

LEANDRO DE JESUS MOREIRA

**MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES EM UMA FÁBRICA DE POLPA KRAFT
LO-SOLIDS® BRANQUEADA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

LEANDRO DE JESUS MOREIRA

**MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES EM UMA FÀBRICA DE POLPA KRAFT
LO-SOLIDS® BRANQUEADA DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

APROVADA: 09 de julho de 2010

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Co-Orientador)

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Co-Orientador)

Prof. Ann Honor Munteer
(Orientadora)

Á Deus, pela minha existência e por tornar possível a realização de mais uma etapa de minha vida.

Aos meus pais José Aparecido Moreira e Maria Carmem Moreira, que através do amor, carinho e simplicidade transmitiram os verdadeiros ensinamentos.

Aos meus irmãos Evandro Aparecido Moreira e Alessandro José Moreira, que sempre me apoiaram nas realizações dos meus objetivos.

A todos vocês dedico.

AGRADECIMENTOS

À Lwarcel Celulose Ltda., pela contribuição na participação deste curso de Pós-Graduação.

Á Pedro Wilson Stefanini, pelo apoio e suporte na execução deste projeto.

A todos os professores que me proporcionaram aprendizagem.

Aos amigos Alexandre do Amaral, Marcio Sanches, Fabrício Ramos, Evandro Moreto, Fabio Mello, Luciano Santana, Fabiano Moreira, Marcos da Silva, Marlon Medola, Wagner Bueno, Luiz Aguiar e Henrique Braga pelo apoio, incentivo e contribuição na execução de análises necessária para a elaboração desta pesquisa.

Aos amigos participantes do curso, pela troca de conhecimentos e informações.

A todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para execução deste trabalho.

BIOGRAFIA

Leandro de Jesus Moreira, filho de José Aparecido Moreira e Maria Carmem Moreira, nasceu em 20 de outubro de 1970, em Lençóis Paulista, São Paulo.

Em dezembro de 1992, concluiu o 2^o grau na E.E. Virgilio Capoani, em Lençóis Paulista, São Paulo.

Em março de 1995, iniciou o curso de Química, na Universidade do Sagrado Coração, sendo o mesmo concluído em 2001.

Em março de 2006, iniciou o curso de pós-graduação *Lato Sensu* em Especialista em Tecnologia da Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em abril 2008.

Em agosto de 2008, iniciou o curso de pós-graduação no nível de Mestrado Profissionalizante em Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em julho de 2010.

CONTEÚDO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 MATERIAL E MÉTODOS	3
2.1 Fechamento do circuito	3
2.2 Filtrados	4
2.3 Madeira e polpa.....	5
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	6
3.1 Análises da polpa.....	6
3.2 Análises dos filtrados, água branca e efluente	10
3.3 Consumos dos principais insumos do branqueamento	11
4.0 CONCLUSÕES	12
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13

RESUMO

MOREIRA, Leandro de Jesus, Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Minimização de efluentes em uma fábrica de polpa kraft lo-solids® branqueada de eucalipto.** Orientador: Ann Honor Mounteer. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva.

Historicamente a indústria de celulose e papel tem sido considerada uma das maiores consumidoras de recursos naturais. O volume de água consumido pelo setor alcança em média valores de 25 a 100 m³ por tonelada de polpa celulósica produzida. Dentre os estágios que compõem o processo kraft, a planta de branqueamento constitui a maior fonte de geração de efluentes líquidos. Impactos significativos através da redução de geração de efluentes, com fechamento parcial ou total do circuito, trazem economia no consumo de água fresca e benefícios ambientais. A proposta deste trabalho é avaliar a viabilidade da redução do consumo de água fresca no processo de branqueamento, através da recirculação de filtrado no circuito. A partir das condições atuais do processo de fabricação de celulose da indústria Lwarcel Celulose Ltda, que apresenta geração total de efluente de 22 m³/tsa, analisou-se dois graus de fechamento, geração de 19,5 e 17,5 m³/tsa. Com base nestas condições verificou-se a qualidade do produto final, concentração e influencia dos ENPs no circuito, consumo dos insumos de branqueamento e concentração do efluente gerado. Os resultados obtidos apontam que à medida que o circuito de águas foi fechado, aumentou-se a concentração dos elementos não processáveis no sistema e que apenas uma das alternativas avaliadas satisfaz os requisitos de qualidade.

ABSTRACT

MOREIRA, Leandro de Jesus, Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **Minimization of effluent in a lo-solids® bleached eucalyptus pulp mill.** Advisor: Ann Honor Munteer. Co-Advisors: Jorge Luiz Colodette and Cláudio Mudado Silva.

