

**NELSON RUBENS NASCIMENTO DEL'ANTONIO**

**INFLUÊNCIA DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE CAVACOS NO  
DESEMPENHO PRODUTIVO E AMBIENTAL DA FABRICAÇÃO DE  
CELULOSE DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como  
parte das exigências do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência Florestal,  
para obtenção do título de *Magister  
Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

D337i  
2008

Del' Antonio, Nelson Rubens Nascimento, 1981-  
Influência da lixiviação ácida de cavacos no desempenho  
produtivo e ambiental da fabricação de celulose de  
eucalipto / Nelson Rubens Nascimento Del' Antonio.  
– Viçosa, MG, 2008.  
xix, 119f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.  
Orientador: Jorge Luiz Colodette.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 86-93.

1. Lixiviação ácida de cavacos. 2. Polpa de madeira -  
Branqueamento. 4. Eucalipto. 5. Indústria de celulose.  
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 634.983

**NELSON RUBENS NASCIMENTO DEL´ANTONIO**

**INFLUÊNCIA DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE CAVACOS NO  
DESEMPENHO PRODUTIVO E AMBIENTAL DA FABRICAÇÃO DE  
CELULOSE DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como parte  
das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Ciência Florestal, para  
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de julho de 2008.

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Co-orientador)

---

Prof. Cláudio Mudado Silva  
(Co-orientador)

---

Prof. Rubens Chaves de Oliveira

---

Prof<sup>a</sup>. Ann Honor Munteer

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

**Dedico,**

Aos meus pais.

À minha irmã.

Aos meus avós.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço especialmente aos meus Pais, pelo amor e apoio, em todos os momentos.

A minha irmã e avós, que mesmo de longe me incentivaram e deram apoio incondicional.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação e incentivo.

Aos professores Cláudio Mudado Silva, José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira, pelos ensinamentos conferidos durante o curso de mestrado e a professora Ann Mounteer por todos os ensinamentos da graduação.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realizar esse curso.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, pela grande colaboração e amizade, em especial a turma do branqueamento, meio ambiente, polpação e papel pela grande colaboração durante a execução do trabalho.

Aos colegas de curso, pela companhia em Viçosa, pela amizade, em especial, ao Ricardo pela ajuda mútua e constante na realização da parte experimental.

Aos estagiários, Alberto, Mateus e Ismarley pela ajuda fundamental na realização do trabalho experimental.

A todos que participaram e contribuíram na execução desse trabalho, meu muito obrigado.

## **BIOGRAFIA**

NELSON RUBENS NASCIMENTO DEL'ANTONIO, filho de Nelson Del'Antonio e Héliida Virgilina Nascimento Del'Antonio, nasceu em 25 de outubro de 1981, em Vitória, ES.

Em dezembro de 1999, concluiu o ensino médio no Colégio Salesiano, em Vitória, ES.

Em março de 2001, ingressou no curso de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em maio de 2006.

Em maio de 2006, ingressou no Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Ciência Florestal, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários para a obtenção do título de “Magister Scientiae” e submetendo-se à defesa de tese em 28 de julho de 2008.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS. ....	ix
LISTA DE TABELAS. ....	xii
RESUMO. ....	xv
ABSTRACT. ....	xviii
1 - INTRODUÇÃO. ....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. ....	4
2.1 - Elementos Estranhos ao processo. ....	4
2.2 - Polpação Lo Solids . ....	7
2.3 - Metais no Branqueamento. ....	8
2.3.1- Decomposição do Peróxido de Hidrogênio. ....	8
2.3.2 - Efeito do Magnésio. ....	9
2.3.3 - Deslignificação com Oxigênio. ....	10
2.4 - Influência dos Metais na Reversão de Alvura. ....	11
2.5 - Influência dos Metais no Ciclo de Recuperação. ....	12

Página

2.5.1 -	Influência dos Metais na Caustificação . . . . .	13
2.6 -	A Lixiviação Ácida de Cavacos. . . . .	14
2.7 –	Consumo de água, geração e características típicas dos efluentes em fábricas de celulose. . . . .	17
2.8 –	Tratamento Biológico. . . . .	18
2.8.1 -	Processo de Lodos Ativados. . . . .	21
2.8.2 -	Reator Batelada Seqüencial (RBS). . . . .	22
3 -	MATERIAL E MÉTODOS. . . . .	24
3.1 -	Material. . . . .	24
3.2 -	Métodos. . . . .	24
3.2.1 -	Condições da Lixiviação Ácida de Cavacos. . . . .	25
3.2.2 -	Simulação Laboratorial do Processo Lo Solids. . . . .	26
3.2.2.1 -	Vaporização dos Cavacos. . . . .	26
3.2.2.2 -	Transferência de Licor. . . . .	27
3.2.2.3 -	Zona de Impregnação. . . . .	27
3.2.2.4 -	Zona de Cozimento Superior (primeira extração de licor). . . . .	27
3.2.2.5 -	Zona de Cozimento Inferior (segunda extração de licor). . . . .	28
3.2.2.6 -	Monitoramento da Temperatura de Cozimento. . . . .	28
3.2.2.7 -	Lavagem e Depuração. . . . .	29
3.2.2.8 -	Análise do Número Kappa e Viscosidade. . . . .	29
3.3 -	Deslignificação com Oxigênio. . . . .	30
3.4 -	Branqueamento ECF pelas Seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP. . . . .	31
3.4.1 -	Hidrólise Ácida a Quente com Dióxido de Cloro das Polpas (Seqüência A/D(PO)DP). . . . .	32
3.4.2 -	Hidrólise Ácida a Quente das Polpas (Seqüência A(PO)DP). . . . .	32



3.4.3 - Extração Alcalina com Peróxido Pressurizada (Seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP. ....	33
3.4.4 - Branqueamento com Dióxido de Cloro. ....	33
3.4.5 - Branqueamento com Peróxido. ....	34
3.5. Métodos de Análise da Polpa e dos Efluentes. ....	35
3.6. Cálculo da Reversão de Alvura. ....	35
3.7 - Testes Físico-Mecânicos das Polpas. ....	36
3.8 - Geração dos Efluentes de Lixiviação Ácida. ....	36
3.9 - Geração dos Efluentes Finais. ....	37
3.10 - Tratamento Biológico. ....	37
3.11 - Caracterização dos Efluentes Brutos e Tratados. ....	38
3.12 - Análises Estatísticas. ....	39
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO. ....	40
4.1 - Caracterização das Madeiras. ....	40
4.2 - Cozimento Kraft Lo Solids. ....	46
4.3 - Deslignificação com Oxigênio. ....	52
4.4 - Branqueamento das Polpas. ....	55
4.5 - Caracterização dos Efluentes da Lixiviação Ácida de Cavacos. ....	61
4.6 - Caracterização dos Efluentes das Seqüências de Branqueamento. .	62
4.7 - Tratamento Biológico dos Efluentes da Lixiviação Ácida dos Cavacos. ....	67
4.8 - Tratamento Biológico dos Efluentes Finais. ....	68
4.9 - Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas. ....	71
4.9.1 - Consumo de Energia no Refino. ....	71

Página

4.9.2 - Índice de Arrebetamento. . . . .	73
4.9.3 - Índice de Rasgo. . . . .	75
4.9.4 - Módulo de Elasticidade Específico (MOE) e Energia de Deformação (TEA). . . . .	77
4.9.5 - Peso Específico Aparente e Volume Específico Aparente. . . . .	80
5 - RESUMO E CONCLUSÕES. . . . .	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .	86
APÊNDICE A. . . . .	94

Página

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Delineamento Experimental Aplicado às Madeiras A e B. . . . .	25
Figura 2 - Remoção de Metais da Amostra A, nas Condições de Lixiviação: L/M 4:1, 1 h, 70 °C e pH 2,0. . . . .	42
Figura 3 - Remoção de Metais da Amostra B, nas Condições de Lixiviação: L/M 4:1, 1 h, 70 °C e pH 2,0. . . . .	42
Figura 4 - Remoção de Metais para as Polpas LIXI e LIXII da Amostra de Madeira A. . . . .	51
Figura 5 - Remoção de Metais para as Polpas LIXI e LIXII da Amostra de Madeira B. . . . .	52
Figura 6 – Consumo de Reagentes no Branqueamento da Amostra de Polpa A, para as Seqüências Estudadas. . . . .	58
Figura 7 – Consumo de Reagentes no Branqueamento da Amostra de Polpa B, para as Seqüências Estudadas. . . . .	59
Figura 8 – Fluxograma de Recirculação de Efluentes na Seqüência COZ-O/OA/D(PO)DP. . . . .	63
Figura 9 – Fluxograma de Recirculação de Efluentes na Seqüência COZ-O/OA(PO)DP. . . . .	63

Página

Figura 10 – Fluxograma de Recirculação de Efluentes na Seqüência LIX-COZ-O/OA(PO)DP. ....	63
Figura 11 - Consumo de Energia no Refino em Função do Índice de Tração, para as Amostras de Polpa Estudadas. ....	72
Figura 12 - Índice de Arrebatamento em Função do Índice de Tração, para as Amostras de polpa estudadas. ....	74
Figura 13 - Índice de Rasgo em Função do Índice de Tração, para as Amostras de Polpa Estudadas. ....	76
Figura 14 - Módulo de Elasticidade em Relação ao Índice de Tração, para as Amostras de Polpa Estudadas. ....	78
Figura 15 - Energia de Deformação em Relação ao Índice de tração, para as Amostras de polpa estudadas. ....	79
Figura 16 - Volume Específico Aparente em Relação ao Índice de Tração, para as Amostras de Polpa Estudadas. ....	81
Figura 17 - Peso Específico Aparente em Relação ao Índice de Tração, para as Amostras de Polpa Estudadas. ....	82
Figura 1A - Perfis de Alvura ao Longo do Branqueamento pelas Seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a Amostra de Polpa A. ....	112
Figura 2A - Perfis de Alvura ao Longo do Branqueamento pelas Seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a Amostra de Polpa A. ....	113
Figura 3A - Perfis de Alvura ao Longo do Branqueamento pelas Seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a Amostra de Polpa A. ....	114
Figura 4A - Perfis de Alvura ao Longo do Branqueamento pelas Seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a Amostra de Polpa A. ....	115
Figura 5A - Cargas de DQO, DBO e Cor nos Efluentes da Lixiviação Ácida dos Cavacos com Ácido Sulfúrico (Lix I) e com Filtrado Ácido do Branqueamento (Lix II). ....	116
Figura 6A - Cargas de DQO, DBO e Cor nos Efluentes SEQ1 – COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 – COZ-(O/O)A(PO)DP e SEQ3 – LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP, das Polpas A e B. ....	116
Figura 7A - Cargas de AOX nos Efluentes SEQ1 – COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 – COZ-(O/O)A(PO)DP e SEQ3 – LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP, das Polpas A e B. ....	117

Figura 8A - Cargas de DQO, DBO e Cor nos Efluentes Tratados da Lixiviação Ácida dos Cavacos com Ácido Sulfúrico (Lix I) e com Filtrado Ácido do Branqueamento (Lix II) para as Madeiras A e B. . . . .	117
Figura 9A - Porcentagem de Remoção de DQO, DBO e Cor nos Efluentes Tratados da Lixiviação Ácida dos Cavacos com Ácido Sulfúrico (Lix I) e com Filtrado Ácido do Branqueamento (Lix II) para as Madeiras A e B. . . . .	118
Figura 10A - Cargas de DQO, DBO5 e Cor nos Efluentes Tratados SEQ1 – COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 – COZ-(O/O)A(PO)DP e SEQ3 – LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP, das Polpas A e B. . . . .	118
Figura 11A - Cargas de AOX nos Efluentes Tratados SEQ1 – COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 – COZ-(O/O)A(PO)DP e SEQ3 – LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP, das Polpas A e B. . . . .	119
Figura 12A - Porcentagem de Remoção de DQO, DBO e AOX nos Efluentes Tratados SEQ1 – COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 – COZ-(O/O)A(PO)DP e SEQ3 – LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP, das Polpas A e B. . . . .	119

Página

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Origem e Comportamento dos EEP's no Circuito kraft de Licor. . .	6
Tabela 2 - Valores Típicos das Características de Águas Residuárias de Fábricas de Celulose Branqueada. . . . .	18
Tabela 3 - Condições de Cozimento Aplicadas no Estudo. . . . .	26
Tabela 4 - Esquema de Lavagem da Polpa Marrom com Água Deionizada.	29
Tabela 5 - Condições Utilizadas na Pré-Deslignificação com Oxigênio. . . . .	30
Tabela 6 – Condições Gerais de Branqueamento. . . . .	31
Tabela 7 - Procedimentos Analíticos. . . . .	35
Tabela 8 - Procedimentos Utilizados nos Testes Físico-Mecânicos das Polpas. . . . .	36
Tabela 9 Avaliação das Características Tecnológicas das Polpas Produzidas e dos Efluentes Gerados. . . . .	39
Tabela 10 - Características das Amostras Madeiras antes do Cozimento. . .	41
Tabela 11 - Resultados do Cozimento Lo solids até Número kappa $17 \pm 0,5$ . . . . .	46
Tabela 12 - Concentrações de Metais nas Polpas Não-Branqueadas. . . . .	50
Tabela 13 - Resumo dos Resultados Obtidos com a Deslignificação com Oxigênio. . . . .	52

Página

Tabela 14 - Alvura final e CAT Utilizado nos Branqueamentos das Polpas pelas Seqüências. . . . .	56
Tabela 15 - Perfis de alvura (% ISO) das Polpas ao Longo do Branqueamento. . . . .	57
Tabela 16 - Perfis de Viscosidade das Polpas ao Longo do Branqueamento. . . . .	60
Tabela 17 - Reversão de Alvura. . . . .	61
Tabela 18 - Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida de Cavacos das Madeiras A e B, kg/tas. . . . .	62
Tabela 19 - Características dos Efluentes de Branqueamento das Polpas A e B, kg/tas. . . . .	65
Tabela 20 - Biodegradabilidade dos Efluentes do Branqueamento . . . . .	66
Tabela 21 – Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida após Tratamento Biológico das Madeiras A e B, kg/tas. . . . .	67
Tabela 22 - Eficiência do Tratamento de Efluentes da Lixiviação Ácida das Madeiras A e B. . . . .	68
Tabela 23 - Características dos Efluentes de Branqueamento após Tratamento Biológico das Polpas A e B, kg/tas. . . . .	70
Tabela 24 - Eficiência do Tratamento de Efluentes de Branqueamento das Polpas A e B, Reportada em Porcentagem de Remoção dos Parâmetros Avaliados. . . . .	70
Quadro 1A – Caracterização da Amostra de Madeira A, antes e após Lixiviação Ácida pelos Procedimentos LIX I e LIX II. . . . .	94
Quadro 2A – Caracterização da Amostra de Madeira B, antes e após Lixiviação Ácida pelos Procedimentos LIX I e LIX II. . . . .	95
Quadro 3A – Resultados do Cozimento Lo solids até Número kappa $17 \pm 0,5$ . . . . .	96
Quadro 4A – Concentrações de Metais nas Polpas Não-Branqueadas. . . . .	97
Quadro 5A – Resultados Obtidos na Deslignificação com Oxigênio. . . . .	98

Quadro 6A – Alvura (% ISO) das Polpas ao Longo do Branqueamento. . . .	99
Quadro 7A – Viscosidade (cP) das Polpas ao Longo do Branqueamento. . .	100
Quadro 8A - Reversão de Alvura. . . . .	101
Quadro 9A – Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida de Cavacos das Madeiras A e B, kg/tas. . . . .	101
Quadro 10A – Características dos Efluentes de Branqueamento das Polpas A e B, kg/tas. . . . .	102
Quadro 11A – Biodegradabilidade dos Efluentes Provenientes das Estratégias de Recirculação de Filtrados, para amostras A e B. . . . .	102
Quadro 12A – Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida da Polpa Provenientes da Madeiras A, após Tratamento Biológico. . . . .	103
Quadro 13A – Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida da Polpa Provenientes da Madeiras B, após Tratamento Biológico. . . . .	104
Quadro 14A – Características dos Efluentes SEQ1 da Amostra A, após Tratamento Biológico. . . . .	105
Quadro 15A – Características dos Efluentes SEQ2 da Amostra A, após Tratamento Biológico. . . . .	105
Quadro 16A – Características dos Efluentes SEQ3 da Amostra A, após Tratamento Biológico. . . . .	106
Quadro 17A – Características dos Efluentes SEQ1 da Amostra B, após Tratamento Biológico. . . . .	106
Quadro 18A – Características dos Efluentes SEQ2 da Amostra B, após Tratamento Biológico. . . . .	107
Quadro 19A – Características dos Efluentes SEQ3 da Amostra B, após Tratamento Biológico. . . . .	107
Quadro 20A – Resultados dos Testes Físico-Mecânicos das Polpas da Amostra A. . . . .	108
Quadro 21A – Resultados dos Testes Físico-Mecânicos das Polpas da Amostra B. . . . .	109



Quadro 22A – Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida de Cavacos das Madeiras A e B, kg/tas. ....	110
Quadro 23A – Características dos Efluentes de Branqueamento das Polpas A e B, kg/tas. ....	110
Quadro 24A – Características dos Efluentes da Lixiviação Ácida das Madeiras A e B, após tratamento biológico. ....	111
Quadro 25A – Características dos Efluentes SEQ1, SEQ2 e SEQ3 das Amostras A e B, após Tratamento Biológico. ....	111

Página

## RESUMO

DEL'ANTONIO, Nelson Rubens Nascimento, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2008. **Influência da Lixiviação Ácida de Cavacos no Desempenho Produtivo e Ambiental da Fabricação de Celulose de Eucalipto.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Co-orientadores: José Lívio Gomide e Cláudio Mudado Silva.

A lixiviação ácida dos cavacos é uma técnica promissora para reduzir a entrada de elementos minerais estranhos ao processo de fabricação de celulose Kraft. A técnica consiste do pré-tratamento dos cavacos com solução ácida em condições apropriadas de tempo e temperatura, previamente à polpação kraft. O objetivo desse estudo foi avaliar essa técnica para duas madeiras de eucalipto com características muito distintas, antes da polpação Kraft Lo-Solids. Foi determinado o efeito da lixiviação ácida no desempenho da deslignificação com oxigênio, na branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas e nas características e tratabilidades dos efluentes gerados. Os cavacos não lixiviados (referência), lixiviados com ácido sulfúrico (LIXI) e lixiviados com efluente do estágio A (LIXII), foram cozidos pelo processo Lo-Solids e as polpas obtidas foram pré-deslignificadas com oxigênio e branqueadas pelas seqüências ECF A/D(PO)DP e A(PO)DP. Foi observado que a lixiviação ácida reduz consideravelmente o conteúdo de metais dos cavacos. As polpas derivadas de cavacos lixiviados desempenharam melhor na deslignificação com oxigênio e no branqueamento ECF, em relação à polpa referência. Os efluentes do branqueamento das polpas provenientes de cavacos lixiviados apresentaram tratabilidades similares ao da polpa referência. O efluente tratado da seqüência A(PO)DP apresentou carga orgânica

ligeiramente superior e AOX inferior ao da seqüência A/D(PO)DP. A lixiviação ácida dos cavacos não acarretou alterações relevantes nas propriedades das polpas branqueadas.

## ABSTRACT

DEL'ANTONIO, Nelson Rubens Nascimento, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2008. **The Influence of Acid Leaching of Chips in the Productive and environmental performance of eucalyptus pulp manufacturing.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-advisors: José Lívio Gomide and Cláudio Mudado Silva.

