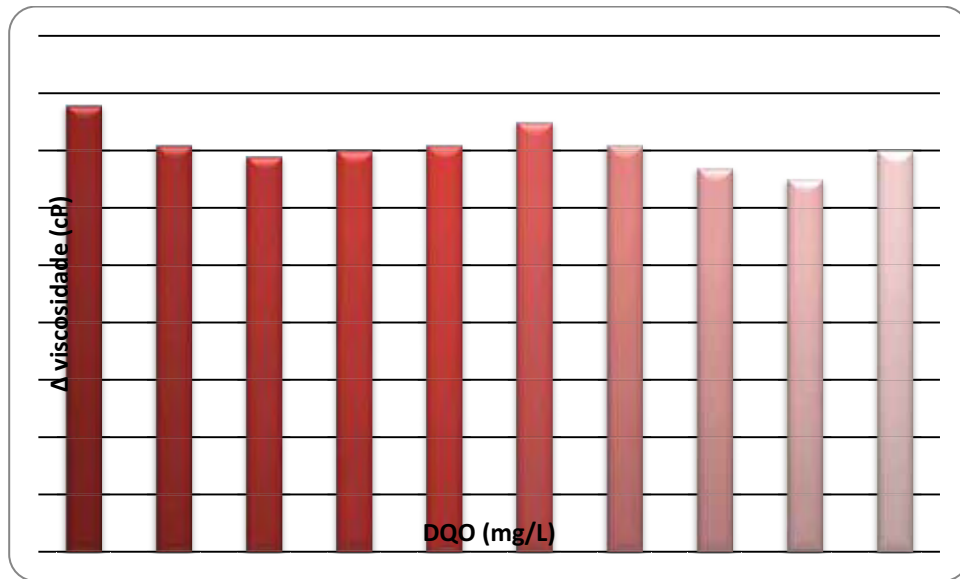


Figura 28: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 9m³/t.

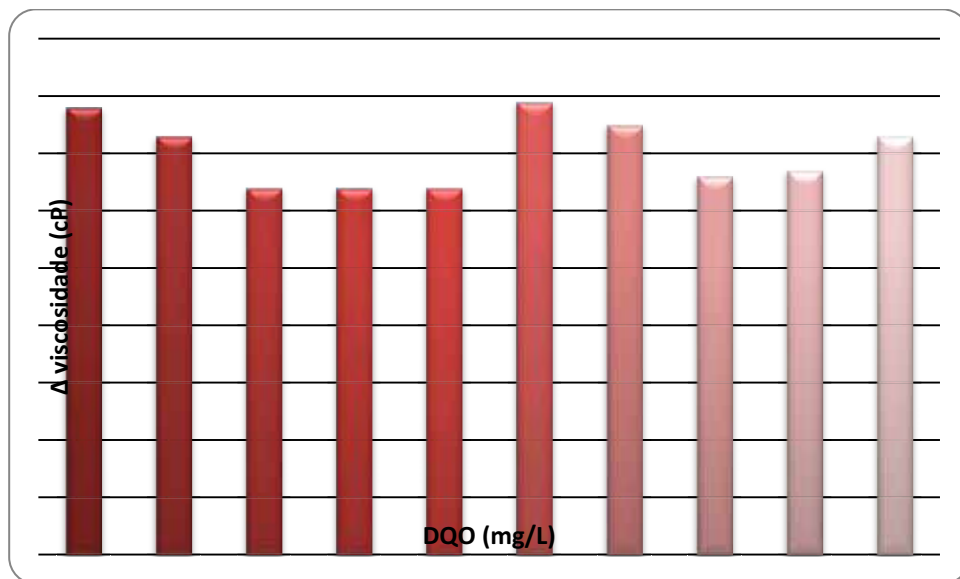


Figura 29: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 6m³/t.