Historically, the pulp and paper industry has been one of the largest consumers of natural resources. The volume of water consumed in the sector reaches an average value of about 25 to 100 m³ per ton of pulp produced. Among the stages that comprise the kraft process, the bleaching plant is the largest source of liquid effluent generation. Reducing effluent generation, through partial or total system closure, significantly reduces fresh water consumption and brings benefits in terms of reduction of environmental pollution. The purpose of this work was to evaluate the feasibility of reducing fresh water consumption in the bleaching system, through the recirculation of bleaching filtrates. From the current conditions of pulp process of Lwarcel Celulose Ltda, which has total effluent generation of 22 m³/adt, two degrees of closure were analyzed, generation 19,5 and 17,5 m³/tsa. Based on these conditions, the final product quality, concentration and influence of non-process elements (NPEs) in the circuit, reagent consumption on bleaching and concentration of effluent generation were analyzed. Results indicate that as the circuit was closed, the concentration of non-process elements (NPEs) was increased in the system and only one alternative analyzed meets pulp quality requirements.

1.0 INTRODUÇÃO

Historicamente, a indústria de polpa celulósica tem sido considerada uma das maiores consumidoras de água, além de contribuir significativamente com a descarga de poluentes no meio ambiente (THOMPSON et al., 2001). A preocupação com a questão ambiental tem crescido muito nas últimas décadas. Mesmo as empresas que dispõem de modernos tratamentos para seus resíduos, buscam reduzir as suas fontes geradoras. A crescente exigência imposta pela legislação ambiental obrigará, num futuro próximo, as empresas do setor a limitar o consumo de água fresca, adotando maior grau do fechamento de seus circuitos de água, ou seja, reciclagem de água.

O volume de água consumida nas fábricas de polpa kraft branqueada, alcança valores entre 25 a 100 m³ de água por tonelada de celulose produzida. (SOUZA, 2007). Entre os estágios que compõem o processo kraft, a planta de branqueamento constitui a maior fonte de geração de efluentes líquidos. Assim, reduzindo a geração de efluentes e reutilizando parcial ou totalmente os filtrados destes estágios, haverá uma significativa redução no consumo de água, trazendo assim benefícios ao meio ambiente (COSTA et al., 2006).

Enquanto as exigências ambientais se refletem em maior fechamento de circuito e menores consumos de água, as exigências de qualidade da polpa celulósica branca são cada vez maiores. O fechamento do circuito de águas tende a concentrar os componentes químicos das mais diferentes composições e origens, tais como minerais, resinas, surfactantes, fragmentos de lignina, ácidos hexenurônicos, etc. As maiores demandas de agentes oxidantes para tornar a polpa celulósica mais branca levam a um aumento nos grupos carboxílicos e nas cargas eletrostáticas das fibras. Essas cargas fazem a fibra atuar como uma resina trocadora de íons, capaz de adsorver tanto grupos catiônicos, como compostos polares (FOELKEL, 2006).

A substituição de água fresca nos filtros de lavagem dos estágios iniciais do branqueamento por filtrados de estágios posteriores em contracorrente pode aumentar a contaminação por pintas que são denominadas de “pitch”. A formação de *pitch* está diretamente relacionada à constituição dos extrativos da madeira utilizada na produção de celulose (BARBOSA et al., 2005). O teor de extrativos lipofílicos não excede 2% da massa da madeira seca, mas sua remoção total nem sempre é alcançada com sucesso durante a polpação para obtenção de polpa celulósica (SUN e SUN, 2002; SUN e TOMKINSON, 2003; GOMIDE et al., 2005; SILVERIO et al., 2006). Assim, os

extrativos lipofílicos podem se aglomerar, em etapas posteriores, dificultando o processo de polpação e branqueamento (COLODETTE et al.,2000).

Os extrativos da madeira compõem uma diversidade de compostos e suas proporções variam amplamente (ALMEIDA, 2003). Os extrativos hidrofóbicos de madeiras de eucalipto, que são considerados precursores do *pitch*, são formados principalmente por ácidos graxos livres e seus ésteres, triglicerídeos, esteróides e seus ésteres e alcoóis de cadeia longa (>C20). A madeira de eucalipto se caracteriza por apresentar quantidade expressiva de substâncias insaponificáveis na composição de seus extrativos. A localização dos extrativos pode ser um fator que contribui para a deposição de *pitch* no sistema. A maior proporção dessas substâncias está localizada em células de parênquima que são relativamente pequenas, sendo que o transporte de substâncias para o seu interior, e vice e versa, é realizado através de orifícios de comunicação, as pontuações. A liberação efetiva das substâncias contidas em seu interior ocorre quando essas células são mecanicamente fragmentadas. Por isso, a possibilidade dos extrativos serem conduzidos até as últimas etapas do processo não é remota. (SILVA et al.,2002).

Outro inconveniente que é exacerbado com o fechamento de circuito é o conteúdo de elementos não processáveis (ENPs), que são constituídos por alguns elementos químicos, íons, sais e outros radicais químicos formados durante o processo de produção da pasta celulósica, mas que não são essenciais ao processo. Dos ENPs presentes durante o processo, 60% são originários da madeira que alimenta o digestor, 35% são dos produtos químicos, 5% são da água fresca e uma pequena parte está associada à degradação dos equipamentos. A quantidade proveniente da madeira é difícil de ser controlada, pois dependem das características do solo, localização geográfica, espécie e idade da árvore. Já os ENPs associados aos reagentes químicos e à água são mais fáceis de serem controlados, uma vez que podem ser reduzidos através da utilização de reagentes químicos com alto teor de pureza ou através de técnicas com capacidade para retenção de íons (RABELO et al., 2001). A reutilização dos filtrados de branqueamento acarreta o acúmulo de ENPs no sistema.