The acid leaching of chips is a promising technology for reducing entry of non-process elements in Kraft pulp manufacturing. The technique consists of pre-treating chips with an acid solution, under appropriate conditions of time and temperature, prior to Kraft pulping. The purpose of this study was to evaluate this technique for two types of eucalyptus wood exhibiting very different characteristics, prior to Lo Solids Kraft pulping. The effect of acid leaching on the performance of oxygen delignification, bleaching, physical and mechanical properties of the bleached pulp and on the characteristics and treatability of the generated effluents, was determined. The chips which were not leached (reference), those leached with sulphuric acid (LIXI) and those leached with effluent from stage A (LIXII) were cooked by the Lo Solids process and the pulps obtained were pre-delignified with oxygen and bleached by the ECF A/D(PO)DP and the A(PO)DP sequences. It was observed that acid leaching considerably reduced the metals content in the chips. The pulp derived from leached chips performed better during oxygen delignification with and during ECF bleaching, when compared to the reference pulp. The effluents from the pulp bleaching derived from leached chips had treatabilities similar to that of the reference pulp. The treated effluent of the A(PO)DP sequence presented a

slightly higher organic load and a lower AOX when compared to the A/D(PO)DP sequence. The acid leaching of chips did not significantly affect the properties of the bleached pulps.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento das pressões ambientais e a nova concepção de uso da água têm incentivado medidas de reciclagem de águas no processo de fabricação de polpa, através do fechamento de circuito de águas das fábricas. No entanto, o fechamento de circuitos de águas tende a concentrar alguns elementos indesejáveis ao processo.

Esses elementos são, usualmente, designados pelo acrônimo NPE na língua inglesa (*non-process elements*) ou, simplesmente, elementos estranhos ao processo (EEP) no idioma Português. São elementos químicos prescindíveis às distintas etapas de fabricação de celulose, porém o acúmulo dos mesmos no processo ocasionam distúrbios que podem comprometer a continuidade operacional da unidade industrial. Os EEP podem ter impactos negativos tanto na química quanto na eficiência do processo, bem como nas propriedades do produto.

As fontes mais comuns de entrada dos EEP na fábrica são à água de processo, os reagentes químicos utilizados e a madeira. Entretanto, a principal fonte de entrada de EEP no processo é a madeira, sendo o conteúdo desses elementos dependente da espécie, do tipo de solo, da idade e também do conteúdo de cascas nos cavacos.

Os EEP podem trazer problemas de incrustações/corrosões no ciclo de recuperação do licor, no sistema de recirculação de efluentes do branqueamento e também podem afetar significativamente o consumo de reagentes de branqueamento, principalmente quando há o uso de peróxido de hidrogênio. Segundo Colodette e Dence (1988), o peróxido de hidrogênio é o reagente mais afetado pela ação dos metais, sendo a sua decomposição

induzida primariamente por metais de transição tais como ferro, manganês e cobre, especialmente em suas formas insolúveis.

Os metais de transição têm efeito bastante deletério no branqueamento com peróxido de hidrogênio, catalisando sua decomposição e causando desperdício do reagente, além da formação de radicais livres que degradam as fibras. Como o peróxido é também gerado no branqueamento com oxigênio, a presença de metais de transição também não é desejável durante esta etapa do processo. Não bastando os prejuízos durante o branqueamento, os metais de transição participam de um grande número de reações de oxidação química capazes de levar à formação de cor nas polpas. No ciclo de recuperação, o acúmulo de algumas dessas substâncias aumenta a carga inorgânica na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e nos evaporadores do licor preto.

Outro fato relevante resultante da concentração dos EEP é a possibilidade de aumento de depósitos em plantas de branqueamento, que podem ocorrer em vários locais, como telas de equipamentos de lavagem, tanques de filtrados, bicos de chuveiros, repolpadores, bombas, tubulações de massa e equipamentos de instrumentação.

Alguns estudos mostram que a lixiviação ácida pode remover os EEP's presentes na madeira (MOREIRA, 2006, LINDGREN et al.,2002; BRELID, 2002; KANGAS et al., 2002; LUNDQVIST et al.,2005a e 2005b), elevando a taxa de deslignificação (LUNDQVIST et al., 2005a; KANGAS et al., 2002), elevando a alvura da polpa não branqueada (LUNDQVIST et al., 2005a), sem afetar a qualidade do produto final. No entanto, a literatura carece de estudos que avaliem as características e as alternativas de tratamentos para os efluentes gerados durante a lixiviação ácida de cavacos.

Além disso, a técnica se torna uma alternativa promissora para o fechamento do circuito de águas, já que reduz o potencial de incrustações/corrosões na planta de fabricação de celulose.

O estudo também traz a proposição de uma seqüência de branqueamento ECF que permite a reutilização do efluente ácido do branqueamento de forma eficiente e barata para realização da lixiviação ácida de cavacos. Essa proposição contrasta com estudos apresentados

anteriormente na literatura que não trazem uma aplicação tecnológica compatível da lixiviação ácida de cavacos com as políticas atuais de redução do consumo de água nas fábricas de celulose.

No presente estudo, se utilizou a lixiviação ácida dos cavacos como alternativa tecnológica para possibilitar o fechamento parcial do circuito de águas em fábricas de celulose operando com a polpação Lo Solids, deslignificação com oxigênio e branqueamento ECF. O principal objetivo foi determinar o impacto da lixiviação no desempenho destas operações, avaliar a qualidade da polpa e dos efluentes gerados, bem como estudar a tratabilidade desses efluentes.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Elementos Estranhos ao Processo (EEP)

O estudo dos componentes inorgânicos da madeira passou a ter importância industrial nos últimos 10 anos, devido ao maior fechamento de circuitos de água nas fábricas de papel e celulose, que causou aumento em suas concentrações no processo. Devido a esse acúmulo, houve intensificação de reações indesejáveis, que acabaram interferindo nas propriedades e qualidades dos produtos finais, bem como, contribuíram para a elevação no número de paradas para limpeza e manutenção das fábricas.

Alguns desses elementos tais como N, P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, B e Fe são fisiologicamente importantes para as árvores. Mesmo em baixíssimas concentrações, alguns elementos podem causar danos quando a madeira é utilizada industrialmente. Eles são conhecidos como elementos estranhos ao processo (EEP).

Elementos estranhos ao processo são aqueles inúteis ao funcionamento do mesmo. Vários autores (JEMAA et al., 1999; ALÉN, 2000; ARPALAHTI et al., 2000; SILVA et al., 2002) afirmaram que a maior parte dos íons metálicos que circulam no processo de fabricação de celulose é originária da madeira, sendo o conteúdo desses metais variável, dependendo da origem da madeira.

De acordo com Gullichsen (2000), metais tais como sódio e cálcio, podem originar dos reagentes usados na fábrica. Os principais compostos ativos no cozimento kraft são o NaOH e o Na<sub>2</sub>S, que entram no processo com o licor branco. Este licor contém também pequenas quantidades de outros compostos de Ca e Na, alguns sais acumulados e outros elementos estranhos ao processo, que são inertes no cozimento.

Elementos nocivos, em particular silício e alumínio, podem ser liberados da cal na preparação do licor. Segundo Jemaa et al. (1999), a principal entrada de alumínio e sílica no sistema está associada à madeira, mas é também provocada por impurezas contidas nos compostos químicos de reposição utilizada no ciclo de recuperação, ressaltando-se que pequena parte advém da própria água de processo.

As principais origens dos EEP's, os potenciais problemas que eles causam e os seus principais pontos de remoção estão sumariados na Tabela 1 (Jemma et al., 1999). Outro ponto importante de purga de EEP's ocorre juntamente com a descarga de efluentes líquidos no ambiente.

Os elementos estranhos (Ca, K, Cl, Al, Si, P, Mg, N, F e V ) podem ser encontrados em licores usados no processo, em concentrações tais que causem efeitos negativos. Especialmente o Ca, mas também Mg e Mn podem provocar depósitos nos digestores contínuos (MARCOCCIA et al., 2000). Os EEP podem também causar problemas no ciclo de recuperação química, depósitos nos evaporadores, corrosão na caldeira de recuperação, aumento da emissão de NO<sub>x</sub> nas chaminés e problemas na preparação do licor branco (HOLMLUND; VAKKILAINEN, 2000; ARPALAHTI et al., 2000.).

Tabela 1 – Origem e comportamento dos EEP no circuito kraft de licor

<b>Elemento</b>	<b>Origem</b>	<b>Problemas Potenciais</b>	<b>Pontos de Remoção</b>
Na	Cavacos e químicos	Entupimento na caldeira de recuperação	Cinzas do precipitador eletrostático
K	Cavacos e químicos	Entupimento na caldeira de recuperação	Cinzas do precipitador eletrostático
Ca	Cavacos e cal	Formação de incrustações concorrendo com metais de transição quelados e influência na deslignificação com oxigênio	“Dregs” e celulose
Mn	Cavacos	Formação de incrustações e depósitos e redução de alvura	“Dregs”
Fe	Cavacos e cal	Formação de incrustações e depósitos, redução de alvura e obstrução na filtração da lama de cal	“Dregs” e “grits”
Al	Cavacos e cal	Formação de incrustações e depósitos e concorrência com metais de transição quelados	“Dregs” e lama de cal
Cu	Cavacos	Decomposição do oxigênio no processo de branqueamento	“Dregs”
Co	Cavacos	Decomposição do oxigênio no processo de branqueamento	“Dregs”
Cr	Produtos químicos	Provoca decomposições na geração de ClO <sub>2</sub> e afeta o branqueamento da celulose	“Dregs”
P	Cavacos	Redução do CaO disponível	Lama de cal
Si	Cavacos e cal	Formação de incrustações e depósitos e redução do CaO disponível	Pequena quantidade eliminada com “dregs” e “grits”
Mg	Cavacos e cal	Altera as propriedades de clarificação do “dregs”	Celulose, “dregs” e “grits”
Ba	Cavacos	Formação de incrustações e depósitos	“Dregs”
N	Cavacos	Emissão de NH <sub>3</sub> e NO <sub>2</sub>	Gases não condensáveis (GNC) dentro da caldeira de recuperação

Fonte: Jemma et al. (1999).

O magnésio e o cálcio têm efeito de proteção das fibras no branqueamento alcalino com reagentes à base de oxigênio (ALEN, 2000). Tanto a dessorção de íons metálicos da polpa e dos cavacos quanto à sorção desses íons nas fibras da polpa têm recebido especial interesse devido à crescente demanda para processos com circuitos fechados de água. Em alguns estágios do processo onde o pH é baixo, os íons metálicos podem se liberar das fibras e precipitar em estágios seguintes do processo em que o pH é maior. A formação de incrustações e depósitos está entre os maiores problemas a serem solucionados quando se trata de fechamento de circuitos de águas (KARHU et al., 2002).

## **2.2. Processo de polpação Lo Solids**

A polpação Lo Solids tem como princípio básico a utilização de múltiplas extrações do licor residual, sendo a reposição feita após cada extração com licor branco pré-aquecido e licor de lavagem. Essa combinação de fluxos de reposição (licor branco + licor de lavagem) propicia baixas concentrações de sólidos dissolvidos, podendo haver aumento da relação licor/madeira, o que ajuda a diluir os subprodutos formados durante o cozimento decrescendo, assim, as concentrações desses produtos nos estágios de deslignificação principal e residual (MARCOCCIA et al., 1996).

De acordo com Marcoccia et al. (1996b), o objetivo primário do processo de polpação Lo Solids é minimizar a quantidade e a concentração dos sólidos dissolvidos da madeira nos estágios principal e final de deslignificação. Além disso, outras técnicas são aplicadas, como distribuição uniforme de temperatura e dos reagentes de cozimento, perfil de álcali constante ao longo do vaso de cozimento, concentração mínima de lignina dissolvida no final do cozimento, o mínimo de picos de temperatura de cozimento e manutenção de concentração suficiente de álcali na fase principal e residual de deslignificação.

A conversão de um processo Kraft convencional para Lo Solids proporcionou um decréscimo de 10-30% na concentração dos sólidos orgânicos na etapa principal e residual de deslignificação (MARCOCCIA et al.,

2000). Esse decréscimo na concentração de sólidos resultou em aumento de 5-10% no índice de tração da polpa, em decréscimo de 1-3% do consumo de álcali e em aumento na branqueabilidade da polpa, mantendo todas as outras condições constantes.

Uma diminuição de 10-30% na concentração de sólidos dissolvidos em fábricas que foram convertidas para o processo de polpação Lo Solids, resultou em uma diminuição de 5-10% na carga de licor branco, em decréscimo de 2-5 °C na temperatura de cozimento e em queda de 5-10% no kappa. Comparando com outros processos modificados, no processo Lo Solids há um ganho de 1-3% na branqueabilidade da polpa (MARCOCCIA et al., 2000).

Marcoccia et al. (1998) destacam um aumento de 2-5% no rendimento em três diferentes instalações utilizando madeira de folhosas que converteram seus processos Kraft convencional para Lo Solids.

Estudos realizados por Stromberg (2002) em 14 digestores que modificaram sua tecnologia para Lo Solids demonstraram diversas vantagens comparado aos processos anteriores. Um aumento de rendimento medido pelo decréscimo do consumo de madeira foi de 1-4%. A resistência da polpa e o desempenho de máquinas de papel também melhoraram.

## **2.3. Metais no Branqueamento**

### **2.3.1. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio**

O peróxido de hidrogênio é o reagente de branqueamento mais importante na produção de polpa TCF (Totally Chlorine Free), sendo também usado no branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free). Ele é muito sensível à decomposição catalisada por metais (KUJALA et al., 2004). Colodette e Dence (1988) relataram que o peróxido de hidrogênio é o reagente mais afetado pela ação dos metais, sendo a sua decomposição induzida primariamente por metais de transição, como formas insolúveis do ferro, manganês e, em menor extensão, cobre.

O Mn, que está presente naturalmente na madeira, decompõe o peróxido de hidrogênio rapidamente em condições alcalinas. Por outro lado, o

cobre e o ferro, apesar de, às vezes, também causarem problemas, encontram-se normalmente em formas fortemente ligadas às fibras, sendo cataliticamente menos ativos que o manganês (COLODETTE; DENCE, 1989).

As reações de decomposição catalisadas pelos metais de transição consomem peróxido de hidrogênio, uma vez que levam à perda do íon perhidroxila  $\text{HOO}^-$  (LINDHOLM, 2000). Além disso, como a decomposição catalítica gera radicais hidroxilas, que causam danos aos polissacarídeos (ALÉN, 2000), a concentração dos íons metálicos nas polpas tem que ser reduzida pelo uso de tratamentos ácidos ou de quelação, antes do estágio de branqueamento com peróxido.

Como citado, os metais de transição ligados à polpa são a principal causa da decomposição do peróxido durante o branqueamento de pastas mecânicas, quimiomecânicas e químicas. Entretanto, ainda não se sabe ao certo se todos os metais da polpa catalisam a decomposição do peróxido. Sabe-se que os metais removidos da polpa por tratamentos de quelação certamente exercem papel importante na decomposição do peróxido. Porém, ainda é necessário esclarecer o efeito de uma grande fração de metais não-queláveis ligados à polpa (COLODETTE, 1990a).

### **2.3.2. Efeito do Magnésio**

O efeito prejudicial aos carboidratos causado por metais de transição pode ser reduzido pela remoção parcial dos mesmos por pré-tratamentos da polpa com ácido ou quelante ou pela adição de compostos que protegem os carboidratos durante o branqueamento. Robert et al., citados por Gullichsen (2000), descobriram que o íon magnésio é um desses protetores e, economicamente, o melhor dos que haviam sido testados. Ele é adicionado ao processo como sulfato de magnésio em pequenas quantidades (0,05%-0,1% como Mg na polpa). Acredita-se que o magnésio precipita como hidróxido, que absorve outros íons metálicos ou forma complexos com eles, tornando-os indisponíveis para catalisar a decomposição do peróxido. A efetividade da adição de magnésio é comprovada por uma maior viscosidade intrínseca nas polpas em que houve adição de  $\text{MgSO}_4$  durante a pré-deslignificação com

oxigênio, sobretudo quando se aumenta a taxa de deslignificação (GULLICHSEN, 2000).

### **2.3.3. Deslignificação com Oxigênio**

A deslignificação com oxigênio é considerada uma extensão do processo de polpação. No contexto do branqueamento pode ser compreendida como um processo de pré-branqueamento, pois é um estágio que tem ação mais deslignificante do que alvejante.

O oxigênio reage com a polpa promovendo a deslignificação e, também, ocasionando a formação de radicais livres e formação do peróxido de hidrogênio. Os radicais livres degradam os carboidratos, promovendo a redução no seu grau de polimerização. A formação de peróxido é desejável, uma vez que este promove o alvejamento da polpa (LACHENAL, 1996).

Como o peróxido é intermediário no branqueamento com oxigênio, o gerenciamento de metais de transição é muito importante para a seletividade dessa etapa. Como mencionado, a decomposição do peróxido catalisada por metais forma radicais hidroxila que podem atacar os polissacarídeos, trazendo resultados prejudiciais (GULLICHSEN, 2000).

As reações que degradam os polissacarídeos podem ser divididas em duas categorias: (1) a clivagem das ligações glicosídicas em algum ponto ao longo da cadeia e (2) a reação de descascamento, através da qual os grupos terminais redutores são removidos sucessivamente. Ainda que ambas possam ocorrer durante a deslignificação com oxigênio, a primeira é a mais significativa e promovida por traços de metais de transição. Devido à clivagem das ligações glicosídicas, esses ataques levam a uma diminuição na viscosidade da polpa e, conseqüentemente, a uma redução nas propriedades de resistência da polpa (ALÉN, 2000).

Uma alternativa para minimizar a ação desses metais seria a lavagem ácida da polpa antes do estágio com oxigênio ou, ainda, a adição de compostos protetores ou aditivos para inibir a degradação dos carboidratos (McDONOUGH, 1996).

Uma nova alternativa que vem sendo estudada por vários autores (Lindgren et al. (2002), Brelid (2002), Kangas et al. (2002), Lundqvist et al. (2005a) e Lundqvist et al. (2005b)) para remover esses metais que são causadores de prejuízos durante a etapa de deslignificação com oxigênio é a lixiviação ácida dos cavacos, que remove os metais dos cavacos antes que entrem no processo.

#### **2.4. Influência dos Metais na Reversão de Alvura**

Os metais de transição participam de um grande número de reações de oxidação química e bioquímica. Mesmo presentes apenas em pequenas concentrações, certos íons metálicos são capazes de iniciar e suportar reações de oxi-redução de grande importância para os processos de branqueamento e formação de cor das polpas.

Em estudos de polpas mecânicas impregnadas com diferentes íons metálicos, determinou-se que, com respeito a seus efeitos na cor e na estabilidade de cor, os íons metálicos podiam ser divididos em dois grupos: um grupo inofensivo ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) e um grupo nocivo ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e, em menor extensão,  $\text{Cu}^{2+}$ ). Isso não significa que os íons metálicos no primeiro grupo são de qualquer forma inofensivos durante o branqueamento com peróxido (FORSSKÅHL, 2000).

Segundo Beaudry (1994), os sais de ferro, que podem se manifestar de duas formas, férrico (III) e ferroso (II), são responsáveis por restringir o ganho de alvura e aumentar a reversão desta. Afirmou, ainda, que o íon férrico (III) pode ser reduzido a ferroso (II) e, mais tarde, ser oxidado pelo oxigênio atmosférico quando a polpa úmida ou o papel são expostos ao ar.

Gupta (1970) também reportou a influência dos íons de ferro na alvura e reversão de alvura de polpas marrom e branqueada. Além disso, mostrou que o alumínio apresenta efeito similar ao ferro, mas em menor intensidade, e que as concentrações de cobre, zinco, níquel, cromo e sódio, presentes na madeira, não têm efeitos significativos nas propriedades de alvura.