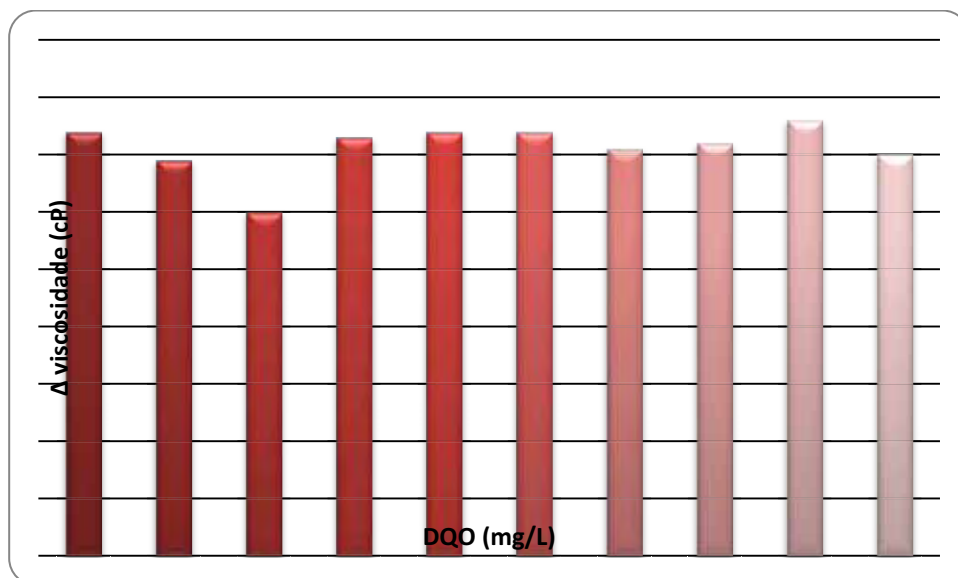


Figura 30: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 3m³/t.

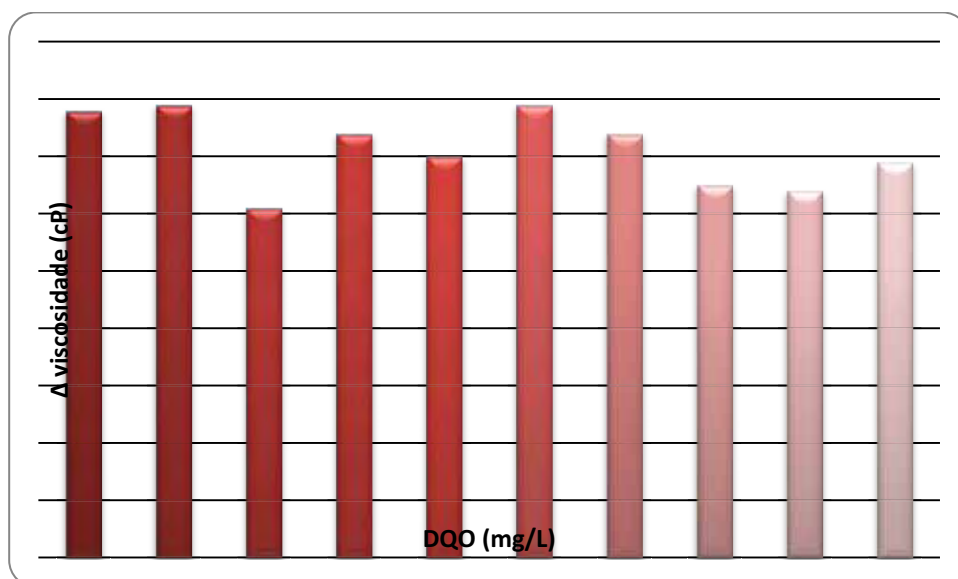


Figura 31: Diferença da viscosidade final relacionada à DQO em cada sequência na lavagem de 0m³/t.

Apesar da possível decomposição do peróxido de hidrogênio, que ocasiona ataque não seletivo no processo de branqueamento, resultando em degradação da celulose, a variação da viscosidade dos estágios (E+P) e P, não apresentou diferenças significativas em cada grau de fechamento de circuito analisado quando comparado ao aumento da DQO de cada lavagem similar ao trabalho de Moreira (2010) e a Costa *et al.* (2006).

A média das viscosidades finais dos diferentes tipos de lavagem foi comparada ao trabalho de Moreira (2010) conforme mostrado na Tabela 7:

Tabela 7: Comparação dos resultados da viscosidade, nos diferentes tipos de lavagem, do presente trabalho com o trabalho industrial de Moreira (2010).

Lavagem* (m ³ /t)	Média Viscosidade* (cP)	Lavagem (m ³ /t)	Média Viscosidade (cP)
22	17,5	9	17,8
19,5	17,6	6	18,1
17,5	17,6	3	18,1
-	-	0	17,9

*Moreira (2010).

A média da viscosidade final do presente trabalho foi maior que o observado na indústria por Moreira (2010), mas foi menor quando comparado com a média da viscosidade final de 20,34 cP segundo Mokfienski *et al.* (2008) que utilizou a sequência de branqueamento D(PO)D realizada em laboratório.

As viscosidades da polpa branqueada, em geral, não foram afetadas pela reutilização do efluente quando comparado a ensaios utilizando água fresca na lavagem da polpa em cada estágio de branqueamento conforme Oliveira *et al.* (2006).

5.5. Resultados do número kappa

Os resultados do número kappa foram feitos através das folhas dos estágios (E+P) das diferentes lavagens e nas dez sequências do ciclo de fechamento de circuito. As análises foram feitas neste estágio, pois é onde tem a maior extração da lignina da polpa.

Nas Figuras 32, 33, 34 e 35, observa-se a análise dos resultados dos números kappa relacionados com a DQO do efluente obtido nas lavagens de 9, 6, 3 e 0m³/t, respectivamente.