Dentre os ENPs, maior atenção tem sido dada aos seguintes elementos: Cl, K, P, Si, Al, Ca, Ba, Mn, Fe e Cu (COSTA et al., 2006). Os metais de transição, como Mn, Fe, e Cu, podem ocasionar sérios problemas durante os estágios de branqueamento que utilizam peróxido e ozônio, promovendo uma reação de decomposição destes

compostos, formando radicais hidroxilas que podem promover o ataque não seletivo e degradação da celulose (RABELO et al., 2001). Os ENPs também podem provocar incrustação dos equipamentos, quando o limite de solubilização de certos elementos é excedido. Essa incrustação requer paradas do processo para se efetuar limpezas, trazendo prejuízos ao processo.

O conhecimento dos responsáveis por dificultar o fechamento de circuito (ENPs e *pitch*) torna-se importante, pois fornecerá subsídios para melhor gerenciamento do sistema de filtrados, visando minimizar os impactos negativos causados pela concentração dos mesmos. Com essa finalidade, este estudo procurou verificar a influencia da redução da água fresca utilizada na lavagem da polpa branqueada e também estabelecer um ponto de equilíbrio de descarte de filtrados e reposição de água fresca (*make-up*), visando atender as características da qualidade do produto final de uma fábrica de polpação kraft, que dispõe da tecnologia de cozimento Lo-Solids® e branqueamento ECF.

2.0 MATERIAL E MÉTODOS

O processo estudado é da indústria Lwarcel Celulose Ltda, localizada no interior de São Paulo, que apresenta capacidade de produção de 700 toneladas de celulose seca ao ar por dia (t_{sa}/dia), dispondo da tecnologia de polpação Lo-Solids® e branqueamento constituído pela seqüência ECF (*elementary chlorine free*) A/Do – EP – D₁, onde A/Do representa o estágio ácido, seguido de tratamento com dióxido de cloro, EP a extração com peróxido de hidrogênio e D₁ o último estágio de dióxido de cloro. A estação de tratamento de efluente (ETE) é constituída da tecnologia de tratamento por lodo ativado. O tratamento é formado por duas etapas: tratamento primário, onde ocorre a remoção do material grosseiro, ajuste de pH e redução da temperatura; tratamento secundário, constitui a remoção da matéria orgânica dissolvida através de biomassa (lodo ativado), onde o mesmo é recirculado constantemente.

2.1 Fechamento do circuito

Inicialmente, analisaram-se as principais características do processo nas condições atuais, ou seja, geração de efluente total de 22 m³/t_{sa}, para obtenção média de 685 t_{sa}/dia, com o objetivo de atingir os seguintes níveis de qualidade do produto final: sujidade menor que 2,0 mm²/m², viscosidade maior que 16 centiPoise (cP) e alvura maior que 90 % ISO.

A partir dos resultados obtidos com a geração de efluente total de 22 m³/t_{sa}, analisou-se os impactos com a redução de 2,5 e 4,5 m³/t_{sa}, representando reduções de aproximadamente 11,5 e 20,5 %, respectivamente. Considerou-se o período de 30 dias para avaliar os efeitos de cada redução.

A entrada de água industrial no circuito de branqueamento (Figura 1) ocorre em dois pontos, no estágio de extração (EP) e no estágio de dioxidação (D₁). Já no circuito da máquina de secagem, os pontos estão localizados no tanque de coleta de água branca drenada da seção de prensagem da máquina secadora e na torre de armazenamento de água branca.

O fechamento do circuito foi realizado através da redução da reposição de água industrial no estágio D₁, máquina secadora e na torre de água branca. Com a redução, a água branca gerada, substituiu a água industrial (*make-up*) no estágio D₁. Os efluentes da máquina de secagem e dos estágios A/Do e EP foram reduzidos, com isso o filtrado circulou no sistema fechando o balanço de água necessário no sistema de lavagem do branqueamento.

Para o acompanhamento dos dados de reposição de água industrial, consumo de reagentes de branqueamento e efluentes gerados, utilizou-se o software de aquisição de dados de processo “PISystem” (*Plant information*), fornecida pela OSI Software Inc.