## 2.5. Influência dos Metais no Ciclo de Recuperação

O licor negro contém vários cátions e ânions inorgânicos, oriundos da madeira, dos equipamentos, da água de processo e dos insumos usados no processamento da madeira. O acúmulo dessas substâncias químicas inativas aumenta a carga na caldeira de recuperação e pode causar incrustações no digestor e, especialmente, na subsequente evaporação do licor negro. A esse respeito, silicatos e sais de cálcio são os componentes mais nocivos. Além disso, o acúmulo de cloretos pode causar corrosão. O nível de entupimentos e corrosão na caldeira de recuperação é influenciado pelo conteúdo de cloreto e potássio nos sólidos de entrada (ALEN, 2000).

Os teores de cloreto e potássio influenciam a temperatura de fusão das cinzas carregadas pelos gases de combustão da caldeira de recuperação. Quanto maiores os teores desses componentes, menores as temperaturas em que as cinzas se tornam aderentes às superfícies dos tubos. Em consequência, há redução da troca térmica e, dependendo da magnitude do “carry-over”, pode ocorrer o entupimento da caldeira, ou seja, o fechamento completo dos espaços por onde os gases de combustão passam. Nesse caso, é necessária a parada da caldeira para limpeza.

Conforme Jemma et al. (2000), em fábricas de circuito fechado ECF, a acumulação de K e Cl no ciclo de recuperação são as principais preocupações. Em se tratando do circuito fechado com branqueamento TCF, a acumulação de Cl é menos preocupante, já que a entrada desse mineral é relativamente mais baixa, se comparada com o branqueamento ECF. Esses autores relataram ainda, que, durante a operação de circuito fechado, os efluentes do branqueamento são enviados de volta para a recuperação do licor. Uma classe dos EEP (elementos estranhos ao processo), podendo-se incluir Cl, K, Si e Al, é altamente solúvel no licor e tem a tendência de se acumular no circuito de licor kraft. Quando Cl e K se apresentam em altas concentrações, há necessidade de removê-los, pois representam riscos de paradas no setor de recuperação química. A segunda classe, constituída por Ca, Mg, P, Mn, Fe e Ba, dentre outros, é menos solúvel em licores alcalinos e a tendência é de se acumular na lama de cal e nos estágios de branqueamento com pH baixo,

onde metais como Ca e Ba se depositam na forma de oxalato de cálcio, carbonato de cálcio e sulfato de bário.

O conteúdo de cálcio dissolvido no licor preto é muito maior que o desejável. O cálcio deveria precipitar imediatamente no licor, devido ao seu alto teor de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Entretanto, a matéria orgânica presente no licor preto permite que quantidades bem maiores de cálcio fiquem dissolvidas. O cálcio é liberado quando a matéria orgânica é degradada em altas temperaturas e, então, precipita como  $\text{CaCO}_3$ . O  $\text{CaCO}_3$  é muito insolúvel e forma depósitos nas superfícies de transferência de calor dos evaporadores.

Uma possibilidade para se reduzir essas incrustações causadas por carbonato de cálcio seria manter a temperatura nos evaporadores menor que aquela que causa degradação da matéria orgânica, através de um abaixamento da pressão do vapor de entrada.

Huhtinen e Hotta (2000) também mencionaram que podem acontecer incrustações de Al-Si, mas estas são menos freqüentes. O controle poderia ser feito limitando-se o conteúdo de Al no licor preto, através de:

- ✓ Diminuição do teor de casca e sujeira nos cavacos.
- ✓ Diminuição de Al - Si na água e no “make-up” de cal.
- ✓ Evitando água branca na lavagem da polpa marrom.
- ✓ Aumentando a remoção de Al - Si no “dregs” e “grits”.

### **2.5.1. Influência dos Metais na Caustificação**

Os principais EEP no circuito da cal são magnésio, alumínio, silício, fósforo, ferro, manganês e enxofre (ARPALAHTI, 2000).

O magnésio no licor verde é originado da madeira e dos reagentes químicos de branqueamento e se parece muito com a cal em suas reações químicas. Carbonato de magnésio pode ser calcinado a  $\text{MgO}$ . O  $\text{MgO}$ , pode ser “apagado” por água, exatamente como a cal, mas não gera o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por essa razão, o magnésio permanece na lama de cal como hidróxido de magnésio. O magnésio na lama de cal assemelha-se a cal livre e ambos ocorrem na forma Hexagonal, o que gera os mesmos problemas de

desaguamento causados pelo silicato de cálcio (ARPALAHTI, 2000).

O alumínio é relativamente solúvel nos licores verde e branco, na forma de aluminato de sódio. Pode, entretanto, precipitar com o magnésio na forma de hidrotalcita ou, com o silício, na forma de aluminossilicatos. Isso explica porque o alumínio ocorre no “dregs” do licor verde e algumas vezes, no circuito da cal (ARPALAHTI, 2000).

A melhor maneira de manter a qualidade da cal, que depende muito da quantidade de impurezas que entram no circuito através do licor verde, é limitar a entrada de impurezas. É, então, essencial ter-se uma clarificação bem-sucedida do licor verde, em que os “dregs” são removidos com grande eficiência. Alguns elementos estranhos ao processo que estão dissolvidos no licor verde precipitam com a adição de lama de cal. A única técnica de remoção desses elementos é fazer a reposição da cal recalcinada com uma de melhor qualidade (ARPALAHTI, 2000).

## **2.6. A Lixiviação Ácida de Cavacos**

Segundo MOREIRA (2006), a lixiviação ácida reduziu consideravelmente o conteúdo de metais dos cavacos de eucalipto. Verificou-se que, ao contrário da temperatura, as variáveis tempo e pH têm grande influência na taxa de remoção desses metais, e que o tratamento ácido não acarretou prejuízos ao rendimento do cozimento kraft convencional. A polpa derivada de cavacos lixiviados apresentou melhor desempenho durante o estágio de pré-deslignificação com oxigênio, e seu comportamento durante o branqueamento foi melhor que a polpa proveniente de cavacos normais. Houve grande economia de reagentes no último estágio de branqueamento, efetuado pelas seqüências AZDP e AZ/EDP, e não se observaram diferenças marcantes nas propriedades físico-mecânicas das polpas derivadas de cavacos lixiviados e de cavacos normais.

Tem sido estimado que a aplicação da lixiviação ácida dos cavacos em uma fábrica típica de polpa kraft branqueada pode aumentar a produção e diminuir a demanda de vapor e de reagentes químicos necessários ao processo. Além disso, as possibilidades para um futuro fechamento de circuitos

na planta de branqueamento pode levar a uma diminuição nos custos do tratamento de efluentes (AXEGARD, 2003).

Kangas et al. (2002), estudando o efeito de metais de transição (Co, Cu, Fe, Mn, Ni) no cozimento kraft convencional, observaram que a lavagem ácida ou a quelação de cavacos antes do cozimento diminui o conteúdo de metais da polpa consideravelmente. Foi feito um cozimento de referência usando-se cavacos sem pré-tratamento, e os resultados foram comparados com os dos cozimentos dos cavacos após quelação, após a lavagem ácida e após a adição de metais. A adição de metais aos cavacos já tratados teve o objetivo de obter materiais com diferentes teores de metais. A remoção desses metais solúveis em ácido antes do cozimento levou também a uma diminuição do número kappa em aproximadamente 10% e gerou polpas com melhores propriedades de resistência.

Lundqvist et al. (2005b) investigaram a possibilidade de se reduzir a entrada de elementos estranhos ao processo junto com os cavacos de madeira. Para isso, foram realizados estudos em laboratório da lixiviação ácida de cavacos de dois tipos de madeira de fibra curta, bétula e eucalipto. A lixiviação deu-se em condições de aproximadamente 80° C, pH 2,0, diferentes tempos de retenção e relação licor/madeira de 6/1. Além dos efeitos da lixiviação dos cavacos na remoção de metais, foi investigado também seu efeito no cozimento dos mesmos. Concluíram que a remoção de Ca é mais difícil no eucalipto, quando comparada com a remoção nos cavacos de bétula; já K, Mg e Mn tiveram a mesma taxa de remoção, e a remoção de cloreto foi substancial durante a lixiviação dos cavacos de eucalipto. No caso da polpação de bétula, a lixiviação melhorou a taxa de deslignificação e a seletividade do cozimento, mas não foram observados efeitos positivos na polpação de eucalipto. A alvura da polpa marrom de eucalipto foi bem melhorada, mas não tanto quanto de bétula, que alcançou aumento significativo na alvura da polpa marrom.

Lindgren et al. (2002) também confirmaram que a remoção de metais antes do cozimento é vantajosa e que o conteúdo de metais nos cavacos pode ser reduzido substancialmente através de lixiviação ácida. Além disso, o baixo

teor de EEP pode ser favorável à minimização do efluente da planta de branqueamento, favorecendo a nova tendência de fechamento de circuitos.

Esses autores chamaram a atenção para a importância do pH durante a lixiviação ácida. O pH baixo promove a remoção de cátions metálicos indesejáveis; à medida que o pH é abaixado, a maior parte dos grupos carboxila dos componentes da madeira se torna protonada, o que leva à liberação dos íons metálicos.

Há sempre o risco de se promover uma hidrólise ácida dos carboidratos quando a madeira é tratada em condições ácidas. Uma hidrólise ácida extensiva antes do cozimento poderia levar a um decréscimo no rendimento e a propriedades de resistência inferiores. Entretanto, alguns autores (Brelid et al, 1998, Brelid, 2002 e Gellerstedt e Al-Dajani, 1998, citados por Lindgren et al (2002)) mostraram, em seus estudos, que o pré-tratamento para remoção de EEP com ácido sulfúrico diluído pode ser executado sem nenhum efeito notável no rendimento e viscosidade da polpa.

Brelid (2002) estudou a influência do pH e da temperatura sobre a degradação dos carboidratos durante a lixiviação ácida de cavacos de *pinus*. Ele mencionou a importância da escolha das condições ao efetuar a lixiviação, uma vez que a degradação dos carboidratos se torna muito extensiva se a temperatura é muito alta (120° C). Entretanto, os resultados mostraram que a lixiviação de cavacos pode ser realizada a 100° C sem nenhuma diminuição do rendimento e da viscosidade da polpa. A 100° C, apenas pequenas quantidades de carboidratos foram encontradas no licor de lixiviação.

De acordo com Axergard (2003), frações significantes dos elementos estranhos ao processo, como Cl, K, P, N, Mn, Ba e Ca, podem ser removidas da madeira, antes do cozimento, através da lixiviação ácida dos cavacos, com uma solução ácida a 80-100° C. Afirmou que o potencial para implementação desta técnica é grande.

Lundqvist et al. (2005a) mostraram o sucesso da aplicação industrial da lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento Kraft em uma série de testes na fábrica Södra Cell Mörrum, localizada no sul da Suécia. A lixiviação dos cavacos foi feita em um dos digestores descontínuos, substituindo-se o estágio inicial do licor preto frio por um estágio de lixiviação ácida. A lixiviação reduziu

significativamente a entrada da maioria dos EEP na fábrica. Apesar de a redução da entrada de Ca ter sido de aproximadamente 50%, os autores relataram que os efeitos nas concentrações dos licores pretos não foram os mesmos, mas ressaltaram que apenas um, dos 10 digestores, foi usado para a lixiviação ácida, de forma que a maior parte do licor não foi afetada. Também não foi possível observar nenhum efeito na concentração de K no licor preto fraco, P e Al nos licores verde e branco e Ca nos efluentes do branqueamento.

A lixiviação ácida gerou polpas com alvura bem maior, mas não houve indicação de melhorias com respeito à resposta ao branqueamento, nem diferenças relativas à estabilidade de alvura ou viscosidade das polpas. Entretanto, aqueles autores salientaram que o principal incentivo para a implantação da lixiviação ácida de cavacos é a redução da entrada de EEP, assim possibilitando o aumento da recirculação dos filtrados e a diminuição da carga de efluentes, sem aumentar os riscos de incrustações. Lundqvist et al.(2005a) destacaram a necessidade de mais estudos de otimização do processo de lixiviação com relação a, por exemplo, diferentes licores de processo que poderiam ser utilizados para promover a lixiviação.

## **2.7. Consumo de água, geração e características típicas dos efluentes em fábricas de celulose**

A indústria de celulose e papel é grande consumidora de recursos hídricos, uma fábrica integrada consome em média cerca de 60 m<sup>3</sup> de água fresca por tonelada de papel produzida. Em 1959, uma indústria kraft de celulose utilizava um volume superior a 240 m<sup>3</sup> de água para produzir uma tonelada de polpa, enquanto que em 1992 este o consumo específico estava em torno de 36 m<sup>3</sup> para as indústrias mais modernas (SPRINGER, 1993).

Dentre as etapas de produção de polpa celulósica, o branqueamento destaca-se tanto pelo consumo quanto pela geração de efluentes líquidos. De acordo com Springer 2000, os efluentes de branqueamento representam cerca de 65 a 80% do efluente total de uma fábrica de celulose. Os valores típicos de vazões de águas residuárias do setor de branqueamento oscilam entre 20 e 40

m<sup>3</sup> por tonelada de polpa, e em fábricas que apresentam fechamento parcial de circuitos esta vazão pode ser reduzida a valores entre 5 a 10 m<sup>3</sup> (IPPC 2000).

As características das águas residuárias geradas de vários processos da indústria de celulose e papel dependem do tipo de processo, tipo da madeira, das tecnologias aplicadas, das práticas gerenciais e do nível de recirculação interna de efluentes (POKHREL, 2004). Na Tabela 2, estão apresentadas valores típicos das características das águas residuárias de fábricas de celulose para polpas branqueadas.

Tabela 2 – Valores típicos das características de águas residuárias de fábricas de celulose branqueada

	<b>Vazão, m<sup>3</sup>/t<sub>sa</sub></b>	<b>DQO, Kg/t<sub>sa</sub></b>	<b>DBO, Kg/t<sub>sa</sub></b>	<b>AOX, Kg/t<sub>sa</sub></b>	<b>SST, Kg/t<sub>sa</sub></b>
Polpa Branqueada	20 a 50	8 a 23	0,3 a 1,5	0 a 2,0	0,6 a 1,5

DQO = Demanda química de oxigênio / DBO = Demanda bioquímica de oxigênio / AOX = Halogénos orgânicos adsorvíveis / Sólidos Suspensos Totais

Fonte: IPPC 2000

## 2.8. Tratamento Biológico

No tratamento biológico, a matéria orgânica serve como fonte de energia e carbono para os microrganismos. Sob condições aeróbias, a biodegradação idealmente resulta na mineralização total da matéria orgânica com produção de dióxido de carbono, água, amônia e novas células. No entanto, a biodegradação forma uma variedade de compostos estáveis e instáveis.

O mecanismo de utilização de substrato pelos microrganismos pode ser geralmente descrito por três processos complexos: contato das células com o substrato, transporte de moléculas para o interior das células e metabolismo completo ou intermediário do substrato. Moléculas grandes têm que ser quebradas ou transformadas externamente por enzimas extracelulares ou por enzimas conjugadas às paredes celulares (NOLASCO, 1997).

As reações químicas que ocorrem simultaneamente na célula são o catabolismo, reações de produção de energia, nas quais ocorre a degradação do substrato e o anabolismo, reações que conduzem à formação de material celular (crescimento) com o auxílio da energia liberada na desassimilação.

Em ambas as categorias, as transformações químicas ocorrem numa seqüência de diversas e intrincadas reações intermediárias, cada qual catalisada por um tipo específico de enzima. As reações aeróbias para a estabilização da matéria orgânica carbonácea ocorrem em três etapas simultaneamente:

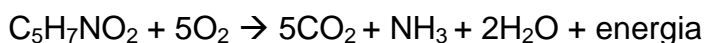
Etapa inicial: Oxidação (produção de energia)



Etapa assimilatória: Síntese (produção de novas células)



Etapa endógena: Auto-oxidação



A compreensão da microbiologia do tratamento de efluentes é, portanto, essencial para a otimização do projeto e operação dos sistemas de tratamento biológico. Os principais organismos envolvidos no tratamento são bactérias, protozoários, fungos, algas e protozoários. As bactérias são as mais importantes na estabilização da matéria orgânica. Elas constituem-se no grupo de maior presença e importância nos sistemas de tratamento biológico. Considerando-se que a principal função de um sistema de tratamento é a remoção da DBO, as bactérias heterotróficas são os principais agentes deste mecanismo.

As principais atuações dos protozoários no tratamento dos efluentes são consumo de matéria orgânica, consumo de bactérias livres e formação de



flocos. A eficiência nos processos de tratamento biológico é dependente da temperatura. Esta variável não só influencia nas atividades metabólicas dos microrganismos, como também causa efeitos nas taxas de transferências de gases e altera as características dos sólidos biológicos (METCALF e EDDY, 2003).

O pH também é um fator importante no crescimento bacteriano. A maior parte das bactérias não sobrevive em valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0, sendo que o pH ótimo se situa em torno da neutralidade (6,5 a 7,5) (METCALF e EDDY, 2003).

Alguns compostos tóxicos, tais como, fenóis, organoclorados, cianetos, sulfetos e metais pesados, acima de certa concentração podem inibir o crescimento bacteriano. Na maioria dos casos, uma população de bactérias pode ser adaptada na presença de um composto tóxico e aprender a tolerá-lo a concentrações mais altas, sem inibição (SPRINGER, 1993).

Os macronutrientes nitrogênio e fósforo são essenciais para se obter sucesso num sistema de tratamento biológico, outros macronutrientes necessários são; carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre. Os micronutrientes essenciais no processo incluem o ferro, manganês, cobre, cobalto, magnésio, potássio e cálcio. Em geral, os efluentes de indústria de celulose contêm quantidades suficientes desses micronutrientes, porém, requerem a adição de certas quantidades de nitrogênio e fósforo, que obedece a relação  $DBO_5:N:P$  igual a 100:5:1, dependendo das condições da planta de tratamento.

O fósforo atua como função vital na transferência de energia no interior células vivas, enquanto que a principal função do nitrogênio é como constituinte das proteínas. O sistema de tratamento biológico ou secundário tem como finalidade primordial a remoção da matéria orgânica dissolvida biodegradável conferida em termos de  $DBO_5$ . Na indústria de celulose kraft, a remoção da toxicidade e dos compostos organoclorados é também observada nos processos biológicos, enquanto que a remoção de cor é pouco significativa nestes sistemas.

A remoção de AOX é obtida por adsorção do lodo, hidrólise de moléculas grandes, biodegradação microbiana e oxidação por ar. A volatilização e oxidação por ar são consideradas independentes do contato

celular. A maioria do AOX presente no efluente bruto é rapidamente absorvida após entrar em contato com o lodo. O restante do AOX é então, gradualmente removido do efluente bruto por oxidação por ar e por biodegradação. Supõe-se que na planta de tratamento uma parte do AOX absorvido é oxidado pelos microorganismos, e o restante é removido junto ao excesso de lodo, representando o AOX removido por absorção (NOLASCO, 1997).

### **2.8.1 Processo de Lodos Ativados**

A tecnologia dos lodos ativados é um processo biológico no qual a água residuária afluenta e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados em reatores biológicos, sendo o lodo biológico separado do efluente tratado por sedimentação em decantadores secundários (PESSOA, 2005). Estes sólidos são parcialmente reciclados para o tanque de aeração, aumentando a concentração de biomassa no mesmo, o que é responsável pela elevada eficiência do mesmo ou é retirado para tratamento específico, por exemplo, adensamento, estabilização e desidratação do lodo, ou destino final, enquanto que o efluente já tratado passa pelo vertedor no qual ocorreu a separação. O nível do retorno da biomassa depende da eficiência no reator que se deseja e outras considerações relacionadas com o crescimento cinético (METCALF e EDDY, 2003). O ambiente aeróbio é conseguido pelo uso de difusores ou por aeração mecânica, que também serve para manter o sistema em completo regime de mistura. No reator, ocorrem as reações de remoção da matéria orgânica e, em determinadas condições, da matéria nitrogenada.