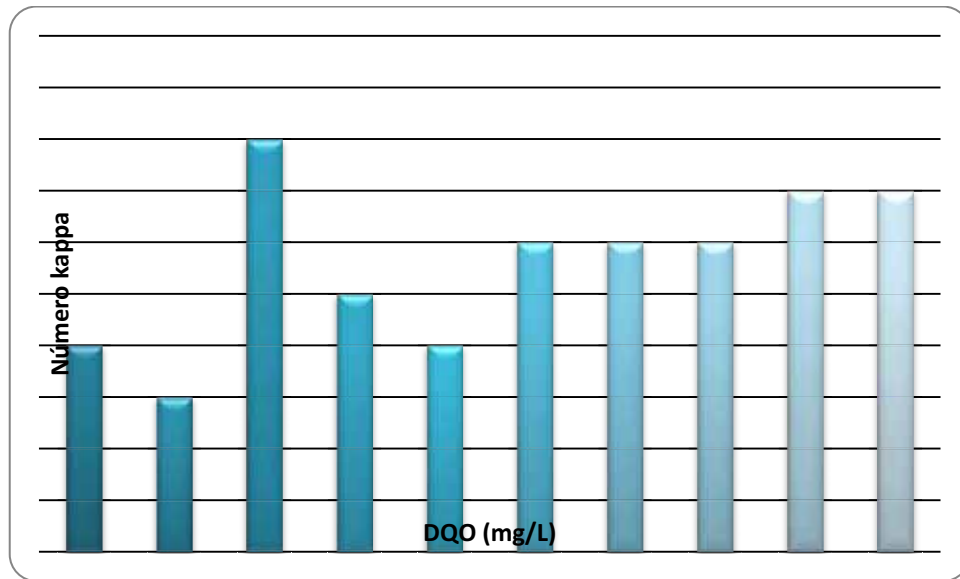


Figura 32: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 9m³/t.

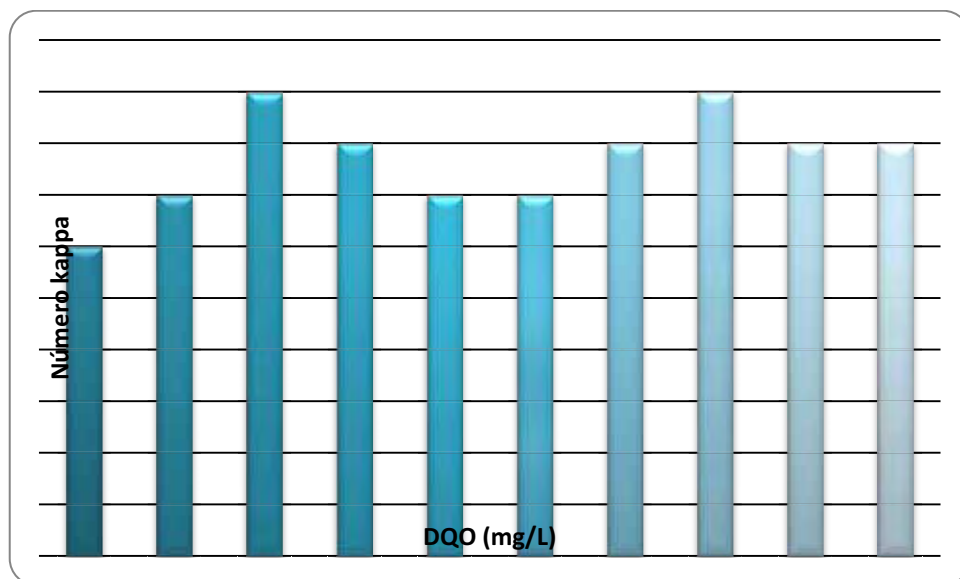


Figura 33: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 6m³/t.