2.2 Filtrados

Foram utilizados neste trabalho, quatro pontos de coleta de filtrados e um do efluente total, com o propósito de analisar e quantificar o comportamento dos ENPs, *pitch* coloidal e *pitch* depositável na planta de branqueamento (Figura 1) durante o fechamento de circuito de filtrados. Os pontos de coleta de filtrados foram nos tanques de filtrados do primeiro filtro lavador (após o estágio A/D₀), do segundo filtro lavador (após o estágio EP), no último filtro lavador (após o estágio D₁), e no tanque de água branca (máquina de secagem). O efluente total foi constituído pela mistura dos filtrados ácidos, alcalinos e da máquina de secagem. Também foram coletadas amostras de água utilizada para reposição, ou seja, água industrial. No Figura 1 encontra-se o fluxograma da linha de branqueamento com os circuitos de entradas (água de reposição ou *make-up*), filtrados e descartes (efluentes).

Para quantificar a quantidade de matéria orgânica nos filtrados do branqueamento enviado a estação de tratamento, mediu-se a demanda química de oxigênio (DQO).

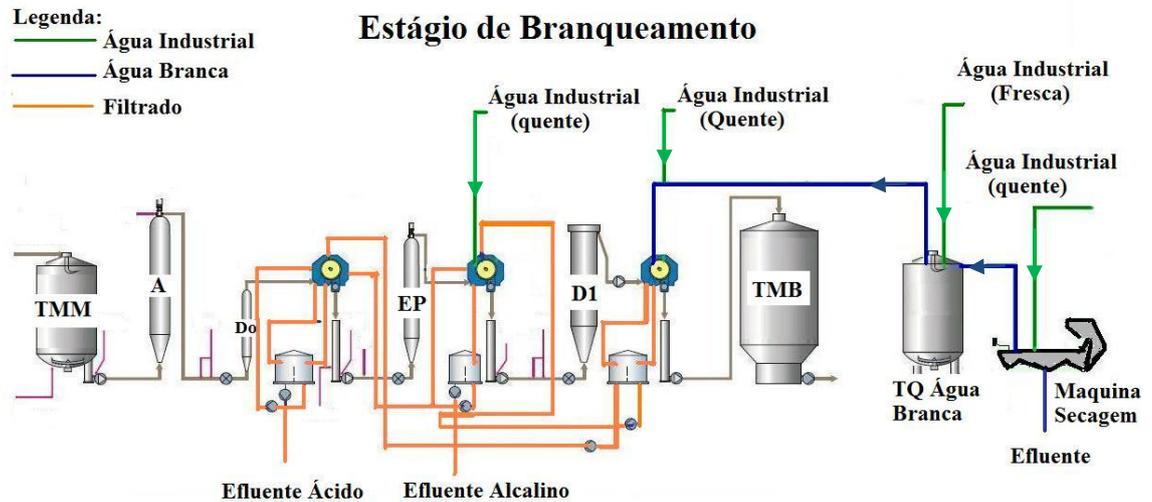


FIGURA 1: Fluxograma da seqüência de branqueamento.

2.3 Madeira e polpa

Foram obtidos do processo amostras de polpa pré-deslignificada com oxigênio (entrada do branqueamento), final do branqueamento (estágio D₁) e da saída da secadora (produto final). Também obtiveram-se amostras de cavacos de madeira de clones comerciais de plantios de *Eucalyptus grandis* com sete anos de idade. Quantificaram-se os metais Mn, Mg, Fe, Ca, Cu, K, Al e Ba das amostras de cavaco e polpa. Nas amostras de polpa, além dos metais, quantificaram-se viscosidade, número kappa, micro kappa, teor de *pitch* depositável, contagem de *pitch* coloidal e extrativos em acetona. Nas amostras da polpa na saída da secadora (produto final), quantificou-se também o teor de sujidade. Na Tabela 1 estão apresentados os procedimentos analíticos utilizados.

TABELA 1: Procedimentos analíticos.

Procedimento Analítico	Metodologia
Teor de metais	SCAN – CM 38:96
DBO	<i>Standard Methods</i>
Cor Real	<i>Standard Methods</i>
DQO Efluentes	<i>Standard Methods</i>
Alvura	TAPPI T 525 om-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-94
Número Kappa	TAPPI T 236 cm-85
Micro Kappa	TAPPI T 236 cm-85
Teor Sujidade (Pintas)	ISO 5250
Extrativos em acetona	ISO 14453
<i>Pitch</i> Depositável	Allen e Filion, 1996
<i>Pitch</i> Coloidal	CPPI G.12 u

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises da polpa

Os resultados das análises realizados na polpa estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que à medida que se reduziu a água fresca no circuito de branqueamento, houve também a redução de alguns parâmetros de controle da qualidade do produto final. O teor de extrativos apresentou aumento de 14,6 e 27,4 % para os graus de fechamento de 19,5 e 17,5 m³/tsa, respectivamente. Os extrativos apresentam características prejudiciais à qualidade do papel, pois provocam a formação de sujidade (*pitch*) e incrustação de equipamentos. Para o maior grau de fechamento avaliado, o teor de extrativos não comprometeu a classificação da qualidade do produto, para este parâmetro. Fazendo uma analogia com a qualidade da matéria prima para derivados de celulose solúvel, que necessita de padrão mais exigente deste parâmetro, os resultados obtidos são aceitáveis, pois esse tem como limite superior exigido 0,2% (COSTA et. al,1997), enquanto o valor obtido foi 0,113%.