A biomassa consegue ser facilmente separada no decantador secundário devido à sua propriedade de flocular, pois as bactérias possuem uma matriz gelatinosa, o que permite a aglutinação das bactérias e outros microorganismos, como os protozoários. O floco possui maiores dimensões, o que facilita a sedimentação (VON SPERLING, 1997).

O sistema de lodos ativados atinge uma alta eficiência de remoção de matéria orgânica, verificada através das análises de demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ) e demanda química de oxigênio (DQO).

## 2.8.2 Reator Batelada Seqüencial (RBS)

Os processos que envolvem lodo ativado em batelada, mais conhecido como RBS (reator em batelada seqüencial), têm sido propostos como alternativa aos processos contínuos convencionais.

No reator batelada seqüencial (RBS), a biomassa encontra-se em suspensão, tal como ocorre no processo de lodos ativados, no entanto todas as etapas do processo ocorrem em um único tanque, quais sejam, decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária, onde reação e separação tomam lugar em diferentes momentos. Isto é conseguido através de ciclos de operação com durações definidas. Desse modo, o RBS pode ser encarado como um processo periódico, isto é, as condições do meio variam com o tempo (CYBIS, 1995).

O sistema RBS possui cinco operações básicas, de acordo com sua função primária, são elas: enchimento ou alimentação (entrada de efluente bruto ou decantado no reator), reação (aeração/mistura da massa líquida contida no reator), clarificação ou sedimentação (sedimentação e separação dos sólidos em suspensão do efluente tratado), retirada do efluente ou descarga (retirada do efluente tratado do reator) e repouso (ajuste de ciclo e remoção do lodo excedente).

Durante a alimentação, o efluente é adicionado à biomassa, isto é, aos microorganismos responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica. Nesta fase, a alimentação do processo pode ser estática, misturada ou aerada, dependendo dos objetivos do tratamento.

O enchimento sem agitação/aeração resulta num consumo mínimo de energia e a elevadas concentrações do substrato no final desta fase. Se houver agitação durante esta fase, a concentração de substrato, a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de nitritos variam durante o período de enchimento, podendo ocorrer desnitrificação.

Se a alimentação for aerada, tem-se início as reações aeróbias e, conseqüentemente, haverá redução no tempo do ciclo, podendo obter-se, ao final da operação, concentrações mais baixas de substrato, o que pode ser de interesse, caso os constituintes biodegradáveis que existam no efluente sejam tóxicos a altas concentrações.

O tempo de retenção hidráulica pode variar de 12 a 24 horas, dependendo das características do efluente e dos objetivos a que se destina o tratamento. O volume total de um RBS inclui o volume ocupado pela biomassa sedimentada e o volume ocupado pelo efluente a ser tratado, ou seja, o volume obtido ao final da alimentação. Segundo METCALF & EDDY (2003), um volume adequado de biomassa, nos tratamentos que envolvam lodos ativados, corresponde a 20% do volume total do reator.

As reações, que se iniciaram durante a fase de enchimento, são completadas durante a fase de reação. Durante esta fase, a biomassa pode ser misturada e/ou aerada, de acordo com os objetivos operacionais.

Nesta fase, os sólidos são sedimentados em condições quase perfeitas, devido à existência de fluxo na entrada do reator. O tempo de operação típico para esta fase é na faixa de 0,5 a 1,5 horas.

O efluente clarificado/tratado é removido. Feito isso, a biomassa permanece no reator em repouso até que se inicie o próximo ciclo. Esta fase se faz mais necessária quando se utiliza sistemas de tanques múltiplos, podendo também ser utilizada para uma possível adição de lodo, perdido durante a descarga, ou para retirada do excesso de lodo.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 - Material**

Na realização deste estudo foram utilizadas duas amostras de madeira de *Eucalyptus spp.* As duas madeiras foram selecionadas, propositalmente, com qualidades diferentes para produção de celulose. Uma amostra (A) foi formada por um “mix” de madeiras, situação bastante comum nas fábricas nacionais de celulose, e a outra (B) por madeira derivada de um clone de alta qualidade tecnológica, com alto rendimento de polpação. As amostras foram recebidas na forma de toras que foram transformadas em cavacos num picador piloto instalado no Laboratório de Celulose e Papel da UFV.

#### **3.2. Métodos**

A Figura 1 apresenta o delineamento experimental empregado no estudo.

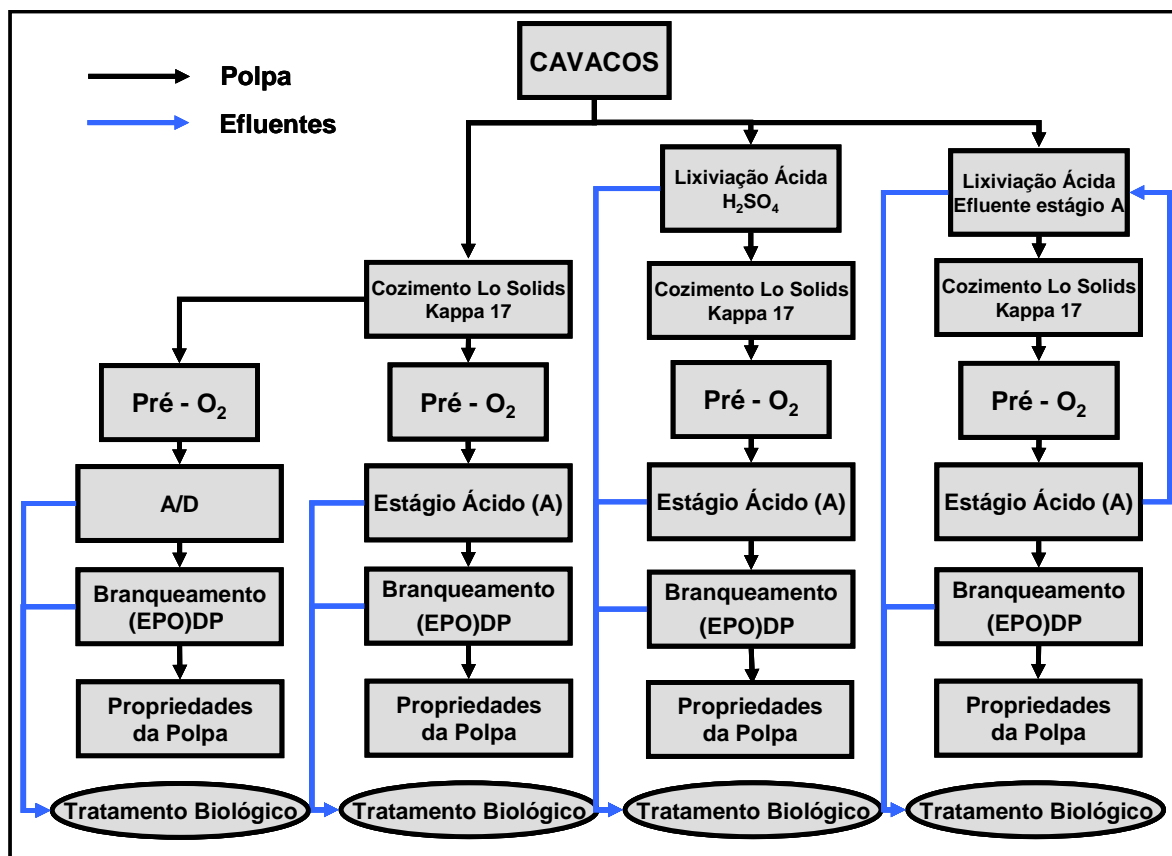


Figura 1 – Delineamento experimental aplicado às madeiras A e B.

Nos dois tipos de madeiras, parte dos cavacos foi lixiviada com ácido sulfúrico e parte foi lixiviada com efluente do estágio ácido do branqueamento. Posteriormente, os cavacos foram cozidos com licor branco preparado em laboratório com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio de purezas *pro análise* para garantir, assim, a não contaminação por metais presentes nos reagentes de cozimento.

### 3.2.1. Condições da Lixiviação Ácida de Cavacos

A lixiviação ácida de cavacos com ácido sulfúrico e com efluente ácido do branqueamento, foi conduzida seguindo as condições de relação licor madeira (L/M) de 4/1, pH 2,0, temperatura de 70°C e 1 hora de reação. Essas condições foram escolhidas levando-se em conta o estudo realizado por Balleirini 2008, que apontou boa remoção de EEP's nessas condições para as mesmas amostras de madeiras utilizadas nesse estudo e também devido à

necessidade da utilização de condições tecnológicas aplicáveis à realidade das fábricas.

### 3.2.2. Simulação laboratorial do processo Lo Solids

Após a lixiviação ácida dos cavacos, as amostras foram encaminhadas para o digestor onde foram realizados os cozimentos Lo Solids, em triplicata, para se obter número kappa  $17 \pm 0,5$ . As condições utilizadas nos cozimentos estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de cozimento aplicadas no estudo.

Parâmetros de polpação	Impregnação	Cozimento Superior	Cozimento Inferior
Tempo até temperatura (min.)	15	15	-
Tempo à temperatura (min.)	30	60	120
Temperatura (°C)	110	155	156
Divisão alcalina (% AE total)*	50	30	20
Relação licor/madeira	4	4	4

\*A carga alcalina total foi ajustada para obtenção do número kappa  $17 \pm 0,5$ .

#### 3.2.2.1. Vaporização dos cavacos

O sistema de cozimento utilizado foi um digestor MK, modelo 1/K409, com capacidade de 7 litros, aquecido eletricamente por controles eletrônicos ligados a computador e contendo equipamentos periféricos como manômetro, trocador de calor e bomba de circulação.

Foi gerado vapor de água deionizada numa autoclave de 75 litros e esta foi conectada, por meio de tubulação flexível, ao registro na tampa do digestor MK. Com esta operação foi realizada a vaporização dos cavacos, injetando-se vapor (pressão de  $1.5 \text{ kg/cm}^2$  e temperatura de 105 a  $110^\circ\text{C}$ ) por 10 minutos, mantendo-se o registro inferior aberto para permitir o escoamento do excesso de vapor e do condensado. Em seguida, o registro inferior foi fechado e a

operação prosseguiu por mais 20 minutos. Numa primeira etapa, após a vaporização, os cavacos foram retirados do digestor para estabelecimento do teor de umidade, que foi utilizado para todos os outros cozimentos no cálculo da relação licor/madeira.

### **3.2.2.2 Transferência de licor**

O licor branco de cozimento foi armazenado e aquecido em vaso acumulador dotado de aquecimento elétrico e manômetro. Terminada a vaporização dos cavacos, uma tubulação alimentadora foi conectada do vaso acumulador ao digestor e 50% da carga de licor de cozimento foi transferida para o digestor. Esta transferência foi realizada com auxílio de pressão de nitrogênio, com objetivo de atingir uma pressão suficiente para a operação de transferência do licor inicial da fase de impregnação. A transferência do licor ocorreu à temperatura de 80°C, que ao entrar em equilíbrio com os cavacos vaporizados e aquecidos atingiu cerca de 95°C. Após a transferência do licor, a bomba de circulação foi ligada e foi iniciado o programa de cozimento eletronicamente pré-estabelecido no computador.

### **3.2.2.3 Zona de impregnação**

Na zona de impregnação, a temperatura foi elevada de 95°C para 110°C, em 15 minutos, sendo mantida neste patamar por 30 minutos. A pressão nesta etapa foi de 3 kg/cm<sup>2</sup>.

### **3.2.2.4. Zona de cozimento superior (primeira extração de licor)**

Completo o período de impregnação, foi drenado um volume do licor de impregnação do digestor correspondente ao volume de licor branco que seria injetado para atingir as condições estabelecidas para a zona de cozimento superior. Nesta fase, foram injetados 30% da carga total de licor branco, a 130° C, e a relação licor/madeira foi mantida constante.



Após a injeção de licor branco, a temperatura estabilizou em torno de 125°C, sendo elevada para a temperatura de cozimento (155°C) em 15 minutos. A temperatura foi mantida por 60 minutos a uma pressão de, aproximadamente, 6 kg/cm<sup>2</sup>.

#### **3.2.2.5. Zona de cozimento inferior (segunda extração de licor)**

Ao término da zona de cozimento superior, foi drenado do digestor um volume do licor de cozimento correspondente ao volume de licor branco que seria adicionado para a etapa de cozimento inferior. Após a drenagem foi injetado, a 160°C, 20% da carga total de licor branco. Após a adição do licor a temperatura do digestor diminuiu um pouco devido ao tempo de transferência. A temperatura de cozimento desta etapa (156°) foi atingida em menos de 5 minutos sendo mantida por 120 minutos a uma pressão de aproximadamente 6 kg/cm<sup>2</sup>.

Ao término do cozimento, o licor negro foi descarregado do digestor e a remoção da polpa marrom foi realizada por sucção a vácuo.

Em cada extração, o licor negro drenado era acondicionado em frasco de polietileno completamente cheio e hermeticamente fechado para análises posteriores.

#### **3.2.2.6. Monitoramento da temperatura de cozimento**

As temperaturas nas diferentes etapas do cozimento foram monitoradas a cada minuto e transmitidas, por meio do controlador interligado ao digestor, ao software PUPNET II contido no computador. Estas informações eram armazenadas no computador que, ao término de cada experimento, fornecia um gráfico do perfil de temperatura e de fator H de todo o processo. Com estas informações foi possível garantir uma boa repetibilidade no estudo.

### 3.2.2.7. Lavagem e depuração

O desfibramento dos cavacos cozidos e a lavagem da polpa marrom foram realizados com água deionizada, para evitar a contaminação da polpa com metais provenientes da água de torneira que, normalmente, é utilizada em laboratório. A individualização e lavagem das fibras foram realizadas em desagregador laboratorial de 25 litros de capacidade em consistência de 0.6%, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4 - Lavagem da polpa marrom com água deionizada

<b>Etapas</b>	<b>Procedimento</b>	<b>Tempo</b>
1	Retirada dos cavacos do digestor	---
2	Desaguamento em centrífuga	4 min.
3	Individualização das fibras no desagregador	4 min.
4	Desaguamento em centrífuga	4 min.
5	Lavagem no desagregador	2 min.
6	Desaguamento em centrífuga	8 min.

Sabendo-se, por cozimentos preliminares, que não havia rejeitos nos cozimentos, a etapa de depuração não foi realizada.

A polpa marrom, após lavagem, desfibramento e desaguamento foi armazenada em saco de polietileno. A polpa foi pesada e foram retiradas amostras para determinação do teor de umidade e do rendimento.

### 3.2.1.8. Número kappa e viscosidade

As análises de números kappa e as viscosidades foram realizadas de acordo com as normas da “Technical Association of the Pulp and Paper Industry” (1998-1999), TAPPI T236 cm-85 e TAPPI T230 om-94, respectivamente.

### 3.3. Deslignificação com Oxigênio em Duplo Estágio

Os ensaios foram conduzidos num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, utilizando-se amostras de massa conhecida, sempre entre 210 e 280 g a.s. (absolutamente secas), nas condições apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições utilizadas na pré-deslignificação com oxigênio em duplo estágio

Parâmetros	
Tempo, min	15/45
Temperatura, °C	95/105
Consistência, %	10/10
Pressão, kPa	500/500
O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	20/0
NaOH, kg/t.a.s.	20/0

A polpa foi adicionada ao reator em uma consistência adequada e, então, aquecida. Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionadas as cargas de NaOH e O<sub>2</sub> ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo pré-estabelecido. Ao fim do tempo de 15 minutos de reação, a temperatura foi elevada para 105° C, e permaneceu por mais 45 minutos sob reação.

Ao final da reação, a pressão foi aliviada, sendo coletadas amostras do licor residual para análise. A polpa teve a consistência elevada para 14% e foi lavada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água ou efluente recirculado por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial.

Foram avaliados número kappa, viscosidade e alvura da polpa, como forma de se verificar o desempenho dessa etapa. A partir daí foram determinados os valores de eficiência de deslignificação, e ganho de alvura, tanto das polpas de referência quanto das obtidas a partir dos cavacos lixiviados. Nesse estágio, tanto as reações quanto às análises posteriores foram feitas em duplicata.

### 3.4. Branqueamento ECF pelas seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP

Foram utilizadas as seqüências de branqueamento A/D(PO)DP e A(PO)DP visando atingir alvura de 90% ISO ao final do branqueamento. A seqüência A/D(PO)DP é comumente utilizada nas fábricas de polpa kraft de eucalipto brasileiras, por isso apresenta-se como uma boa referência de comparação para a seqüência A(PO)DP proposta nesse estudo. Esta última seqüência permite o uso combinado da lixiviação ácida de cavacos e a reciclagem dos filtrados alcalinos do estágio de extração com peróxido pressurizado (PO), permitindo assim a recuperação de reagentes importantes para o processo de produção da polpa celulósica (NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Tabela 6 – Condições gerais de branqueamento.

Parâmetros	A/D	A	PO	D	P
Tempo, min	120/15	120	75	120	120
Temperatura, °C	95/95	95	90	75	85
Consistência, %	10/10	10	10	10	10
Pressão, bar	-	-	400	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kg/t.a.s.	*	*	-	***	-
NaOH, kg/t.a.s.	-	-	*	-	*
ClO <sub>2</sub> , %	De acordo com fator kappa de 0,16	-	-	*	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t.a.s.	-	-	**	-	****
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, kg/t.a.s.	-	-	3	-	-

\*Carga variável para ajuste de pH

\*\*Carga ajustada de acordo com a alvura inicial da polpa

\*\*\* Carga ajustada para alvura objetivo de 90% ISO ao fim do branqueamento

\*\*\*\*Carga variável para alvura objetivo de 90%ISO

### **3.4.1. Hidrólise ácida seguida de dioxidação – A/D**

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno, com amostras de polpa de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 6.

Foi adicionada à polpa água para ajuste de consistência, já contendo  $H_2SO_4$  para ajuste de pH. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura do tratamento e transferido para um banho de vapor dotado de termostato, em que foi mantido pelo tempo determinado. Ao final do tempo de 120 minutos, foi adicionado o dióxido de cloro, que seguiu em reação por mais 15 minutos, após esse tempo, foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH e consumo de reagente. A consistência da polpa foi levada para 14% e posteriormente ocorreu a lavagem com água deionizada ou efluente recirculado, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial.

### **3.4.2. Hidrólise Ácida - A**

Esta etapa foi realizada em sacos de polietileno, com amostras de polpa de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 6.

Foi adicionada à polpa água para ajuste de consistência, já contendo  $H_2SO_4$  para ajuste de pH. Após a mistura manual, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura do tratamento e transferido para um banho de vapor dotado de termostato, em que foi mantido pelo tempo determinado. Ao final do tempo de reação foram extraídas amostras do licor residual para análise de pH. A polpa teve a consistência elevada para 14% e foi lavada com água deionizada ou efluente recirculado, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial.

O estágio foi conduzido com duas repetições e seu desempenho, avaliado com base no número kappa, viscosidade e alvura, a partir dos quais foram determinados os valores de eficiência de redução do kappa, ganho de alvura.

### **3.4.3. Extração Alcalina com Peróxido Pressurizado (PO)**

Os ensaios foram conduzidos num reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, utilizando-se amostras de massa conhecida, sempre entre 210 e 280 g a.s. (absolutamente secas), nas condições apresentadas na Tabela 6.