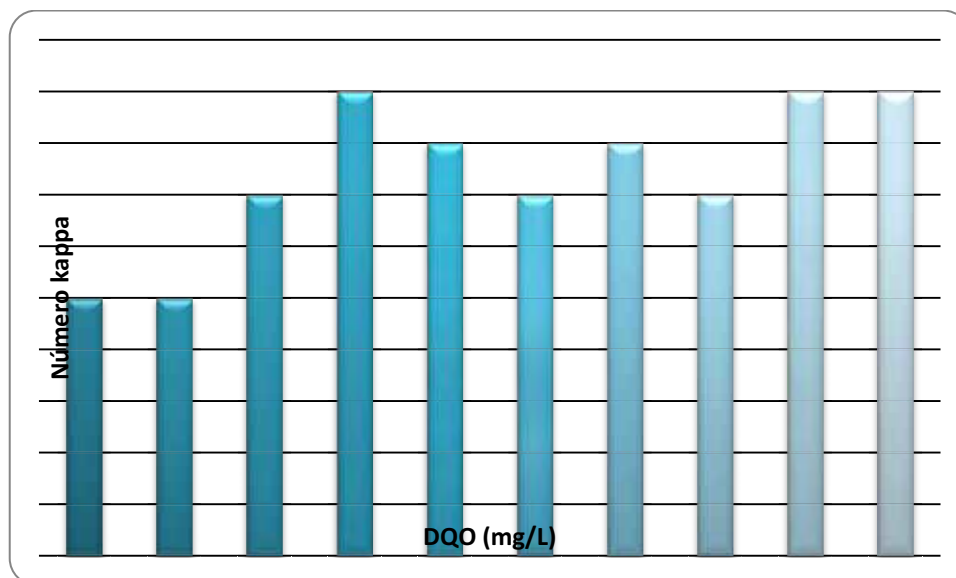


Figura 34: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 3m³/t.

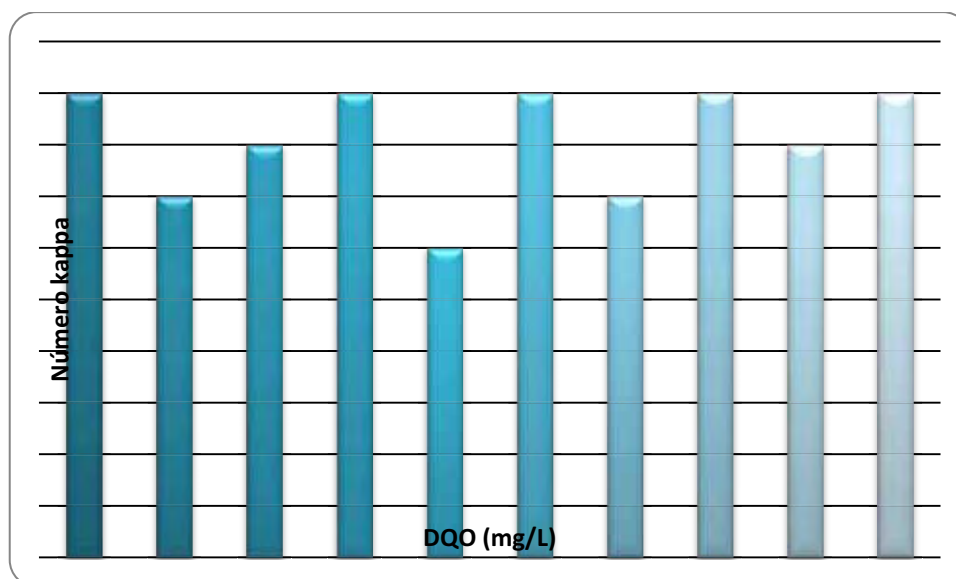


Figura 35: Relação do número kappa do estágio (E+P) e da DQO na lavagem de 0m³/t.

Ao longo do fechamento de circuito, também não houve impacto significativo no número kappa após estágio (E+P), obtendo resultados semelhantes em todos os ciclos conforme COSTA *et al.* (2006).

5.6. Resultados da cor aparente

As análises da cor aparente foram feitas através da mistura dos licores residuais (MIX) dos estágios de cada sequência de branqueamento e das dez sequências do ciclo das diferentes lavagens de 9, 6, 3 e 0 m³/t. Os resultados de cor aparente são mostrados na Figura 36.

Observa-se na Figura 36 que houve o aumento nos resultados da cor aparente do efluente no decorrer do fechamento de circuito e com a redução da quantidade da água de lavagem. Este acréscimo da cor aparente ocorreu devido ao acréscimo da quantidade de matéria orgânica no efluente, sendo que possivelmente aumentou o teor de lignina retirada da polpa ao longo da reutilização dos efluentes nos dez ciclos.