Os resultados de alvura, apesar de apresentarem uma redução, com o fechamento de circuito de águas, permaneceram acima do limite de classificação praticado pelo mercado (> 90% ISO), esta redução pode estar relacionada com o

aumento dos metais Mn, Fe e Cu, os quais podem ocasionar reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. Já o teor de cinzas aumentou significativamente à medida que o circuito foi fechado, e apresentou valores de aumento da ordem de 22 e 26% para os graus de 19,5 e 17,5m³/tsa, respectivamente.

A viscosidade não apresentou diferenças significativas em cada grau de fechamento analisado, apesar da possível decomposição do peróxido de hidrogênio, que ocasiona ataque não seletivo no processo de branqueamento, resultando em degradação da celulose, observado no decréscimo de alvura, isto se deve ao fato da utilização de sulfato de magnésio usado no processo como agente de proteção.

TABELA 2: Valores médios das principais análises da polpa* com diferentes graus de fechamento do circuito das águas

Parametro	Entrada do branqueamento	Produto Final		
		22,0 m ³ /tsa	19,5 m ³ /tsa	17,5 m ³ /tsa
N° Kappa / Micro Kappa	10,2	<0,44	<0,44	<0,44
Alvura (% ISO)	54,5	90,9a	90,4b	90,2c
Viscosidade (cP)	26,5	17,5a	17,6a	17,6a
Extrativos (%)	0,3	0,082c	0,096b	0,113a
Teor de cinzas (%)	0,94	0,25c	0,32b	0,34a

* Para cada parâmetro, médias seguidas pela menos por uma mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na variável sujidade (Figura 2), analisada no produto final, foi possível observar um aumento, causada pelo fechamento do circuito. A figura representa a classificação do produto durante trinta dias, com base na sujidade na folha de celulose em mm²/m². O produto foi classificado em quatro classes: sujidade < 2 mm²/m²; ≤ 3 mm²/m², ≤ 7 mm²/m² e sujidade superior a 7 mm²/m². A redução da qualidade pode ser observada pelo aumento das classes intermediárias. O maior grau de fechamento analisado, 17,5 m³/tsa, resultou na produção de 1% do produto com sujidade acima de 7 mm²/m².

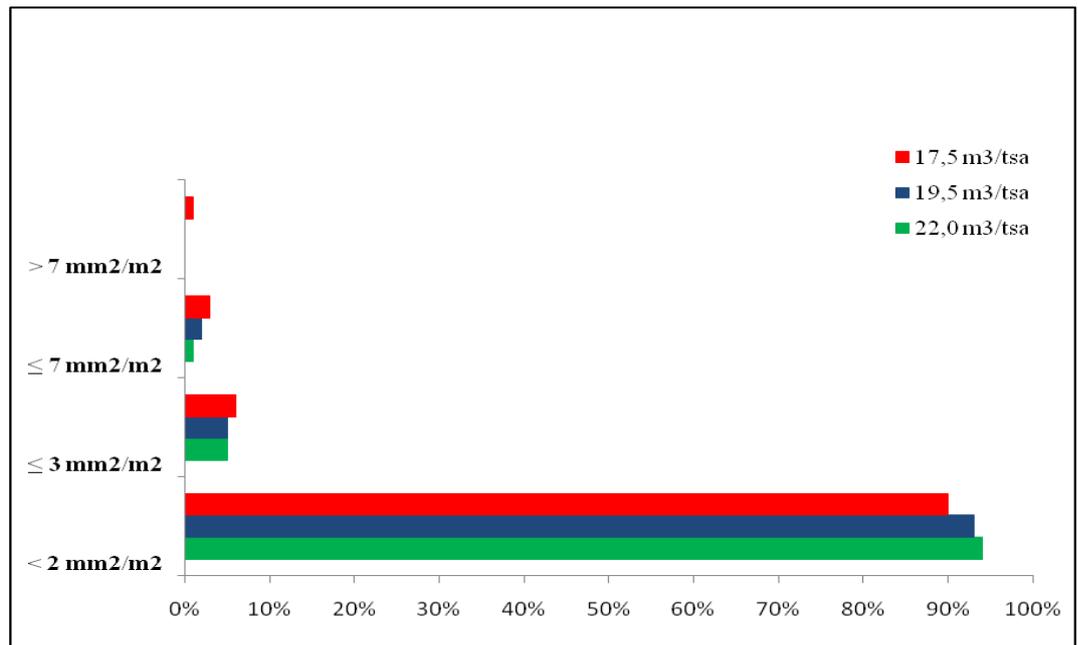


FIGURA 2: Classificação do produto com base na sujidade, pela redução de água fresca, com diferentes graus de fechamento do circuito de águas.