A polpa foi adicionada ao reator em uma consistência adequada e, então, aquecida. Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionadas as cargas de NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub> ao sistema, elevando-se a pressão de reação até o valor desejado. A mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo preestabelecido.

Ao final da reação, a pressão foi aliviada, sendo coletadas amostras do licor residual para análise de pH e consumo de reagente. A polpa teve a consistência elevada para 14% e foi lavada com água deionizada ou efluente recirculado, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial.

Foram avaliados número kappa, viscosidade e alvura da polpa, como forma de se verificar o desempenho dessa etapa. A partir daí foram determinados os valores de eficiência de deslignificação, e ganho de alvura, tanto das polpas de referência quanto das obtidas a partir dos cavacos lixiviados. Nesse estágio, tanto as reações quanto às análises posteriores foram feitas em duplicata.

### **3.4.4. Branqueamento com Dióxido de Cloro - D**

Esta etapa foi executada em sacos de polietileno, com amostras de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 6. Primeiro foi adicionada à polpa a água com o NaOH e após a mistura, acrescentado o ClO<sub>2</sub>. O material foi misturado manualmente e, então, aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada. Logo depois, foi transferido para um banho de vapor, onde foi mantido, na temperatura constante pelo tempo preestabelecido.

Terminada a reação, extraíram-se amostras do licor residual para análise. A polpa teve a consistência elevada para 14% e foi lavada com água deionizada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa, de forma a simular a lavagem industrial.

#### **3.4.5. Branqueamento com Peróxido - P**

Esta etapa foi executada em sacos de polietileno, com amostras de peso conhecido, nas condições apresentadas na Tabela 6.

O licor de branqueamento, contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O, foi adicionado à polpa. Após a mistura manual, a polpa foi aquecida em forno de microondas até a temperatura desejada. Logo depois, foi transferido para um banho de vapor, onde foi mantido, na temperatura constante pelo tempo preestabelecido. Ao final da reação, foram extraídas amostras do licor residual para análise, e a polpa foi lavada com água destilada, numa proporção de 9 m<sup>3</sup> de água por tonelada.

### 3.5. Métodos de Análise da Polpa e dos Efluentes

As análises da polpa e dos efluentes do branqueamento foram efetuadas seguindo-se os procedimentos analíticos descritos na Tabela 7. Todas as análises foram realizadas no mínimo em duplicata.

Tabela 7 - Procedimentos analíticos

Parâmetro Analisado	Metodologia
Confecção das folhas	TAPPI T218 om-91
Alvura	TAPPI T525 om-86
Viscosidade	TAPPI T230 om-94
Ácidos hexenurônicos	Vuorinen et al. (1999)
Teor de metais	SCAN-CM 38:96
Lignina solúvel em ácido	Goldschimid (1971)
Reversão de alvura	TAPPI UM 200 (4 h, 105 ± 3 °C, 0% U.R.)
Titulação de soluções e residuais de ClO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Kraft (1967)

### 3.6. Cálculo da Reversão de Alvura

Para se calcular a reversão de alvura utilizou-se o número de cor posterior, NCP, que foi obtido comparando-se as relações entre os coeficientes de absorção e de dispersão da luz, antes e após a reversão da alvura, de acordo com a Equação 1.

$$NCP = \left[ \left( \frac{K}{S} \right)_{DEPOIS} - \left( \frac{K}{S} \right)_{ANTES} \right] * 100 \quad (1)$$

sendo que: 
$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

em que:

$R$  = Alvura, % ISO;

$K$  = Coeficiente de absorção de luz (m<sup>2</sup>/g);

$S$  = Coeficiente de dispersão de luz (m<sup>2</sup>/g).



### 3.7. Testes Físico-Mecânicos das Polpas

As polpas foram refinadas em moinho PFI, conforme norma TAPPI wd-97, com diferentes níveis de revoluções. Dessas amostras refinadas e também de uma amostra não-refinada de cada polpa, foram formadas folhas manuais, com gramatura de aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup>, em uma formadora modelo TAPPI, fabricada pela REGMED.

Os testes relacionados a esforços de tração foram feitos em aparelho INSTRON, modelo 4202, com distância entre garras de 100 mm, velocidade de teste de 25 mm/min, célula de carga de 1000 N e sistema computadorizado de aquisição e análise de dados.

Os testes de resistência ao rasgo e ao arrebentamento foram realizados em aparelhos Elmendorf e Müllen Tester, respectivamente.

Na Tabela 8, encontram-se os procedimentos utilizados na realização dos testes físico-mecânicos.

Tabela 8 - Procedimentos utilizados nos testes físico-mecânicos das polpas

Teste	Norma
Gramatura	TAPPI T410 om-88
Espessura	TAPPI T411 om-89
Índice de rasgo	TAPPI T414 om-82
Índice de arrebentamento	TAPPI T403 om-85
Índice de tração, módulo de elasticidade específico e energia de deformação	TAPPI T494 om-81
Volume específico aparente	TAPPI T500 om-90
Peso específico aparente	TAPPI T220 om-88

### 3.8. Geração dos efluentes utilizados na lixiviação ácida de cavacos

Os efluentes da lixiviação ácida foram gerados a partir do tratamento dos cavacos das madeiras A e B com água ácida e com efluente ácido do primeiro estágio de branqueamento. Os tratamentos de lixiviação ácida produziram cerca de 8 m<sup>3</sup> de efluentes por tonelada de polpa produzida.

### **3.9. Geração dos efluentes finais**

Os efluentes utilizados nesse estudo foram gerados a partir de três estratégias de recirculações de efluentes. As estratégias utilizadas foram as seguintes: SEQ1 - COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 - COZ-(O/O)A(PO)DP, SEQ3 - LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP.

As estratégias SEQ 1 e SEQ 2 apresentam a recirculação dos filtrados ácido (D) e alcalino (P) lavando, respectivamente, os estágios ácidos (A/D e A) e alcalinos (PO) anteriores.

Na estratégia SEQ 3, os filtrados do primeiro estágio de branqueamento são direcionados à lixiviação ácida de cavacos, enquanto os efluentes do estágio de extração com peróxido pressurizado foram utilizados na lavagem da polpa pré-O<sub>2</sub> e o efluente do estágio P final é responsável pela lavagem do D.

A simulação de recirculação no laboratório utilizou a mesma quantidade de água fresca na lavagem para as três propostas de recirculação de efluentes, exatamente 27 m<sup>3</sup> de água fresca por tonelada de polpa em cada seqüência. Os efluentes foram coletados apenas a partir do segundo ciclo de recirculação.

Os efluentes gerados foram caracterizados e tratados biologicamente em sistema de lodos ativados em batelada.

### **3.10. Tratamento biológico**

O tratamento biológico laboratorial realizado foi o processo de lodos ativados em batelada. O princípio do processo de lodos ativados com operação intermitente consiste na incorporação de todas as unidades de processo e operações normalmente associadas ao processo convencional de alimentação contínua de lodos ativados em um único reator. O processo consiste de um reator de mistura completa onde ocorrem todas as etapas do tratamento.

Os biorreatores foram construídos de recipientes de polietileno com volume de 1,0 L, equipado com difusores de ar que garantem aeração e mistura completa do efluente a ser tratado com a biomassa do sistema.

O lodo biológico inoculado no tratamento foi obtido de uma fábrica de celulose kraft, e foi utilizado após aclimatação com os efluentes gerados no estudo.

A estabilidade dos sistemas foi avaliada pelas análises de DQO do efluente de saída do reator e sólidos suspensos voláteis (SSV) dentro do reator, durante 15 ciclos de tratamento. Foi mantida durante os tratamentos uma relação alimento/microrganismo (A/M), ou seja, relação da quantidade de substrato com a biomassa no reator, em torno de  $0,30 \text{ mg DQO} \cdot \text{mg SSV}^{-1}$ , para que os resultados das biotratabilidades das três seqüências pudessem ser comparadas. Como parâmetro de controle, procurou-se manter o oxigênio dissolvido entre 2-5 mg/L, o pH de entrada variando de 6,8 - 7,2 e temperatura de  $35^{\circ}\text{C} \pm 1$ . O tempo de reação em cada ciclo foi de 8 horas com 2 horas de período de sedimentação. Como fonte de nutrientes, foi dosado nitrogênio na forma de uréia  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  e fosfato monobásico de sódio  $(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ , como fonte de fósforo, obedecendo à relação de DBO:N:P igual a 100:5:1.

### **3.11. Caracterização dos efluentes brutos e tratados**

Os efluentes foram caracterizados segundo as análises de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{DBO}_5$ ), halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX) e Cor.

As análises dos efluentes foram efetuadas seguindo os procedimentos analíticos descritos na Tabela 9. As análises foram efetuadas em duplicata.

O método utilizado no procedimento analítico de  $\text{DBO}_5$  foi o respirométrico, no qual uma determinada alíquota da amostra foi mantida sob agitação em recipiente apropriado (frasco âmbar) contendo nutrientes e inóculo, onde após 5 dias é determinado indiretamente o valor de  $\text{DBO}_5$  através da diferença de pressão (produção de  $\text{CO}_2$ ) ao longo do tempo, registrado por dispositivos eletrônicos situados na “cabeça” do recipiente.

Tabela 9 – Avaliação das características tecnológicas das polpas produzidas e dos efluentes gerados.

<b>Parâmetro</b>	<b>Norma</b>
Cor do efluente	CPPA H1
DQO do efluente	CPPA H3
AOX do efluente	Scan W9;89
DBO <sub>5</sub>	Respirométrico Merck

### **3.12. Análises estatísticas**

A comparação das médias dos resultados foi feita através da aplicação do teste de Tukey a 5% de probabilidade. Foi realizada a comparação das médias das amostras A e B, e dos tratamentos dentro de cada amostra. Nas tabelas de apresentação de resultados, as médias sobrescritas pelas letras maiúsculas comparam os mesmos tratamentos para as amostras A e B, enquanto as minúsculas comparam os tratamentos dentro de cada amostra.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, foi avaliado o efeito da lixiviação ácida de cavacos no desempenho da polpação kraft Lo Solids, na branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas das polpas resultantes e nas características e tratabilidade dos efluentes gerados com e sem recirculação de filtrados, para duas amostras de madeira de *Eucalyptus* significativamente diferentes.

### 4.1. Caracterização das Madeiras

Na Tabela 10 é apresentada a caracterização química das madeiras referências (A e B) antes e após a lixiviação ácida por dois procedimentos distintos (LIX I e LIX II), a saber: (I) lixiviação com solução de ácido sulfúrico, (II) lixiviação com filtrado do estágio ácido, produzido conforme item 3.8.

A utilização da solução de ácido sulfúrico (LIX I) resulta em aumento de custo e do consumo de água, com conseqüente aumento de efluentes, dificultando as políticas atuais de redução do consumo de água. Dessa forma, analisou-se a possibilidade de utilização do efluente do estágio ácido do branqueamento (LIX II). No branqueamento, esse efluente é gerado logo no primeiro estágio e é encaminhado para o tratamento de efluentes, não tendo aproveitamento industrial. O efluente resultante do estágio ácido do branqueamento que, normalmente, é enviado para tratamento, pode ser reutilizado de forma eficiente e barata em uma etapa de lixiviação ácida dos cavacos antes da etapa de cozimento da madeira, desde que haja uma seqüência de branqueamento específica na fábrica que permita a utilização desse efluente.

Tabela 10 – Caracterização das duas amostras de madeira, antes e após lixiviação ácida pelos procedimentos LIX I e LIX II

Parâmetros	Madeira A			Madeira B		
	REF	LIX I	LIX II	REF	LIX I	LIX II
Densidade básica (kg.m <sup>-3</sup> )	524,0	na	na	425,0	na	na
Glicanas (%)	45,9	46,3	46,0	48,6	49,3	48,4
Xilanas (%)	12,8	12,4	12,5	11,5	12,0	11,5
Galactanas (%)	1,0	1,1	1,0	0,9	0,8	0,9
Arabinanas (%)	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
Mananas (%)	1,1	0,8	0,9	0,9	1,2	0,8
Extrativos (%)	1,7	1,4	1,4	0,7	0,5	0,6
Lignina Solúvel (%)	26,2	26,6	27,0	25,1	25,4	25,8
Lignina Insolúvel (%)	3,2	3,1	3,1	3,8	3,7	4,0
Lignina total (%)	29,5	29,5	30,1	29,0	29,1	29,7
Acetilas (%)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Ácidos urônicos (%)	5,0	5,2	4,8	4,7	4,1	4,5
Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	3,4	3,0	3,2	3,2	2,7	3,0
Mg (mg.kg <sup>-1</sup> )	85,0	49,3	46,1	96,5	57,0	60,5
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> )	38,5	28,3	30,6	37,6	27,5	28,1
Ca (mg.kg <sup>-1</sup> )	512,6	346,1	346,8	882,9	573,6	593,5
Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	52,1	26,8	26,0	33,0	22,8	22,6
K (mg.kg <sup>-1</sup> )	257,0	82,0	74,5	431,3	77,0	137,3
Cl (mg.kg <sup>-1</sup> )	221,0	45,0	30,0	318,6	58,5	49,9

Condições de lixiviação: relação licor madeira (L/M) de 4/1, pH 2,0, temperatura de 70°C e 1 hora de reação.

na = não analisado

Os resultados da Tabela 10 indicam que a amostra B apresenta melhores características para a produção de celulose, quando comparada à amostra A, por possuir menor densidade básica, maior teor de glicanas e menor teor de lignina.

A avaliação do efeito da lixiviação ácida sobre os constituintes da madeira permite concluir que os tratamentos não interferem na degradação dos carboidratos, estando em conformidade com os resultados obtidos por Brelid (2002), que encontrou pequenas quantidades de carboidratos no filtrado da lixiviação conduzida a 100 °C.

Os resultados de remoção de EEP's das amostras de madeira A e B, nos tratamentos de lixiviação estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

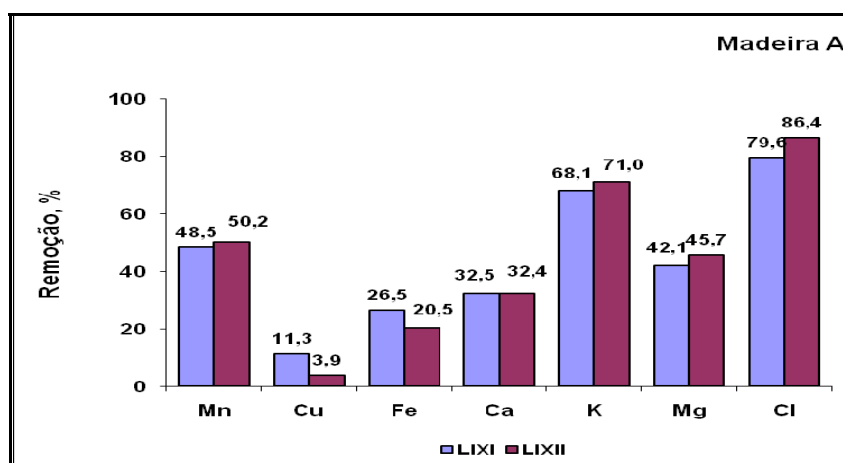


Figura 2 - Remoção de EEP's da amostra A, nas condições de Lixiviação: L/M 4:1, 1 h, 70 °C e pH 2,0.

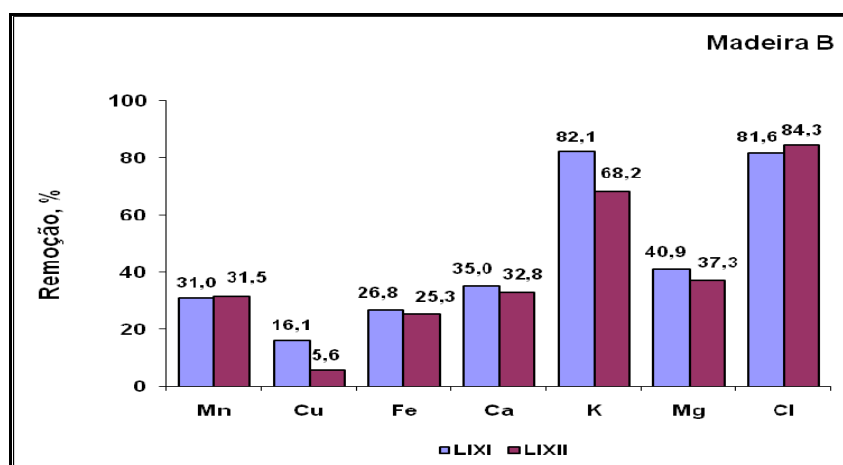


Figura 3 - Remoção de EEP's da amostra B, nas condições de Lixiviação: L/M 4:1, 1 h, 70 °C e pH 2,0.

Os resultados das lixiviações ácidas indicam que a remoção de metais foi eficiente, contribuindo por melhorar as características das madeiras A e B, antes da entrada no processo de produção de polpa celulósica. De um modo geral, podem-se notar para ambas as madeiras que as lixiviações pelos procedimentos LIXI e LXII produziram resultados semelhantes de remoção de metais. Nas duas madeiras, tanto os cavacos LIXI quanto os LXII apresentaram remoções substanciais do elemento K, acima de 68%. Esse resultado é importante, pois esse metal pode contribuir para a formação de depósitos e entupimentos na caldeira de recuperação, por causa da redução da temperatura de fusão das cinzas carregadas com os gases de combustão.

O potássio que consegue fixar-se à polpa é facilmente lixiviado nos estágios ácidos do branqueamento e tem sua concentração reduzida, em relação ao sódio, devido à aplicação de NaOH nos estágios alcalinos. A diminuição do potássio no sistema de recuperação química só é possível mediante purgas de licores, de “dregs” e de lama de cal. O potássio se concentra, em maiores proporções, nas cinzas da caldeira de recuperação, perfazendo cerca de 10% de todo material sólido das cinzas. Esses problemas podem, ainda, serem agravados pela presença de cloreto.

Nesse estudo, os tratamentos de lixiviação ácida resultaram em remoção de 79-86% de cloretos (Figs. 2 e 3). A incidência de cloretos de sódio e de potássio no ciclo de recuperação química do processo kraft tem atraído muita atenção nos últimos anos devido aos efeitos negativos causados nas propriedades térmicas dos depósitos formados na caldeira de recuperação. Estes elementos, presentes mesmo em pequenas quantidades nos depósitos, podem acelerar a obstrução da passagem dos gases da caldeira por causa da redução do ponto de fusão, que altera a viscosidade do depósito e com isto sua taxa de sinterização.

A maneira mais comum e simples para remoção de cloreto é por meio de purgas das cinzas dos precipitadores eletrostáticos. As cinzas são enriquecidas com este elemento durante o processo de queima na caldeira e os compostos inorgânicos que contêm cloretos são mais leves do que os demais inorgânicos, o que favorece o arraste destes compostos até os precipitadores de cinza.



A remoção de cálcio pelas lixiviações ácidas dos cavacos também foi significativa, 32-35% (Figs. 2 e 3). Essa remoção é muito vantajosa, uma vez que a presença desse metal em altas concentrações favorece a formação de depósitos na planta de branqueamento, na forma de oxalato e carbonato de cálcio. De acordo com Silva et al. (2002), as incrustações de oxalato de cálcio são as mais duras e difíceis de serem removidas. A maior parte do cálcio contida nos licores do processo é oriunda da madeira e da casca. Apesar de a maior concentração estar na casca, esta contribui com apenas ~2% da madeira alimentada nos digestores e, portanto, apesar de sua concentração mais baixa, é a madeira que contribui com a maior quantidade de cálcio.