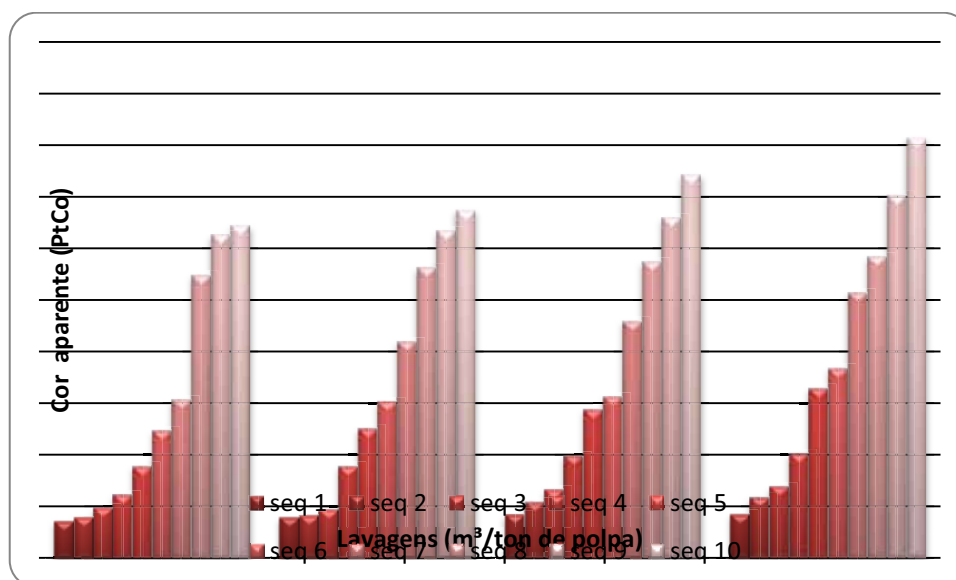


Figura 36: Resultados da cor aparente do efluente das dez sequências de branqueamento das diferentes lavagens do processo.

A seguir, nas Figuras 37, 38, 39 e 40, os resultados da cor aparente foram relacionados com os resultados da DQO referente às lavagens de 9, 6, 3 e 0 m³/t, respectivamente.

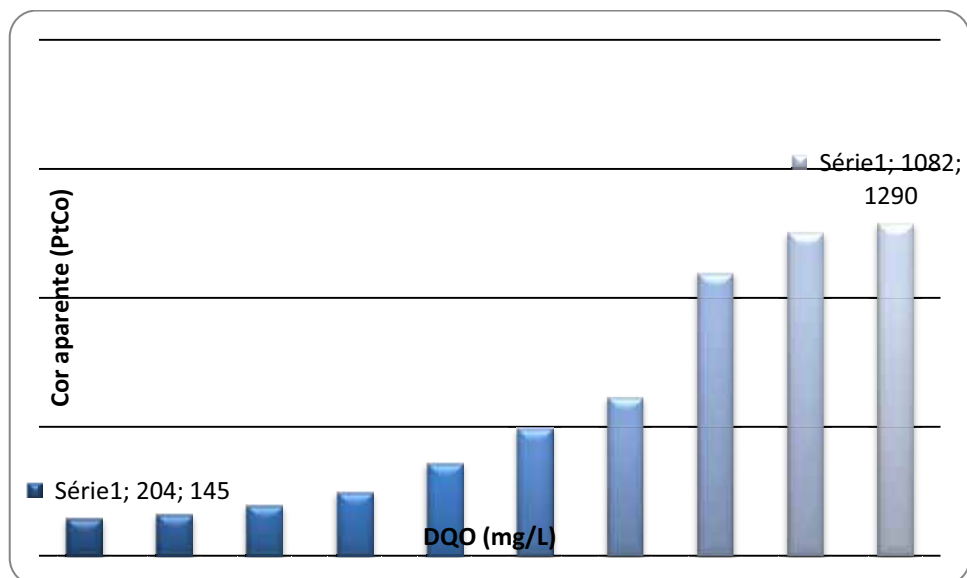


Figura 37: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 9m³/t.

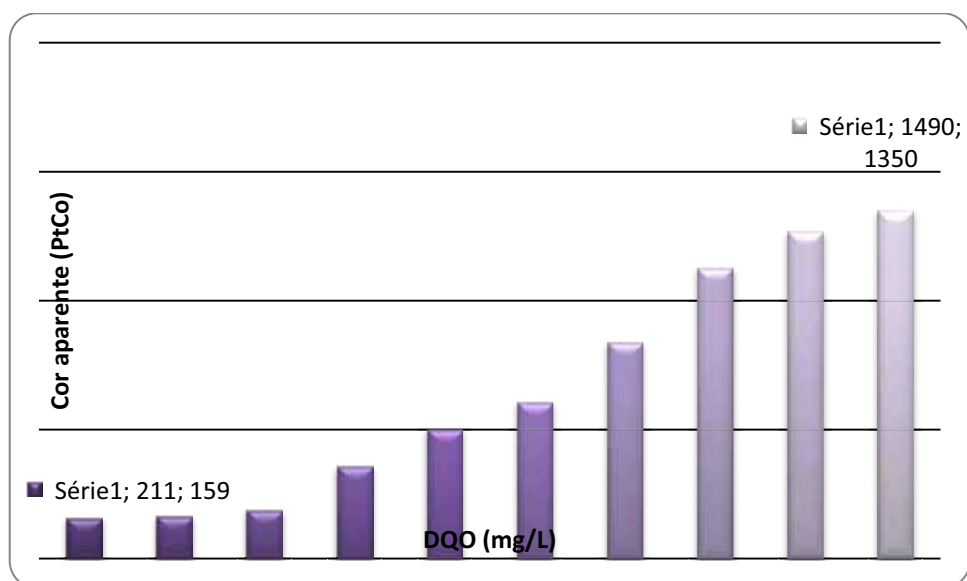


Figura 38: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 6m³/t.