Na Tabela 3, pode-se observar que houve um aumento da concentração de *pitch* coloidal e do teor de *pitch* depositável com o fechamento do circuito. Estes dois parâmetros estão diretamente relacionados com a sujidade no produto final. Instabilidades no processo, como paradas e repartidas, tendem a depositar o *pitch* e provocar a sujidade no produto final.

TABELA 3: Valores de *pitch* coloidal e *pitch* depositável na polpa* com diferentes graus de fechamento do circuito de águas

Sujidade	Entrada Branqueamento	Estágio EP			Estágio D ₁		
		22,0	19,5	17,5	22,0	19,5	17,5
		-----m ³ /tsa-----					
<i>Pitch</i> coloidal (partícula x10 ⁶)	8,57	3,59a	4,70ab	5,88b	3,08a	3,90b	5,22c
<i>Pitch</i> depositável (g/tsa)	102,0	40a	62b	75c	20a	38b	43b

*Para cada parâmetro e estágio, médias seguidas pelo menos por uma mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da quantificação dos metais na polpa. Pode-se observar que a concentração dos metais na polpa reduziu após o branqueamento, com exceção do ferro e magnésio. Essa redução foi mais significativa após o primeiro estágio de branqueamento (A/Do), pois o estágio ácido além de remover os ácidos hexenurônicos em condições de baixo pH e alta temperatura, remove também os ENPs indesejáveis ao processo (DEVENYNS E CHAUVEHEID, 1997).

O aumento de magnésio, no final do branqueamento, foi causado pela adição de talco (silicato de magnésio), que é dosado para controle da sujidade *pitch*. Já o aumento de ferro, também foi observado por Bryant et al. (1993, citado por RABELO et al., 2001), os autores relataram que o ferro pode se associar à polpa, quando um filtrado ácido é recirculado para uma etapa do processo em que o meio esteja alcalino, esse efeito ocasiona a retenção de metais (*metal trap*). A polpa na entrada do branqueamento apresenta condição alcalina, com pH de aproximadamente 8,0 e recebe o ácido residual (NaHSO₄ proveniente da planta de geração de dióxido cloro), abaixando o pH para aproximadamente 2,8. Esse ácido residual apresenta quantidade significativa de ferro. Este fenômeno ocorre porque a maioria dos cátions se associa à polpa em condições básicas, pois ocorre à troca iônica dos íons de hidrogênio. Esta adsorção e dessorção que ocorre entre os estágios ácidos e básicos, favorecem o aumento da concentração dos cátions no sistema.

TABELA 4: Teores de metais (mg/kg)* na madeira, polpa na saída estágio Do e no produto final com diferentes graus de fechamento do circuito de águas.

Metal (mg/kg)	Madeira	Entrada Branqueamento	Polpa saída do estágio Do			Produto Final		
			22,0	19,5	17,5	22,0	19,5	17,5
			-----m ³ /tsa-----					
Mn	9,4	2,8	0,6a	0,7b	1,2c	0,3a	0,9b	1,4c
Mg	113,7	86,0	110,3a	112,8a	132,5b	89,8a	102,5b	115,2c
Fe	7,8	5,6	8,8a	9,7a	9,3a	9,3a	12,7b	12,1c
Ca	481,5	212,0	20,20a	38,2b	33,2c	9,2a	11,2b	17,2c
Cu	1,5	0,7	0,09a	0,08a	0,12b	0,02a	0,05b	0,06b
K	203,1	158,2	51,9a	57,7b	64,9c	24,9a	28,9b	35,7c
Al	21,9	8,6	3,5a	4,5b	4,7b	1,3a	1,5b	1,7c
Ba	8,7	3,24	0,2a	0,3b	0,3c	0,1a	0,2b	0,2b

* Par cada parâmetro, médias seguidas pelo menos por uma mesma letra, em cada estágio não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

3.2 Análises dos filtrados, água branca e efluente

Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os resultados dos ENPs contidos nos filtrados de branqueamento, no efluente e na água branca. Pode se observar que houve um aumento na concentração dos metais nos filtrados, à medida que os filtrados foram recirculados em contracorrente. No filtrado do estágio EP, os valores da concentração de magnésio aumentaram consideravelmente, a exemplo do que aconteceu na polpa, provavelmente devido à dosagem de talco. Já os valores de cobre, em relação aos outros metais, foram praticamente nulos, uma vez que sua concentração máxima nos filtrados não ultrapassou 0,06 mg/l. Comparando os valores dos NPEs encontrado na água industrial com os dos filtrados e da água branca, pode-se observar que suas concentrações são inferiores, demonstrando assim que a principal entrada deste no sistema de branqueamento está associado principalmente à matéria prima e aos produtos químicos utilizados durante o processo.