O licor branco industrial também contribui como fonte importante de cálcio, tanto na forma elementar quanto na forma de carbonato, podendo potencializar problemas de incrustação no digestor em situações de descontrole. Mesmo em baixa concentração, o  $\text{CaCO}_3$  tem grande facilidade de precipitar nos tanques de estocagem de licor branco, formando depósitos nos fundos dos tanques, que podem ser arrastados para o cozimento. A observação dos níveis de precipitados e a limpeza desses tanques são de fundamental importância para evitar arrastes momentâneos de cálcio para o digestor. A remoção de cálcio merece destaque também devido à sua influência no circuito de recuperação, sobretudo nas plantas de evaporação. A redução da concentração de cálcio solúvel no licor preto evita a super concentração de sais de sódio nos primeiros efeitos da planta de evaporação. Isso impede a precipitação massiva de sais como o bicarbonato de sódio, que acarreta incrustações, reduz os coeficientes de troca térmica e compromete a continuidade operacional das plantas (VERRILL; 2005). Tem sido proposta uma possível ação negativa do cálcio na deslignificação da madeira, tornando-a mais difícil de ocorrer (LUNDQVIST, 2005).

As remoções de manganês e cobre neste estudo foram em torno de 31-60 e 4-16%, respectivamente. Esses dois metais de transição têm efeitos bastante negativos no branqueamento ECF e TCF, uma vez que catalisam a decomposição de reagentes à base de oxigênio. São bem conhecidos os efeitos negativos do manganês no processo de produção de celulose branqueada. O manganês catalisa as reações de despolimerização da celulose

na deslignificação com oxigênio e nos estágios alcalinos de branqueamento com peróxido, além de atuar como agente de degradação da solução de peróxido de hidrogênio.

A remoção de magnésio proporcionada pelas lixiviações dos cavacos neste estudo foi significativa (37-46%). No entanto, deve ser ressaltado que essa remoção não é desejável, já que a presença desse metal é vantajosa no branqueamento da polpa com oxigênio e peróxido de hidrogênio, uma vez que sua presença minimiza a degradação dos carboidratos.

A remoção do ferro foi baixa nos estudos de lixiviação dos cavacos (20-27%), superando apenas a remoção do cobre, mas deve ser considerado que esse metal se encontra geralmente em pequenas quantidades na madeira, em comparação com outros metais. A baixa remoção de ferro é devida, principalmente, ao fato de ele se encontrar complexado aos componentes da madeira, como observado por Colodette e Dence (1989). Da mesma maneira que os elementos de transição anteriores, o ferro entra na fábrica principalmente *via* madeira e cal. Menos prejudicial que o manganês, o ferro se concentra nos “dregs” e “grits”, sendo removido do processo junto com esses rejeitos. No branqueamento, o ferro permanece mais ligado às fibras, podendo se constituir em importante concentração iônica não desejável para as propriedades de alvura e reversão da cor. Na fabricação de celulose, uma importante e considerável fonte de ferro é oriunda da corrosão de equipamentos.

É esperado que, com a remoção desses elementos durante a lixiviação ácida dos cavacos, suas entradas nas linhas operacionais sejam minimizadas, diminuindo suas concentrações nos licores do processo. Como consequência, é razoável esperar que ocorram menos problemas de entupimentos e corrosões na caldeira de recuperação por causa da substancial diminuição na entrada de K e Cl (ULMGREN, 1997).

## 4.2. Cozimento Kraft Lo Solids

Os cozimentos dos cavacos das amostras de madeira A e B foram realizados nas mesmas condições, à exceção da carga de álcali efetivo, que foi variada para se atingir número kappa  $17 \pm 0,5$ .

Primeiramente, foi necessário ajustar a carga de álcali para as amostras de cavacos referência, sendo em seguida feito ajuste também para os cavacos lixiviados com ácido sulfúrico (LIX I) ou filtrado ácido (LIX II).

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos nos cozimentos Lo Solids, e as análises estatísticas dos dados.

Tabela 11 – Resultados do cozimento Lo solids até número kappa  $17 \pm 0,5$

Parâmetro	Madeira A			Madeira B		
	REF	LIX I	LIX II	REF	LIX I	LIX II
Álcali efetivo (%)	19,2	18,7	17,6	16,7	16,0	15,3
Rend. Depurado (%)	51,3 <sup>aA</sup>	52,2 <sup>bA</sup>	51,8 <sup>bA</sup>	55,8 <sup>abB</sup>	55,4 <sup>aB</sup>	55,9 <sup>bB</sup>
Número kappa	17,0 <sup>aA</sup>	16,9 <sup>aA</sup>	16,8 <sup>aA</sup>	16,6 <sup>aA</sup>	16,6 <sup>aA</sup>	17,4 <sup>aB</sup>
Viscosidade (cP)	62,5 <sup>aA</sup>	67 <sup>bA</sup>	101,9 <sup>cA</sup>	77,2 <sup>aB</sup>	84,8 <sup>bB</sup>	107,8 <sup>cB</sup>
Alvura (%ISO)	39,5 <sup>aA</sup>	41,6 <sup>bA</sup>	41,3 <sup>bA</sup>	44,1 <sup>cB</sup>	42,4 <sup>bB</sup>	41,9 <sup>aB</sup>
HEXA (mmol)	46,2 <sup>aB</sup>	47,2 <sup>bB</sup>	51,1 <sup>cB</sup>	39,7 <sup>aA</sup>	40,4 <sup>bA</sup>	45,4 <sup>cA</sup>
Glicanas (%)	81,1 <sup>aA</sup>	77,9 <sup>bB</sup>	78,5 <sup>cB</sup>	81,3 <sup>bA</sup>	80,2 <sup>bA</sup>	78,6 <sup>cB</sup>
Xilanas (%)	15,3 <sup>aB</sup>	15,4 <sup>aB</sup>	15,4 <sup>aA</sup>	14,3 <sup>aA</sup>	14,2 <sup>aA</sup>	15,1 <sup>bA</sup>
Ácidos urônicos (%)	1,8 <sup>aA</sup>	1,9 <sup>aA</sup>	1,8 <sup>aB</sup>	1,8 <sup>aA</sup>	1,7 <sup>aA</sup>	2,1 <sup>aA</sup>

As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas linhas, comparam as médias das madeiras A e B e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As cargas de álcalis efetivos aplicadas nos cozimentos para obtenção de kappa  $17 \pm 0,5$  para a madeira A são superiores quando comparados à madeira

B. Esta maior exigência de álcali pela madeira A refletiu negativamente no processo de polpação, resultando em polpas celulósicas com características tecnológicas inferiores. Os tratamentos de lixiviação ácida dos cavacos (LIXI quanto a LIXII), das duas madeiras, resultaram em diminuição da demanda de álcali para a polpação a um dado número kappa. A menor demanda de álcali para os cavacos submetidos à lixiviação ácida pode estar relacionada à redução do teor de extrativos, à remoção de substâncias consumidoras de álcali no cozimento ou, mesmo, à diminuição da concentração de Ca nos cavacos que, segundo estudos, prejudica a deslignificação. A LIXII, realizada com o filtrado do estágio ácido do branqueamento, teve maior efeito na diminuição da demanda de álcali que a LIXI, realizada com ácido sulfúrico. Esse fenômeno é de difícil explicação visto que o filtrado ácido do branqueamento contém sólidos orgânicos que em princípio deveriam contaminar os cavacos e prejudicar a polpação kraft dos mesmos. Uma possível explicação para este fenômeno pode ser o arraste junto ao filtrado ácido, de substâncias da madeira que catalisam as reações de deslignificação kraft, tais como alguns flavonóides ricos em hidroxilas fenólicas livres.

Os valores de rendimentos depurados, obtidos no cozimento Lo Solids das duas madeiras referências e lixiviadas, segundo procedimentos LIXI e LIXII, estão apresentados na Tabela 11. Os rendimentos observados para a madeira B foram superiores aos da madeira A, fato este explicado pela ampla superioridade da madeira B do ponto de vista físico (menor densidade) e químico (Tabela 10). A superioridade de rendimento da madeira B foi mantida após os tratamentos de LIXI e LIXII (Tabela 11). Os tratamentos de lixiviações ácidas dos cavacos não prejudicaram o rendimento de polpação para a madeira B e proporcionaram rendimentos estatisticamente superiores para a madeira A. Tecnicamente, pode ser considerado de grande importância o fato de que as lixiviações ácidas não prejudicaram o rendimento de polpação uma vez que tratamentos ácidos potencialmente poderiam causar degradação dos carboidratos. Ainda mais importante foi o aumento de rendimento para a madeira A. Esse significativo ganho de rendimento pode ser explicado considerando-se dois aspectos: (1) menor demanda de álcali para cozimento

dos cavacos lixiviados até kappa  $17\pm 0,5$ , (2) material removido na lixiviação seria removido no cozimento kraft.

A obtenção de kappas objetivos de  $17\pm 0,5$ , para possibilitar análises comparativas dos diferentes cozimentos, foi alcançada, como comprovado na Tabela 11. Os números kappa obtidos não apresentaram diferenças estatísticas significativas e apenas o tratamento LIXII para a madeira B ficou ligeiramente acima dos demais, mas perfeitamente aceitável tecnologicamente.

A Tabela 11, também mostra que as polpas de todos os tratamentos da madeira B apresentaram valores de viscosidades estatisticamente superiores quando comparados aos das polpas da madeira A, fato esse explicado pela menor demanda de álcali efetivo aplicado na polpação da madeira B. As polpas das madeiras lixiviadas A e B apresentaram valores de viscosidade superiores que as polpas que não sofreram lixiviação, chegando a apresentar aumentos da ordem de 63% para a polpa da madeira A e 40% para a polpa da madeira B. As viscosidades das polpas derivadas de cavacos lixiviados com filtrado ácido (LIXII) foram ainda maiores quando comparados com a LIXI, para ambas as madeiras. Essas maiores viscosidades podem ser explicadas, parcialmente, pelas menores demandas de álcali efetivo para cozimento dos cavacos lixiviados com o filtrado ácido, porém existe algo mais. No caso da amostra A, a demanda de álcali efetivo foi de 18,7% (LIX I) e 17,6% (LIX II) enquanto que as viscosidades das polpas foram de 67 e 102 cP, respectivamente. Para a amostra B, os álcalis efetivos foram de 16,0% (LIX I) e 15,3% (LIX II) para viscosidades de 85 e 108 cP, respectivamente. As pequenas diferenças nos valores de AE certamente não explicam tamanhos aumentos de viscosidade. É possível que a presença de aldeídos nos filtrados ácidos, derivados da hidrólise dos HEXA, exerça um papel de proteção das cadeias de celulose contra as reações de hidrólise alcalina das cadeias de celulose.

As alvuras das polpas marrons das madeiras A e B também são apresentadas na Tabela 11. As polpas da madeira B apresentaram alvuras estatisticamente superiores quando comparadas às polpas da madeira A para todos os tratamentos. As alvuras das polpas LIXI e LIXII da madeira A não diferiram estatisticamente entre si e obtiveram valores superiores aos da polpa REFA. Já as polpas REF, LIXI e LIXII da madeira B foram estatisticamente

diferentes umas das outras, tendo a polpa REF o maior nível de alvura, seguida da polpa LIXI e LIXII.

Na Tabela 11, são apresentados os teores de ácidos hexenurônicos nas polpas marrons das madeiras A e B. As polpas da madeira B apresentaram teores inferiores de HEXA quando comparadas às polpas da madeiras A, provavelmente em decorrência do maior teor de urônicos originalmente na madeira A. Note que a maior dosagem de AE foi requerida pela amostra A e mesmo assim ela resultou polpa contendo maior teor de HEXA. Tal resultado indica que o teor de HEXA na polpa é mais influenciado pelo teor de ácidos urônicos originalmente existentes na madeira que pela dosagem de AE efetivo utilizado no cozimento. Conforme pode ser observado, as lixiviações ácidas dos cavacos favoreceram a manutenção destes ácidos nas polpas, nas duas madeiras, provavelmente pela redução da carga de álcali efetivo na polpação dos cavacos lixiviados, que promove uma menor destruição dos HEXA formados durante a polpação. Os teores mais elevados de HEXA foram detectados nas polpas produzidas com a lixiviação utilizando o filtrado do estágio ácido do branqueamento (LIXII).

Ambos os tratamentos de lixiviação ácida dos cavacos resultaram em decréscimos estatisticamente significativos do teor de glicanas nas polpas celulósicas (Tabela 11). Os decréscimos dos teores de glicanas, apesar de estatisticamente significativos, não foram pronunciados e, provavelmente, foram ocasionados pela hidrólise ácida e remoção das unidades de glicose que constituíam outras hemiceluloses não xilanas. Os teores de glicanas das madeiras e das polpas A e B, de modo geral, não foram estatisticamente diferentes, com exceção da polpa LIXI da madeira A que apresentou o menor teor de glicanas.

Os teores de xilanas obtidos para as amostras referências, LIXI e LIXII, das duas madeiras, estão apresentados na Tabela 11. Os teores de xilanas nas madeiras e nas polpas celulósicas variaram apenas de 14,2 a 15,4%. Exceto pela polpa LIX II, as polpas provenientes da madeira A apresentaram teores de xilanas significativamente superiores aos da madeira B, o que pode ser explicado pelo maior teor de xilanas originalmente presente nesta madeira (Tabela 10).

Na Tabela 11 são apresentados os teores de ácidos urônicos das polpas marrons das madeiras referências e após as lixiviações. Os ácidos urônicos apresentaram pequenas variações e apenas as polpas da LIXII demonstraram diferenças estatisticamente significativas para as madeiras A e B. Numa análise global, pode-se concluir que as lixiviações ácidas dos cavacos não afetaram o teor de ácidos urônicos das polpas celulósicas.

Após o cozimento das duas madeiras de *Eucalyptus*, foram realizadas análises de metais nas polpas marrons para comprovar o efeito da remoção dos EEP dos cavacos pelos tratamentos de lixiviação ácida, no teor de metais da polpa marrom. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12 e nas Figuras 4 e 5. Verifica-se que os teores de metais das polpas provenientes de cavacos lixiviados foram inferiores aos da referência (Tabela 12). As polpas derivadas de cavacos lixiviados apresentaram cerca de 30% e 27,5% menos cálcio e manganês, respectivamente, quando comparadas com as polpas referência. De um modo geral, os diferentes métodos de lixiviação (LIXI e LIXII) produziram resultados similares no que tange ao teor de metais da polpa marrom.

Tabela 12 – Concentrações de metais nas polpas não-branqueadas

Polpa	Ca, mg/kg			Cu, mg/kg			Fe, mg/kg		
	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII
A	358,0 <sup>bA</sup>	244,7 <sup>aA</sup>	281,4 <sup>abA</sup>	1,20 <sup>aA</sup>	1,10 <sup>bA</sup>	1,00 <sup>cA</sup>	29,4 <sup>cB</sup>	22,9 <sup>bA</sup>	19,4 <sup>aA</sup>
B	495,2 <sup>bB</sup>	341,5 <sup>aB</sup>	325,1 <sup>aA</sup>	1,21 <sup>aA</sup>	1,20 <sup>aB</sup>	1,19 <sup>aB</sup>	25,2 <sup>bA</sup>	21,2 <sup>aA</sup>	20,9 <sup>aA</sup>
Polpa	K, mg/kg			Mg, mg/kg			Mn, mg/kg		
	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII
A	3,1 <sup>bA</sup>	1,9 <sup>aA</sup>	2,5 <sup>bA</sup>	79,5 <sup>bB</sup>	43,1 <sup>aA</sup>	38,5 <sup>aA</sup>	10,1 <sup>cB</sup>	4,2 <sup>bB</sup>	3,3 <sup>aA</sup>
B	2,7 <sup>aA</sup>	2,6 <sup>aB</sup>	2,5 <sup>aA</sup>	60,6 <sup>aA</sup>	57,0 <sup>aB</sup>	58,7 <sup>aB</sup>	4,6 <sup>bA</sup>	3,3 <sup>aA</sup>	3,4 <sup>aA</sup>

As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os valores de remoção de metais para as polpas da madeira A foram mais expressivos e significativamente superiores aos das polpas da madeira B, chegando à remoção de quase 70% para o elemento manganês. O termo remoção neste caso se refere à diferença percentual entre o conteúdo de metais presentes na polpa derivada de cavacos não lixiviados e o conteúdo de metais presentes nas polpas provenientes de cavacos lixiviados pelos procedimentos I (LIX I) e II (LIX II).

Esses resultados confirmam o efeito benéfico das lixiviações ácidas na remoção de metais, resultando em teores inferiores nas polpas marrons. Como consequência, os custos do branqueamento são reduzidos, sobretudo para fábricas que apresentam uso expressivo de reagentes a base de oxigênio em seu processo de produção de celulose branqueada. Além disso, a remoção desses metais resulta em menores concentrações nos efluentes das plantas de branqueamento, reduzindo os custos de manutenção dos equipamentos, tubulações e com aditivos utilizados no processo para o controle de incrustações.

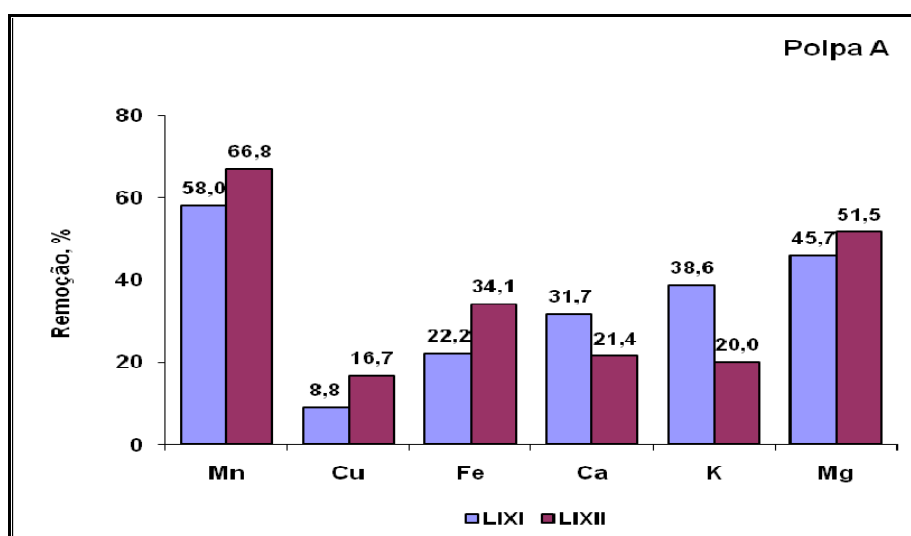


Figura 4 - Remoção de metais para as polpas LIXI e LIXII da amostra de madeira A.



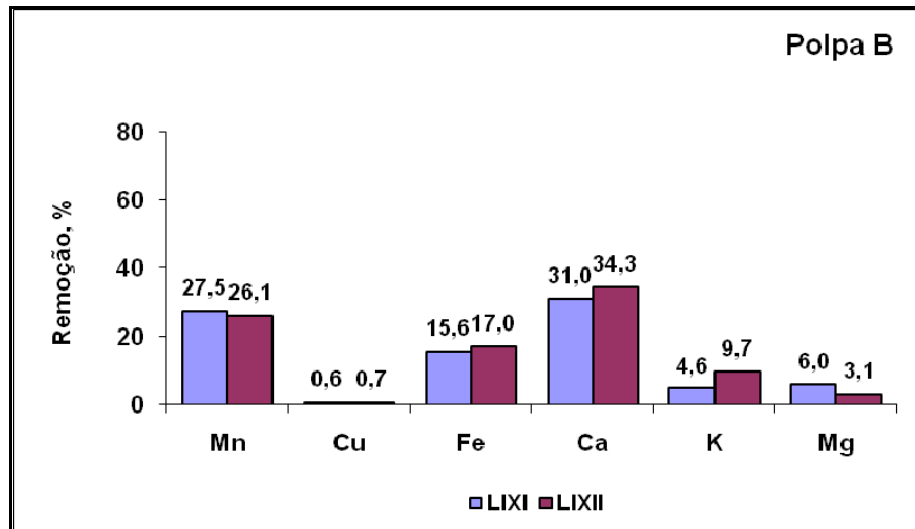


Figura 5 - Remoção de metais para as polpas LIXI e LIXII da amostra de madeira B.