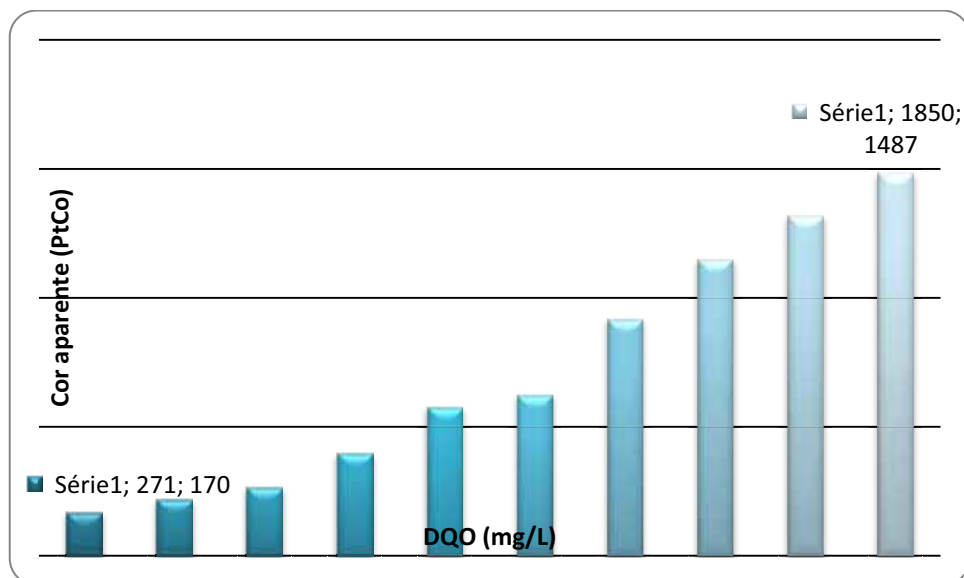


Figura 39: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 3m³/t.

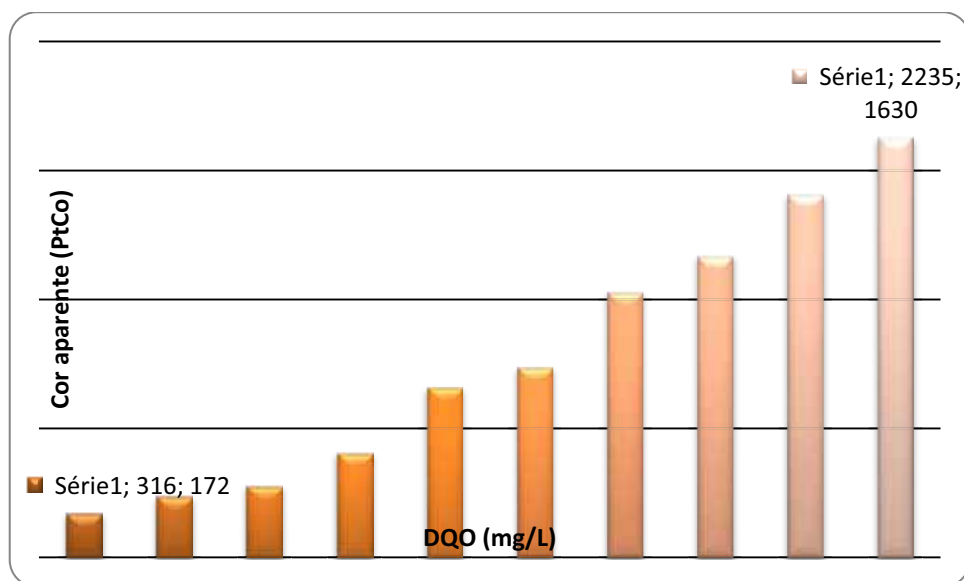


Figura 40: Resultados da cor aparente relacionados com a DQO da lavagem de 0m³/t.

Nas Figuras relacionando os resultados de cor aparente (PtCo) *versus* DQO (mg/L), houve um crescimento linear da cor aparente perante à DQO o que demonstra que o acúmulo da matéria orgânica influencia diretamente na cor do efluente.

A cor aparente de cada sequência no decorrer dos ciclos de fechamento de circuito pode agravar a poluição caso esse efluente for liberado para os rios sem tratamento.

A cor causa turbidez que limita a penetração dos raios solares no ambiente aquático, restringindo a fotossíntese que, por sua vez, reduz a reposição do oxigênio na água gerando uma enorme mortalidade da vida animal e vegetal.