TABELA 5: Teor de metais na água industrial e filtrados de branqueamento* com diferentes graus de fechamento de circuito de águas

Metal (mg/l)	Água Industrial	Filtrado A/Do			Filtrado EP		
		22,0	19,5	17,5	22,0	19,5	17,5
-----m ³ /tsa-----							
Mn	0,03	0,59a	0,67b	1,18c	0,31a	0,28a	0,37a
Mg	0,20	8,04a	8,16b	11,31c	1,34a	1,74b	1,81c
Fe	0,48	2,56a	2,94b	3,74c	2,48a	2,55b	2,99c
Ca	2,5	71,60a	76,30b	89,80c	39,90a	43,70b	66,70c
Cu	>0,01	0,01a	0,02a	0,04c	0,02a	0,03ab	0,05b
K	2,8	60,80a	93,60b	136,10b	16,3a	19,60b	32,30c
Al	1,04	2,29a	2,24b	2,59c	1,42a	1,92b	2,10c
Ba	0,29	3,14a	4,27b	6,87c	0,74a	0,98b	1,07c

* Para cada metal e cada amostra, médias seguidas de pelo menos por uma mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

TABELA 6: Teor de metais no filtrado do estágio D₁, efluente e água branca* com diferentes graus de fechamento de circuito de águas

Metal (mg/l)	Filtrado estágio D ₁			Efluente Branqueamento			Água Branca		
	22,0	19,5	17,5	22,0	19,5	17,5	22,0	19,5	17,5
	-----m ³ /tsa-----								
Mn	0,03a	0,08b	0,17c	0,90a	1,20b	1,58c	0,01a	0,01a	0,01a
Mg	18,02a	25,37b	38,17c	18,20a	30,00b	36,17c	0,08a	0,09a	0,13b
Fe	2,76a	3,68b	4,25b	3,53a	3,31b	4,20c	2,65a	2,72b	2,70b
Ca	20,20a	23,20b	23,20b	76,10a	85,70b	88,20c	14,20a	21,32b	25,80c
Cu	0,02a	0,05b	0,06b	0,01a	0,03a	0,05b	<0,01	<0,01	<0,01
K	4,90a	4,90 ^a	5,70b	87,40a	96,20b	108,60c	3,20a	3,86b	4,02b
Al	1,47a	1,51 ^a	1,65a	2,81a	3,10b	2,98b	0,98a	1,26b	1,69c
Ba	0,55a	0,65ab	0,70b	3,36a	5,10b	5,96c	0,35a	0,60b	0,72c

* Para cada metal e cada amostra, médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os resultados das análises realizadas para avaliar o impacto do fechamento de circuito sobre o tratamento dos efluentes gerados estão apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que à medida que o circuito foi fechado, a concentração a ser tratada de DQO e Cor Real aumentou, porém o principal parâmetro de controle, DBO não apresentou diferenças significativa à medida que o circuito foi fechado.

TABELA 7: Qualidade dos efluentes na entrada e saída da estação de tratamento*, com diferentes graus de fechamento de circuito de águas.

Parâmetro	22 m ³ /tsa	19,5 m ³ /tsa	17,5 m ³ /tsa
DQO Entrada (mg/l)	1146a	1448b	1498b
DBO Entrada (mg/l)	516a	543a	562a
Cor Real Entrada (mg/l)	2950a	2775ab	3145b

*Para cada parâmetro, médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3.3 Consumos dos principais insumos do branqueamento

Na Tabela 8 estão apresentados os consumos médios dos insumos nos períodos estudados. Através dos resultados obtidos, é possível verificar que a concentração dos metais aumentou à medida que o circuito foi fechado, mas isso não alterou o consumo

dos insumos, pois os três períodos analisados são semelhantes estatisticamente. Embora houvesse redução da alvura no produto final, não se necessitou de aumento da dosagem destes insumos, uma vez que a alvura permaneceu acima do limite de classificação (90% ISO).

TABELA 8: Consumo de insumos do branqueamento*, sob diferentes graus de fechamento do circuito de águas.

Insumo (kg/tsa)	22 m ³ /tsa	19,5 m ³ /tsa	17,5 m ³ /tsa
NaOH	9,93a	10,14a	10,39a
H ₂ O ₂	4,28a	4,22a	4,72a
ClO ₂	9,88a	9,75a	10,06a

*Para cada reagente, médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.0 CONCLUSÕES

A concentração dos elementos não processáveis (ENPs) aumentou à medida que o circuito foi fechado. O consumo de insumos utilizados no branqueamento para atingir alvura de 90% ISO foi estatisticamente igual para todos os graus de fechamento avaliado. O aumento dos NPEs nos filtrados do branqueamento está associado principalmente com a madeira usada como matéria prima da produção de polpa celulósica e aos produtos químicos utilizados no processo, uma vez que as concentrações dos metais na água fresca foram inferiores às dos filtrados.