### 4.3. Deslignificação com oxigênio

As polpas marrons, provenientes de cavacos lixiviados e não lixiviados das madeiras A e B foram submetidas a um estágio de deslignificação com oxigênio e os resultados desta etapa são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resumo dos resultados obtidos na deslignificação com oxigênio

Polpas	Kappa			Alvura (% ISO)		
	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII
A	9,9 <sup>bB</sup>	9,5 <sup>aB</sup>	9,8 <sup>bB</sup>	60,5 <sup>aA</sup>	62,7 <sup>cA</sup>	62,0 <sup>bA</sup>
B	9,2 <sup>bA</sup>	9,0 <sup>aA</sup>	9,5 <sup>bA</sup>	62,1 <sup>aB</sup>	64,5 <sup>bB</sup>	64,3 <sup>cB</sup>
Polpas	Viscosidade (cP)			HEXA (mmol/kg)		
	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII
A	30,4 <sup>aA</sup>	38,5 <sup>bA</sup>	40,4 <sup>cA</sup>	45,93 <sup>aB</sup>	46,88 <sup>bB</sup>	51,04 <sup>cB</sup>
B	34,4 <sup>aB</sup>	40,3 <sup>bB</sup>	41,6 <sup>cB</sup>	39,1 <sup>aA</sup>	40,1 <sup>bA</sup>	45,13 <sup>cA</sup>

As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A comparação, dos parâmetros apresentados na Tabela 13, para as amostras de polpa A e B, mostra diferenças significativas entre as polpas. A polpa B apresentou menores valores de número kappa e ácidos hexenurônicos, e maiores valores de alvura e viscosidade, indicando ser uma polpa de mais fácil deslignificação com maior preservação da viscosidade quando comparada à polpa A.

Os números kappa das polpas pré-O<sub>2</sub> A foram estatisticamente superiores ao da polpa pré-O<sub>2</sub> B. Esse resultado pode ser explicado pelo maior teor de HexA na polpa marrom A. É fato conhecido que os HexA são parcela significativa na análise do número kappa. Portanto, polpas marrons com mesmo kappa e teores de HexA diferentes sugerem diferentes teores de lignina na polpa que evidentemente reagirão diferentemente na deslignificação com oxigênio.

A comparação dos tratamentos da polpa pré-O<sub>2</sub> A, segundo a Tabela 13, mostra que os números Kappa das polpas REF e LIXII, não apresentaram diferença estatística significativa, enquanto a polpa LIXI apresentou menor número Kappa aplicando-se as mesmas condições e carga de reagentes. Fato também observado para a polpa B com relação ao número Kappa, contrariando o esperado. Menores valores de Kappa seriam esperados para as polpas lixiviadas, uma vez que, apresentam menores teores de metais de transição, os quais catalisam reações de decomposição de reagentes a base de oxigênio durante a Pré-O<sub>2</sub>. No entanto, esse fato pode ser explicado pela interferência dos ácidos hexenurônicos na análise do número Kappa.

Os efeitos benéficos da remoção de metais de transição, ocasionados pelo tratamento de lixiviação ácida, podem ser observados através do significativo ganho de alvura de ambas as amostras de polpa provenientes de cavacos lixiviados após a deslignificação com oxigênio. Esse efeito traz benefícios ao branqueamento, pois resulta em redução da aplicação de reagentes.

As polpas marrons A e B derivadas de cavacos lixiviados apresentavam viscosidades significativamente superiores às das polpas referência. Entretanto, houve queda vertiginosa da viscosidade destas polpas durante a pré-deslignificação. Portanto, os ganhos expressivos de viscosidade

apresentados pela polpação das madeiras lixiviadas são minimizados pelo efeito da deslignificação com oxigênio.

Os valores de HexA das polpas pré-deslignificadas seguiram, basicamente, a mesma tendência das polpas marrons, fato que já era esperado, uma vez que não há reação dos HexA durante o estágio de pré-O<sub>2</sub>. A amostra de polpa pré-O<sub>2</sub> A, continua apresentando valores significativamente superiores de HexA quando comparado à amostra de polpa pré-O<sub>2</sub> B, para os três níveis de tratamento estudados, fato esse, que pode contribuir posteriormente para elevação do nível de reversão de alvura da polpa branqueada. As polpas pré-O<sub>2</sub> lixiviadas (LIXI e LIXII), de ambas as amostras, também continuaram apresentando teores de HexA superiores quando comparados com as polpas pré-O<sub>2</sub> referência (REF).

#### 4.4. Branqueamento das polpas

As polpas marrons originadas dos cavacos referência e lixiviados, das madeiras A e B, foram pré-deslignificadas com oxigênio e, então, branqueadas, com as seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP. As cargas de cloro ativo total (CAT) utilizadas no branqueamento, a alvura final das polpas branqueadas e o custo de reagentes pelas duas seqüências para as amostras de polpa A e B estão apresentadas na Tabela 14.

As polpas pré-O<sub>2</sub> B, de modo geral, apresentaram menores demandas de cloro ativo e menor custo de reagentes para as duas seqüências estudadas quando comparados as polpas pré-O<sub>2</sub> A, para um mesmo teto de alvura objetivo (90,0 ± 0,5 %ISO). Esse resultado confirma a melhor branqueabilidade da polpa pré-O<sub>2</sub> B, fato que era esperado em virtude da melhor qualidade da polpa após a etapa de deslignificação com oxigênio.

As polpas pré-O<sub>2</sub> A e B lixiviadas (LIXI e LIXII) apresentaram demandas similares de cloro ativo e custos de reagentes semelhantes, para as duas seqüências de branqueamento avaliadas. No entanto, apresentaram menores valores desses parâmetros quando comparadas as amostras de polpa referência, indicando que as polpas lixiviadas apresentam maior branqueabilidade, fato explicável pelo menor teor de metais de transição presentes nessas polpas.

Contraditoriamente ao esperado, a seqüência A(PO)DP para a amostra de polpa pré-O<sub>2</sub> B apresentou menores consumos de cloro ativo e custos de reagentes que à seqüência A/D(PO)DP, enquanto a amostra de polpa pré-O<sub>2</sub> A apresentou valores semelhantes desses parâmetros. Esse resultado pode ser explicado pelo baixo teor de metais originalmente presentes nas polpas A e B.

Tabela 14 – Alvura final e CAT utilizado nos branqueamentos das polpas pelas três diferentes seqüências

		A/D(PO)DP			A(PO)DP		
		REF	LIX I	LIX II	REF	LIX I	LIX II
POLPA A	*CAT, %	3,15	3,21	2,71	2,97	2,7	2,89
	Alvura, % ISO	89,9	89,9	90,1	90,0	89,9	89,9
	Custo reagentes, US\$/tas	24,76	23,00	22,94	24,16	23,28	22,94
		A/D(PO)DP			A(PO)DP		
		REF	LIX I	LIX II	REF	LIX I	LIX II
POLPA B	*CAT, %	3,04	2,57	2,49	3,04	2,35	2,31
	Alvura, % ISO	90,2	90,3	90,1	90,0	90,0	90,1
	Custo reagentes, US\$/tas	24,34	22,44	22,19	23,31	20,62	20,45

\*CAT:  $\text{ClO}_2$  como cloro (%) +  $2,09 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (%)

\*\* Preços médios dos reagentes (US\$/kg):  $\text{ClO}_2 = 1,0$  /  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,85$  /  $\text{NaOH} = 0,5$  /  $\text{MgSO}_4 = 0,27$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,08$  /  $\text{O}_2 = 0,1$ .

Na Tabela 15 e nas Figuras 1A e 2A do apêndice, são apresentados os perfis de alvura durante o branqueamento das polpas para a duas seqüências estudadas. De modo geral, as polpas lixiviadas das madeiras A e B apresentaram melhor evolução de alvura ao longo do branqueamento para as duas seqüências estudadas.

Tabela 15 – Perfis de alvura (% ISO) das polpas ao longo do branqueamento

		A/D(PO)DP				A(PO)DP			
		A/D	(PO)	D	P	A	(PO)	D	P
POLPA A	REF	71,7 <sup>a</sup>	82,3 <sup>a</sup>	87,5 <sup>a</sup>	89,9 <sup>a</sup>	62,9 <sup>a</sup>	73,8 <sup>a</sup>	85,2 <sup>a</sup>	90,0 <sup>a</sup>
	LIX I	73,4 <sup>b</sup>	82,7 <sup>b</sup>	87,4 <sup>a</sup>	89,9 <sup>a</sup>	63,5 <sup>b</sup>	74,3 <sup>b</sup>	84,6 <sup>a</sup>	89,9 <sup>a</sup>
	LIX II	73,2 <sup>b</sup>	82,9 <sup>c</sup>	88,0 <sup>b</sup>	90,1 <sup>a</sup>	62,6 <sup>a</sup>	74,4 <sup>b</sup>	84,5 <sup>a</sup>	89,9 <sup>a</sup>
		A/D(PO)DP				A(PO)DP			
		A/D	(PO)	D	P	A	(PO)	D	P
POLPA B	REF	73,2 <sup>a</sup>	82,7 <sup>a</sup>	87,4 <sup>a</sup>	90,2 <sup>a</sup>	64,2 <sup>a</sup>	74,2 <sup>a</sup>	85,0 <sup>c</sup>	90,0 <sup>a</sup>
	LIX I	74,4 <sup>b</sup>	83,1 <sup>b</sup>	87,8 <sup>b</sup>	90,3 <sup>a</sup>	65,4 <sup>a</sup>	74,7 <sup>b</sup>	84,8 <sup>b</sup>	90,0 <sup>a</sup>
	LIX II	74,7 <sup>c</sup>	84,3 <sup>c</sup>	87,8 <sup>b</sup>	90,1 <sup>a</sup>	64,3 <sup>a</sup>	75,0 <sup>c</sup>	84,0 <sup>a</sup>	90,1 <sup>a</sup>

As médias, em cada coluna, sobrescritas pelas mesmas letras, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

As Figuras 6 e 7 apresentam os consumos de reagentes de branqueamento para as seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP das duas amostras de polpa analisadas. A amostra de polpa A, como já havia sido citada anteriormente, apresentou maior consumo de reagentes de branqueamento nas duas seqüências avaliadas para o mesmo teto de alvura, em relação à amostra de polpa B, impactando assim os custos de branqueamento.

As maiores alvuras apresentadas nos primeiros estágios de branqueamento das polpas lixiviadas das madeiras A e B, utilizando a seqüência A/D(PO)DP, possibilitaram redução de cerca de 30% da carga de peróxido de hidrogênio no estágio de extração alcalina (PO). Já para a seqüência A(PO)DP, não há diferença significativa de alvura após o primeiro estágio de branqueamento, sugerindo que a carga de peróxido fosse a mesma para as polpas referência e lixiviadas. No entanto, houve maior eficiência do estágio (PO), ocasionada pelo menor teor de metais de transição presentes na polpa lixiviada. Isto resultou numa redução de 5 kg ClO<sub>2</sub>/tas e 3 kg ClO<sub>2</sub>/tas no estágio D, para as amostras lixiviadas das polpas A e B, respectivamente.

Portanto, a lixiviação ácida dos cavacos, tanto para as polpas da amostra A quanto para a B, nas duas seqüências avaliadas, apresentou-se como uma alternativa de grande valor para a redução de custos do branqueamento, já que conseguiram redução de reagentes onerosos ao branqueamento. A seqüência A(PO)DP mostrou-se mais promissora, por possibilitar a recirculação dos efluentes e aproveitamento do álcali aplicado no estágio (PO). Isto foi possível devido à menor entrada de metais na planta de branqueamento, proporcionada pela lixiviação ácida de cavacos.

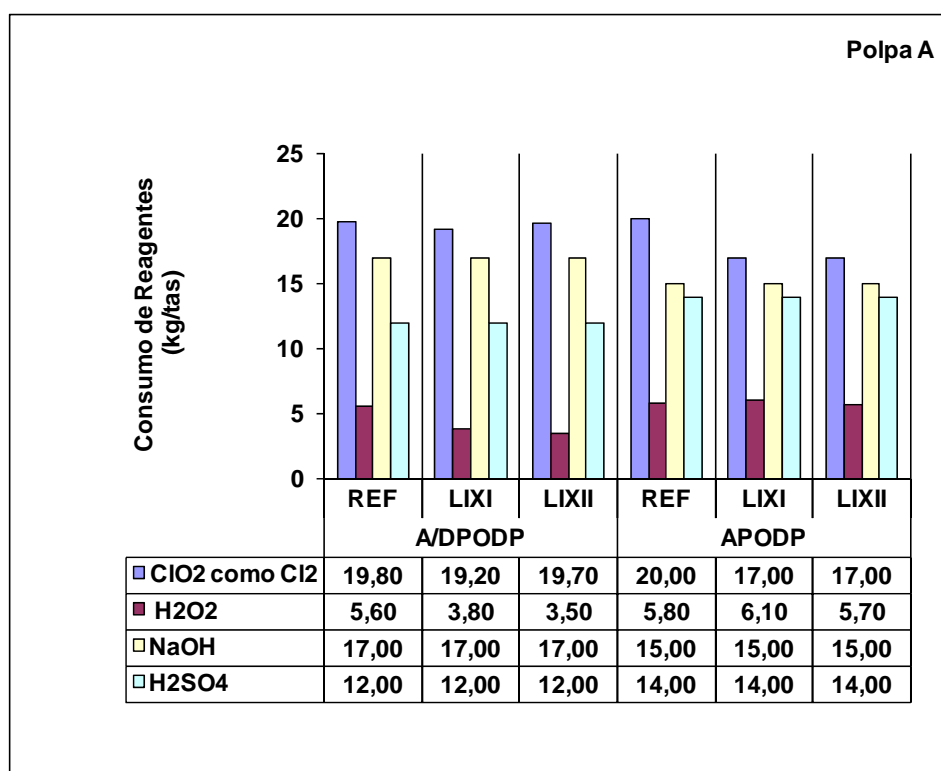


Figura 6 – Consumo de reagentes no branqueamento da amostra de polpa A, para as duas seqüências estudadas.

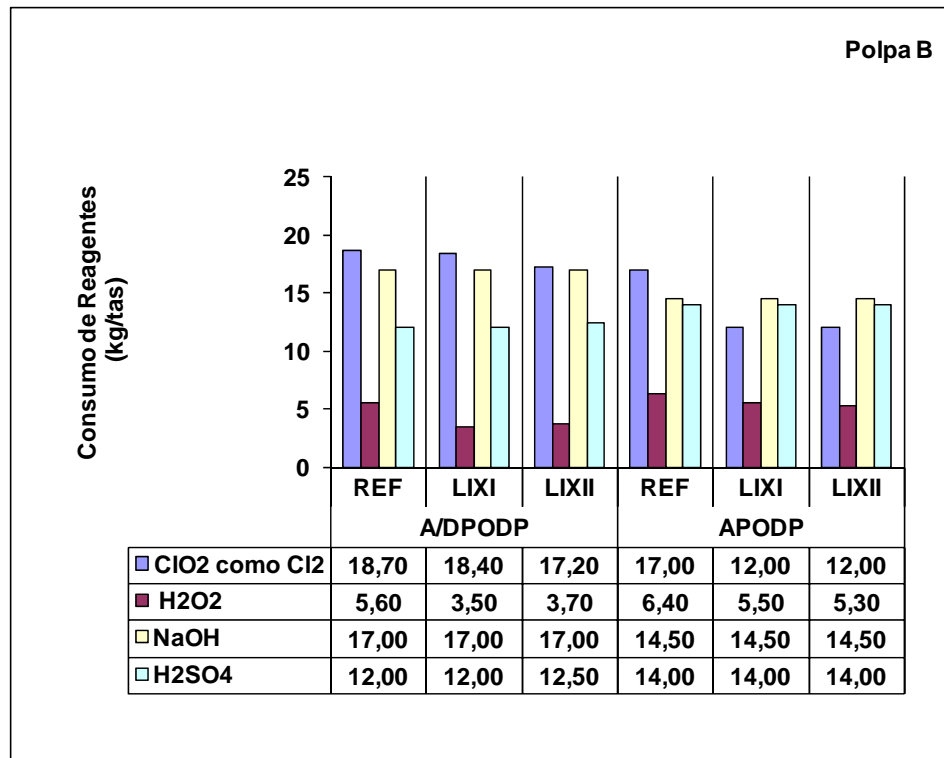


Figura 7 – Consumo de reagentes no branqueamento da amostra de polpa B, para as duas seqüências estudadas.

A Tabela 16 apresenta os perfis de viscosidade das duas amostras de polpas durante o branqueamento, pelas seqüências estudadas. Verifica-se que a lixiviação teve influência positiva na preservação da viscosidade final das duas amostras de polpas estudadas, ao longo do branqueamento. No entanto, os resultados de viscosidade final para a seqüência A/D(PO)DP, nas amostras de polpa A e B, foi superior aos resultados das polpas branqueadas pela seqüência A(PO)DP. Esse resultado pode ser explicado pela elevada carga de dióxido de cloro aplicada após a extração com peróxido pressurizado, que já é responsável por grande parte da degradação da viscosidade da polpa celulósica.



Tabela 16 – Perfis de viscosidade (cP) das polpas ao longo do Branqueamento

		A/D(PO)DP				A(PO)DP			
		A/D	PO	D	P	A	PO	D	P
POLPA A	REF	na	19,4 <sup>a</sup>	na	15,4 <sup>a</sup>	25,2 <sup>a</sup>	22,9 <sup>a</sup>	na	15,3 <sup>a</sup>
	LIX I	na	19,8 <sup>a</sup>	na	20,3 <sup>b</sup>	26,2 <sup>b</sup>	24,0 <sup>b</sup>	na	17,6 <sup>b</sup>
	LIX II	na	27,0 <sup>b</sup>	na	23,3 <sup>c</sup>	30,2 <sup>c</sup>	27,7 <sup>c</sup>	na	17,3 <sup>b</sup>
		A/D(PO)DP				A(PO)DP			
		A/D	PO	D	P	A	PO	D	P
POLPA B	REF	na	22,1 <sup>a</sup>	na	18,7 <sup>a</sup>	27,4 <sup>b</sup>	25,3 <sup>a</sup>	na	16,2 <sup>a</sup>
	LIX I	na	23,5 <sup>a</sup>	na	22,5 <sup>b</sup>	29,2 <sup>b</sup>	27,5 <sup>b</sup>	na	17,4 <sup>b</sup>
	LIX II	na	26,6 <sup>b</sup>	na	25,5 <sup>c</sup>	30,3 <sup>c</sup>	28,5 <sup>c</sup>	na	21,4 <sup>c</sup>

As médias, em cada coluna, sobrescritam pelas mesmas letras, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.  
na = não analisado

A avaliação dos efeitos da lixiviação ácida dos cavacos para as duas amostras de polpa, nas duas seqüências estudadas, de forma geral, apresentou resultados positivos, principalmente com relação à alvura, consumo de reagentes e preservação da viscosidade final das polpas.