O efluente, portanto, tem que ser enviado a Estação de Tratamento de Efluentes, pois são altos os teores tanto da DQO quanto da cor aparente no presente trabalho. A água descartada para os rios e/ou para o consumo da sociedade é de 15 mg PtCo/L conforme a Portaria do Ministério da Saúde 518/04.

6. CONCLUSÃO

Retornando os objetivos propostos do presente trabalho, observou-se que nas dez sequências de branqueamento ECF, com a reutilização do efluente de cada estágio anterior, é possível obter uma real redução do consumo de água fresca no processo de branqueamento da polpa celulósica sem uma grande perda de qualidade da polpa branqueada.

A alvura de cada estágio de branqueamento, dentre uma mesma lavagem e nas diferentes lavagens, diminuíram gradativamente.

A reversão de alvura sofreu um grande efeito do aumento da DQO no efluente do branqueamento.

A viscosidade e o número kappa não tiveram influência com o aumento da DQO do efluente ao longo dos ciclos e também com o decréscimo da água de lavagem.

A Cor aparente sofreu um grande aumento com um aumento da DQO do efluente ao longo dos ciclos e também com o decréscimo da água de lavagem.

Neste trabalho foi constatado que realizar o branqueamento sem lavagem entre os estágios de branqueamento, mesmo com uso da prensa, é inviável até o momento.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ÁGUA: INSUMO ESSENCIAL: Fabricantes investem no tratamento de efluentes e em tecnologias de reúso para ganhar eficiência. São Paulo: Água: Gestão e Sustentabilidade, 10 dez. 2009. Disponível em: <<http://www.revistaagua.com.br/textos.asp?codigo=200>>. Acesso em: 25 ago. 2010.

ALMEIDA, A. M., PINHEIRO, A. R. O., CARNEIRO, R., SILVA, R. C. **Processos Limpos no Branqueamento de Polpa Celulósica. 2008.** Faculdade de Telêmaco Borba (FATEB), Engenharia Química – Ênfase em Celulose e Papel, Telêmaco Borba PR, 2008.

AMARAL, K. J. **Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos.** 2008. 196 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ANDRADE, A. A. **Redução do Consumo de Água na Etapa de Branqueamento da Celulose Via Reutilização de Efluentes Industriais.** 2006. 140f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas SP, 2006.

ARAÚJO, C. I. C.. **Optimização do processo de lavagem de pasta branqueada de eucalipto.** 2010. 107f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro - Portugal, 2010.

BLOMBERG, L., JÄRVINEN, R., TALKA, E., VÄLTILÄ, O. **Organic carry-over in kraft pulp and bleaching discharges.** In: Pulping Conference. Proceedings... TAPPI: 1990. P.217-226.

BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Evolução da Produção Brasileira de Celulose.** Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/139>>. Acesso em: 25 ago. 2010.

BRASIL. Portaria do Ministério da Saúde nº 518. 26 de março de 2004. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf. Acesso em: 10 maio 2012.

BRASILEIRO, L. B., COLODETTE, J. L., PILÓ-VELOSO, D.. A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**, Vol. 24, Nº 6, p.819-829, 04 abr. 2001.

CARREIRO, M. R. M.. **Análise Exergética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel**. 2009. 157f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá – MG, 2009.

COLODETTE, J. L.. **Química e tecnologia do branqueamento de celulose**. Curso de Pós-graduação Lato Senso em Tecnologia de Celulose e Papel. Módulo IV. Viçosa - MG, 2001.

COLODETTE, J.L. *et al.* **Apostila do Curso Tecnologia de Fabricação de Celulose e seus Impactos Ambientais** – Fundamentos e Tendências. Salvador: Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Laboratório de Celulose e Papel, 2002.

COLOMBO. **Análise de contaminantes ambientais**: determinação da cor em águas. Universidade tecnológica Federal do Paraná. Curitiba – PR. Disponível em: <http://pessoal.utfpr.edu.br/marcusliz/arquivos/Cor.pdf>. Acesso em: 18 abr 2012.

COSTA, M. M., OLIVEIRA, M. J., SANTOS, C. A., LEOPORINI FILHO, C.. **Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus spp.*** Colloquium International on Eucalyptus Kraft Pulp, 1, Viçosa: UFV, 4-5, 2003.

COSTA, M. M., COLODETTE, J. L., LANDIM, A., SILVA, C. M., CARVALHO, A. M. M. L.. Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.30, n.1, p.129-139, 10 out. 2006.

CPPA - CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. Technical Section Standard Test Methods. Montreal: 1986.

DEL GRANDE, M. H. **Racionalização do uso de água na indústria de Celulose**: O caso Bahia Pulp. 2004. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

DENCE, Carlton W.; REEVE, Douglas W.. Pulp Bleaching. Atlanta: Tappi, 1996. 867p.

EIRAS, K. M. M., COLODETTE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas Kraft de Eucalipto. **Cerne**, Lavras, vol. 11, n. 004. Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG. p. 354-368, 2005.