A reutilização da água branca aponta economia considerável de água fresca e é uma alternativa viável. O grau de fechamento de 19,5 m³/tsa resultou em economia de 11,4% e não foram observados impactos significativos na qualidade do produto. Já no grau de fechamento de 17,5 m³/tsa, a economia foi de 20,5%, porém os resultados apontaram para redução significativa da qualidade do produto, com 1% do produto com sujidade acima de 7mm²/m². Essa redução de qualidade está relacionada à concentração de *pitch* no sistema, pois este também aumentou à medida que o circuito foi fechado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERT, R.J. The Effluent – **Free Kraft Pulp Mill Technical and economic Considerations**. Environmental Issues and Technology in The Pulp and Paper Industry – A Tappi Press Anthology of Published Papers, 1991 -1994, Atlanta GA, p. 169-190

ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpação Lo-Solids para madeira de eucalipto**: Piracicaba, 2003. 130p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ALMEIDA, J.M.; SILVA, D. J. **Efeito da qualidade de extrativos e da acessibilidade do licor na polpação Kraft de clones de Eucalyptus**. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 34., São Paulo, 2001. Anais. São Paulo: ABTCP, 2001. p. 1-14.

BARBOSA, L.C.; MALTHA, C.R.A.; CRUZ, M.P. **Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de eucalyptus grandis**. Revista Ciencia & Engenharia, V. 15, n. 2 p. 13-20, 2005.

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L; GOMIDE, J.L.; FOELKEL, C.E.B. **Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela sequência AO(ZQ)P**. Revista Arvore, V.21, N.3 p.385 – 392, 1997.

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L.; LANDIM, A.; SILVA, C.M.; CARVALHO, M.M.L. **Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de Água** Viçosa-MG Revista Arvore V 30, n.1, p. 129-139, 2006

COLODETTE, J.L.A.; SILVA, M.R. da; BRITO, A.C.H. **Seqüência de branqueamento ideal para um processo em circuito fechado**. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL (CIADICYP), 2000. p 1-11.

CRUZ M. P.; BARBOSA L.C.A.; MALTHA C.R.A.; GOMIDE, J.L.; MILANEZ A.F. **Caracterização Química do Pitch em Indústria de Celulose e Papel de Eucalyptus.** Química Nova V 29 n.3 São Paulo maio/junho 2006 p. 1-13.

DEVENYNS, J.; CHAVEHEID, E. **Proceedings of the 9th international symposium on Wood and pulping chemistry**, Montreal, Canada, 1997.

FOELKEL, C. **Lavando e limpando as polpas de eucalipto** - Mini-artigo técnico Eucalyptus Online Book 2006 p. 1-2. Disponível em <http://www.eucalyptus.com.br/newspt_jan06.html#quatorze> Acesso em 15 de abril de 2010

KORHONEN, R. **TCF and The Totaly-Closed Cycle.** Pulp and Paper international, June 1993. p. 57-61.

LIMA, M.M.; PEIXOTO, M.A.L.; OLIVEIRA, A.C.F.; WACKSBVOWSKI, A. **Qualidade do efluente em função de diferentes combinações de seqüências de branqueamento na Aracruz.** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 27, São Paulo, 1994. Anais. São Paulo: ABTCP, 1994. p. 195 – 2002.

NAVARRO, R.M.S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluente em seus respectivos efluentes.** Campinas, 2004. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Unicamp.

RABELO, M.S.; MORGADO, A.F.; NEVES, J.M. **Análise da influência e do acúmulo dos elementos não processuais (NPEs) em sistema de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF).** In: Congresso anual de celulose e papel da ABTCP, 34 São Paulo, 2001. Anais. São Paulo: ABTCP, 2001 p. 1-9

REZENDE, A.A.P.; MATOS, A.T.; SILVA, C.M. **Utilização do Efluente de Indústria de Celulose e Papel em Irrigação – Uma Revisão.** In: Congresso Internacional de Celulose e Papel, 2000, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP-TAPPI, 2000 p 1-12.

SILVA, D.J.; GOMIDE, J.L.; ALMEIDA, J.M. **Uso de surfactante como auxiliar na remoção de extrativos hidrófobos de madeira de eucaliptus na etapa de polpação Kraft.** In: Congresso anual de celulose e papel da ABTCP, 35, São Paulo, 2002. Anais São Paulo : ABTCP, 2002 p. 1-10.

SILVERIO, F.O; BARBOSA, L.C.A; GOMIDE, J.L.; REIS, F.P.; VELOSO, D.P. **Metodologia de extração de determinação de teor de extrativos em madeira de eucaliptos.** Revista *Árvore*, v. 30, n. 6, p. 1-13, Novembro/Dezembro, 2006.

SOUZA, J.C.L. **Remoção de Cálcio de Efluente de Máquina de Papel por Precipitação/Coprecipitação.** Viçosa, 2007. 78 Dissertações (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa.

SUN, X.; SUN, R. **Spectroscopic characterization of extratives isolated with MTBE from straws.** *Tappi Journal*, v 2, n. 11, p. 23-26, 2002.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J. **Comparative study of organic solvent and water-soluble lipophilics extractives from wheat straw I: yield and chemical composition.** *Jornal of Wood Science*, v. 49, p. 47-52, 2003.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FOSTER, C.F. **The Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent: a Review** *Bioresource Technology*, V. 77, p. 275-286, 2001