FARIAS, M. S. S.. **Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Cabelo**. 2006. 152 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, 2006.

FERREIRA, C. R., FANTINI JUNIOR, M., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C., GOMIDE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L.. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 2 – qualidade da celulose branqueada Kraft para papel de imprimir e escrever. **Scientia Forestalis**. n. 71, p. 09-18, agosto 2006.

FRANCO, C. E.; FILIPIM, M. **Produção Verde: Administração da Produção Com Ênfase em Ferramentas Ambientais**. 2007. Universidade do Oeste de Santa Catarina – UNOESC, 2007.

FREDDO, A. *et al.* Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose Kraft branqueada. **Ciência Florestal**, Santa Maria, n.1, v. 9, p.193-209, 1999.

FUHRMANN, A., LIIAS, P., ÖHLIN, A. Closure of softwood and hardwood bleaching loops. In: 7th Brazilian symposium on the chemistry of lignin and other woods components. **Proceedings...** UFV, 2001. P. 241-248.

FURTADO, M.. **Tratamento de efluentes**: Celulose e papel economizam água com produção limpa e reuso. Revista Química e Derivados, nº 471, mar. 2008. Disponível em:
<http://www.ecoaguas.com.br/docs/tratamento_de_efluentes_noticia.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2010.

IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control. **Reference document on best available techniques in the pulp and paper industry**. European Commission, 2001.

LOREIRO, P. E. G. *et al.* Comparação das cinéticas de branqueamento no estágio final de peróxido de hidrogênio das sequências de branqueamento DEopDP e PQ(PO)DP. **O Papel**, São Paulo, v. 70, n. 05, p. 56-68, maio 2009.

MILAGRES, F. R. *et al.* Branqueamento de polpa de eucalipto com sequências curtas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 159-166, jan. mar. 2011.

MOKFIENSKI, A.. **A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto.** 157 f. 2004. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2004.

MOKFIENSKI, A., COLODETTE, J. L., GOMIDE, J. L., CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-413, jul.-set. 2008.

MORAIS, A. A.. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da Indústria de celulose kraft branqueada.** 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG, 2006.

MOREIRA, L. J.. **Minimização de efluentes em uma fábrica de polpa Kraft lo-solids® branqueada de eucalipto.** 2010. 23 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa - MG, 2010.

MOUNTEER, A. H.. **Tratabilidade comparativa de filtrados de branqueamento ECF e TCF de polpa kraft de eucalipto.** 11 f. Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 2005. Disponível em: http://www.eucalyptus.com.br/icep01/ann_munteer.pdf. Acesso em: 10 abr 2012.

OLIVEIRA, R. L., COLODETTE, J. L., EIRAS, K. M. M., VENTORIM, G.. The effect of Wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. **Revista Árvore**, v.30, n.3, p.439-450, 2006.

OLIVEIRA, C. R., SILVA, C. M., MILANEZ, A. F.. **Application of ultrafiltration in the pulp and paper industry: metals removal and whitewater reuse.** Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. Disponível em: http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/39_2006_Ultratiltrations.pdf. Acesso em: 10 maio 2012.

PARTHASARATHY, G.; KRISHNAGOPALAN, G.. Effluent reduction and control of non-process elements towards a cleaner kraft pulp mill. **Clean Products and Processes**, v. 1, n. , p. 264–277, 1999.

PIMENTA, L. M. **Aperfeiçoamento da sequência O/OD*(EP)DP para branqueamento de celulose Kraft de Eucalipto**. 2010. 30 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 2010.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**. 2003. 12 v. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RANGANATHAN, K., JEYAPPAUL, S., SHARMA, D. C.. **Assessment of water pollution in different bleaching based paper manufacturing and textile dyeing industries in India**. Springer Science, Business Media B.V., 2007.

SOUZA, L. C.. **O princípio do fechamento de circuito das águas e seus efeitos no processo de fabricação de celulose kraft branqueada, no processo de fabricação de papel e nas características e tratabilidade do efluente**. 2002. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

SOUZA, L. C.. **Recirculação do filtrado alcalino do branqueamento para o estágio de deslignificação com oxigênio de polpa Kraft e sua consequência no processo**. 2005. 223 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

SUESS, H. U., LEPORINI FILHO, C.. **Progress in bleaching to top brightness with low reversion**. Artigo técnico. O Papel: 59 – 67, 2005.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE AMERICAN PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Test methods. Atlanta, 1994. 1v.

THAKORE, A., OEI, J., HEIMBURGER, S. Significant improvements in ECF bleaching using a minimum capital approach to better filtrage MGMT. in: International Bleaching Conference. **Proceedings...** Canadá, 2000.

TRAN, A. V.. Decreasing effluent loads through bleaching modification. **Science direct**®. p. 487 – 494, 2006.