Na Tabela 17, são apresentados os valores de número de cor posterior (NCP). Os valores de NCP da amostra de polpa A em alguns casos foram estatisticamente superiores quando comparados à amostra de polpa B, provavelmente em decorrência do maior teor de HexA em sua polpa de origem. Entretanto, não se observou efeito da lixiviação ácida dos cavacos na melhoria da reversão de alvura. Esses resultados sugerem que a lixiviação ácida dos cavacos não apresenta influência direta na estabilidade de alvura das polpas. Esse resultado pouco conclusivo pode ser explicado pelo uso do peróxido de hidrogênio no último estágio de branqueamento das seqüências estudadas, que tende a uniformizar e minimizar os efeitos da reversão de alvura.

Tabela 17 - Reversão de alvura

POLPA		A/D(PO)DP			A(PO)DP		
		REF	LIX I	LIXII	REF	LIX I	LIX II
A	NCP	0,157 <sup>bB</sup>	0,146 <sup>aA</sup>	0,174 <sup>cB</sup>	0,175 <sup>cB</sup>	0,140 <sup>aA</sup>	0,165 <sup>bA</sup>
B		0,144 <sup>aA</sup>	0,142 <sup>aA</sup>	0,154 <sup>bA</sup>	0,165 <sup>bA</sup>	0,136 <sup>aA</sup>	0,164 <sup>bA</sup>

As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas linhas, compararam os tratamentos realizados dentro de cada seqüência de branqueamento e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.5. Caracterização dos efluentes da lixiviação ácida de cavacos

Na Tabela 18, são apresentados às características dos efluentes provenientes das lixiviações com solução de ácido sulfúrico (LIXI) e com filtrado do estágio ácido do branqueamento (LIXII), para os parâmetros DQO, DBO<sub>5</sub> e cor, expressos em kg/tas. No Quadro 22A do apêndice são apresentadas as mesmas características expressas em mg.L<sup>-1</sup>.

Os resultados de DQO, DBO<sub>5</sub> e cor para os efluentes das lixiviações da madeira A foram estatisticamente superiores aos valores encontrados para os efluentes da madeira B. Apenas para o parâmetro DBO<sub>5</sub>, nos efluentes LIXII não houve diferença estatística entre as madeiras. Esses resultados indicam que os impactos dessa tecnologia nos efluentes das fábricas dependem significativamente do tipo de madeira utilizada no processo de produção de polpa celulósica.

O aumento do teor de matéria orgânica nos efluentes da fábrica é um dos inconvenientes da tecnologia de lixiviação ácida de cavacos. No entanto, tecnologicamente, pelos resultados apresentados, esse aumento pode ser compensado pela possibilidade de recirculação dos filtrados alcalinos para o sistema de lavagem de polpa marrom. Entretanto, os valores de cor encontrados podem ocasionar aumentos significativos desse parâmetro no efluente final das fábricas.

A comparação entre os tratamentos LIXI e LIXII das madeiras A e B, comprovam maiores teores de matéria orgânica nos efluentes LIXII. Esse resultado é fruto do teor inicial de matéria orgânica presente no filtrado ácido do branqueamento.

Tabela 18 – Características dos efluentes da lixiviação ácida de cavacos das madeiras A e B, kg/tas.

	<b>Efluente</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO<sub>5</sub>, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Madeira A	LIX I	5,96 <sup>ab</sup>	2,05 <sup>ab</sup>	21,28 <sup>ab</sup>
	LIX II	11,25 <sup>bb</sup>	3,46 <sup>ba</sup>	26,8 <sup>ab</sup>
Madeira B	LIX I	3,07 <sup>aa</sup>	1,05 <sup>aa</sup>	7,50 <sup>aa</sup>
	LIX II	8,67 <sup>ba</sup>	2,89 <sup>ba</sup>	11,10 <sup>ba</sup>

As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, comparam as médias das madeiras A e B e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

#### **4.6. Caracterização dos efluentes das seqüências de branqueamento**

Durante o branqueamento das polpas, três estratégias de reutilização de filtrados foram escolhidas para gerar os efluentes desse estudo. Na Tabela 19, são apresentados os resultados de DQO, DBO<sub>5</sub>, AOX e Cor dos efluentes finais, expressos em kg/tas, originários das seguintes estratégias de recirculação de filtrados: SEQ1 - COZ-(O/O)A/D(PO)DP, SEQ2 - COZ-(O/O)A(PO)DP, SEQ3 - LIX-COZ-(O/O)A(PO)DP. No Quadro 23A do apêndice são apresentados os mesmos resultados expressos em mg.L<sup>-1</sup>. Nas Figuras 8-10 são mostradas as estratégias de recirculação de filtrados empregadas nos três casos.

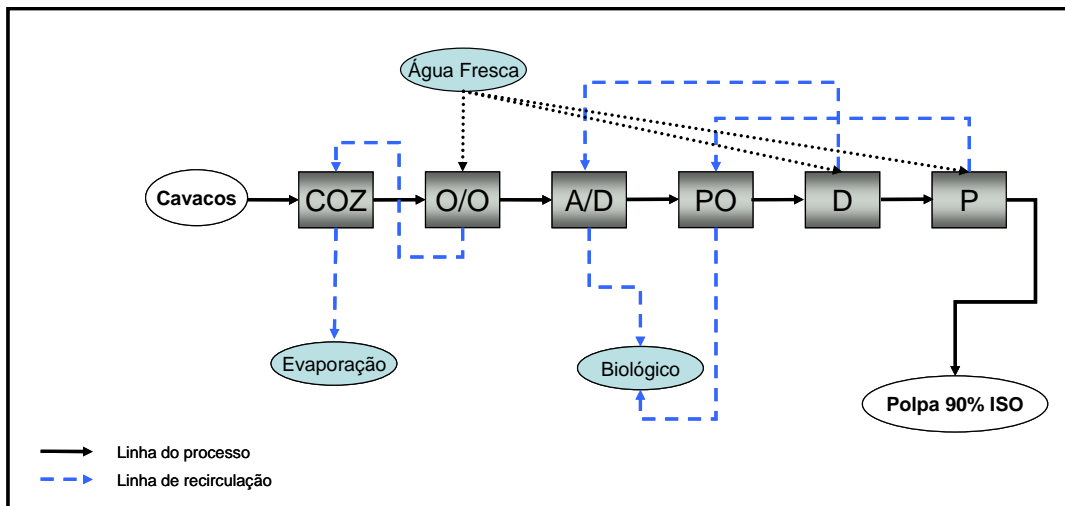


Figura 8 – Fluxograma de recirculação de efluentes da estratégia SEQ1 - COZ-O/OA/D(PO)DP.

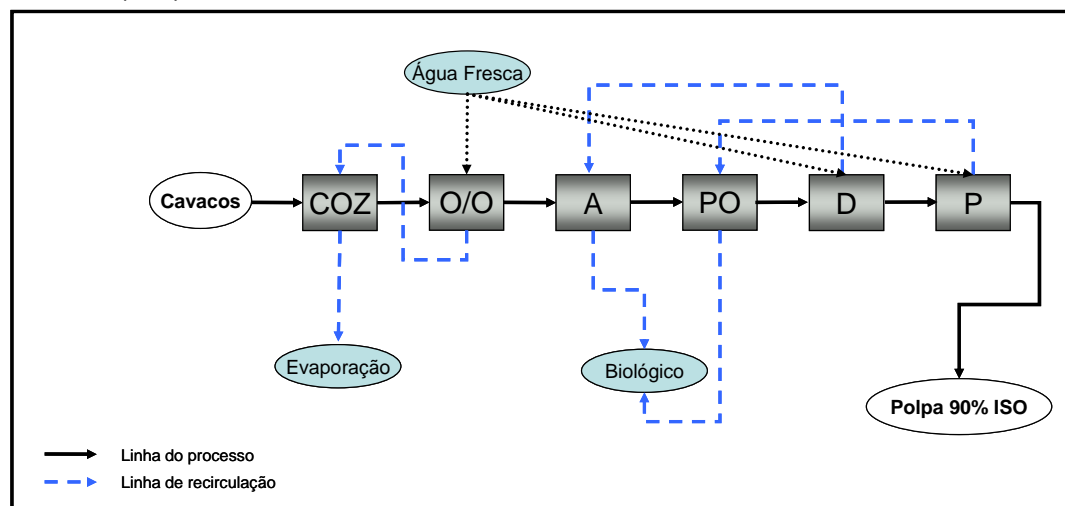


Figura 9 – Fluxograma de recirculação de efluentes da estratégia SEQ2 - COZ-O/OA(PO)DP.

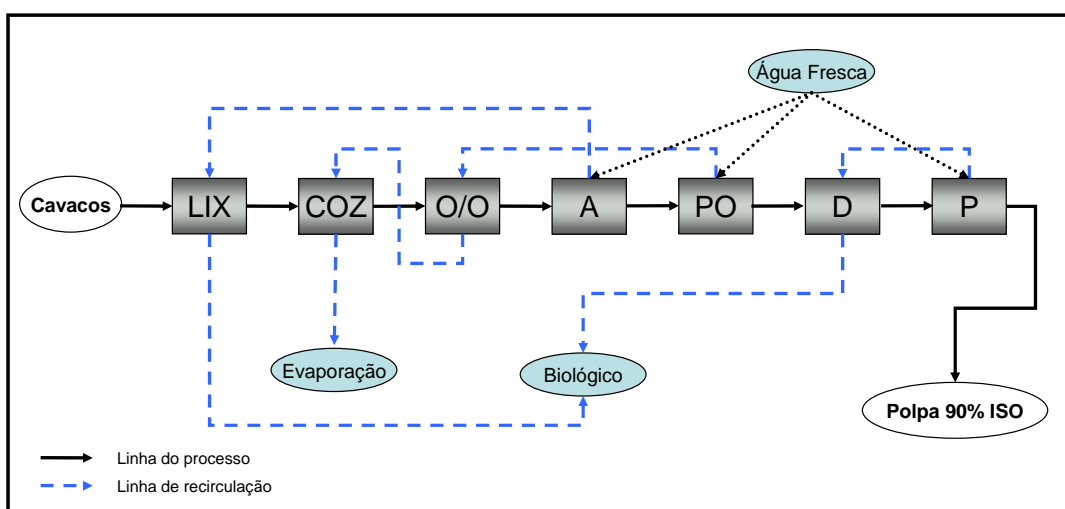


Figura 10 – Fluxograma de recirculação de efluentes da estratégia SEQ3 - LIX-COZ-O/OA(PO)DP.

A comparação dos efluentes das polpas A e B, mostra valores de DQO e DBO<sub>5</sub> estatisticamente superiores para as estratégias SEQ1A e SEQ3A em relação a SEQ1B e a SEQ3B, respectivamente, e iguais para a SEQ2A e SEQ2B. As diferenças entre as polpas A e B para a SEQ1 pode estar relacionada ao menor número Kappa da polpa pré-O<sub>2</sub> B na entrada do branqueamento. O importante nessa análise são os resultados expressivamente superiores de DQO e DBO<sub>5</sub>, da SEQ3A em relação a SEQ3B, que são decorrentes dos maiores teores de matéria orgânica presentes nos efluentes de lixiviação ácida da madeira A. Esse resultado mostra que a qualidade da madeira pode ter influência significativa na carga final dos efluentes das fábricas.

Os valores de AOX são apresentados na Tabela 19. Os resultados não diferiram quando são comparadas as seqüências das polpas A e B, fato esse que não era esperado em virtude da menor carga de dióxido de cloro aplicado para as polpas B. Provavelmente essa redução na carga de dióxido de cloro não tenha sido suficiente para alterar a dinâmica de formação e destruição dos compostos organoclorados nos efluentes das polpas A e B.

Com relação à cor, as estratégias SEQ1A e SEQ2A apresentaram valores estatisticamente superiores e iguais, respectivamente, quando comparados com a SEQ1B e SEQ2B. Esses resultados são explicados pelo maior número Kappa das polpas pré-O<sub>2</sub> A.

Tabela 19 – Características dos efluentes de branqueamento das polpas A e B, kg/tas.

Efluente		DQO, Kg/tas	DBO, Kg/tas	AOX, Kg/tas	Cor, Kg/tas
Polpa A	SEQ1	27,12 <sup>aB</sup>	9,36 <sup>bB</sup>	0,159 <sup>bA</sup>	6,48 <sup>aA</sup>
	SEQ2	30,85 <sup>bA</sup>	12,78 <sup>cA</sup>	0,109 <sup>bA</sup>	7,56 <sup>aB</sup>
	SEQ3	26,48 <sup>aB</sup>	7,16 <sup>aA</sup>	0,097 <sup>aA</sup>	27,57 <sup>bB</sup>
Polpa B	SEQ1	24,01 <sup>aA</sup>	7,55 <sup>bA</sup>	0,158 <sup>cA</sup>	5,94 <sup>aA</sup>
	SEQ2	28,98 <sup>bA</sup>	12,62 <sup>cA</sup>	0,113 <sup>bA</sup>	4,74 <sup>aA</sup>
	SEQ3	22,35 <sup>aA</sup>	7,02 <sup>aA</sup>	0,075 <sup>aA</sup>	10,85 <sup>bA</sup>

As médias de cada polpa sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, comparam as médias dos efluentes originados das polpas A e B e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A estratégia SEQ2 resultou em efluente contendo valores superiores de DQO e DBO<sub>5</sub> em relação às demais para as amostras A e B. Esse fato é explicado pela minimização de matéria orgânica causada pela ação do dióxido de cloro no primeiro estágio de branqueamento da SEQ1, e pela recirculação dos efluentes do estágio (PO) na SEQ3, contribuindo assim para a redução da carga orgânica final desses efluentes, o que do ponto de vista ambiental seria ótimo às fábricas.

Os valores de AOX encontrados nos efluentes da estratégia SEQ3, para as polpas A e B, quando comparados com os valores encontrados nos efluentes SEQ1 e SEQ2, indicam que há redução significativa desse parâmetro quando a lixiviação ácida de cavacos é utilizada anteriormente à polpação, fato que pode ser explicado pela menor carga de reagentes clorados utilizados do branqueamento pela estratégia SEQ3 e também pela utilização do ClO<sub>2</sub>, apenas após a polpa já apresentar uma redução significativa do seu número Kappa. Esse resultado é importante, uma vez que, as fábricas vêm buscando a redução das emissões desses compostos ao longo dos anos.

Com relação à cor, os valores encontrados nos efluentes da estratégia de recirculação SEQ3, das duas polpas avaliadas, foram estatisticamente superiores quando comparados com os efluentes SEQ1, SEQ2. Esse resultado indica que a lixiviação ácida de cavacos pode contribuir significativamente para o aumento de cor dos efluentes finais das fábricas, principalmente, pelo fato das fábricas não apresentarem comumente alternativas de tratamento para esse parâmetro ambiental.

A biodegradabilidade dos efluentes ( $DBO_5/DQO$ ) para os efluentes das polpas A e B é apresentada na Tabela 20. A tratabilidade de efluentes industriais é freqüentemente estimada pela quantificação da biodegradabilidade dos constituintes orgânicos presentes nos efluentes (Metcalf and Eddy, 2003). Os resultados de biodegradabilidade apresentados sugerem que os efluentes da seqüência com lixiviação ácida, ou seja, os efluentes SEQ3 apresentaram pior tratabilidade quando comparados com os efluentes SEQ1 e SEQ2 para ambas as amostras A e B.

Tabela 20 – Biodegradabilidade dos efluentes provenientes das três estratégias de recirculação de filtrados, para amostras A e B

Efluente		$DBO_5/DQO$
Polpa A	SEQ1	0,35 <sup>b</sup>
	SEQ2	0,42 <sup>c</sup>
	SEQ3	0,27 <sup>a</sup>
Polpa B	SEQ1	0,32 <sup>a</sup>
	SEQ2	0,44 <sup>b</sup>
	SEQ3	0,32 <sup>a</sup>

As médias sobrescritas pelas mesmas letras, comparam as médias para cada polpa e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.7. Tratamento dos efluentes da lixiviação ácida dos cavacos

Na tabela 21, são apresentados os valores de DQO, DBO<sub>5</sub> e cor dos efluentes provenientes das lixiviações com solução de ácido sulfúrico (LIXI) e com filtrado do estágio ácido do branqueamento (LIXII), das madeiras A e B, após o tratamento biológico laboratorial, usando reator seqüencial em batelada (RBS), expressos em Kg/tas. No Quadro 24A do apêndice são apresentados os mesmos resultados expressos em mg.L<sup>-1</sup>.

Os efluentes tratados LIXIA e LIXIIA apresentaram valores estatisticamente superiores de DQO, DBO<sub>5</sub> e Cor aos encontrados nos efluentes LIXIB e LIXIIB. Esse resultado pode ser explicado pelos maiores valores desses parâmetros nos efluentes brutos das lixiviações da madeira A. De forma geral, os efluentes LIXII, das madeiras A e B, apresentaram maiores valores dos parâmetros avaliados que os efluentes LIXI.

Tabela 21 – Características dos efluentes da lixiviação ácida das madeiras A e B, após tratamento biológico\*

Efluente		DQO, Kg/tas	DBO <sub>5</sub> , Kg/tas	Cor, Kg/tas
Madeira	LIX I	2,39 <sup>aB</sup>	0,15 <sup>aB</sup>	23,12 <sup>aB</sup>
A	LIX II	4,45 <sup>bB</sup>	0,28 <sup>aA</sup>	26,55 <sup>bB</sup>
Madeira	LIX I	1,39 <sup>aA</sup>	0,09 <sup>aA</sup>	6,21 <sup>aA</sup>
B	LIX II	2,03 <sup>bA</sup>	0,19 <sup>bA</sup>	8,38 <sup>bA</sup>

\* Tratamento biológico em reator seqüencial por batelada; 12h, 35°C, F/M = 0,2 g DQO/g SSV.d

\*\* Valores médios de 15 ciclos de tratamento

\*\*\* As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, comparam as médias das madeiras A e B e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os resultados de eficiência do tratamento biológico são apresentados na Tabela 22. O tratamento para os efluentes lixiviados das duas madeiras, foi



eficiente na remoção de DQO e DBO<sub>5</sub>, com eficiências de 54 e 91%, respectivamente. Esse resultado sugere que esses efluentes são passíveis de tratamento setorial, com significativa redução de sua carga orgânica, após neutralização e resfriamento. No entanto, como já era esperado, houve acréscimo dos valores de cor nos efluentes LIXIA e LIXIIB e remoção de apenas 17 e 23 %, para os efluentes LIXIB e LIXIIB, respectivamente.

Tabela 22 – Eficiência do tratamento de efluentes da lixiviação ácida das polpas provenientes das madeiras A e B

Efluente		DQO, %	DBO, %	Cor, %
Madeira A	LIX I	59,9 ± 5,81	92,7 ± 0,98	-8,6 ± 8,50
	LIX II	60,6 ± 1,32	91,9 ± 0,58	-17,8 ± 3,97
Madeira B	LIX I	54,8 ± 3,04	91,6 ± 0,55	17,3 ± 10,73
	LIX II	80,6 ± 3,56	92,9 ± 1,91	24,5 ± 4,85

\*Valores médios de 15 ciclos de tratamento ± desvio padrão

#### 4.8. Tratamento biológico dos efluentes finais

Na Tabela 23, são apresentados os valores de DQO, DBO<sub>5</sub>, AOX e cor dos efluentes provenientes das estratégias de recirculação de filtrados SEQ1, SEQ2 e SEQ3 (Figs. 2-4) das polpas A e B, após o tratamento biológico laboratorial, usando reator seqüencial em batelada (RBS). No Quadro 25A do apêndice são apresentados os mesmos resultados expressos em mg.L<sup>-1</sup>.

Os resultados de eficiência do tratamento biológico são apresentados na Tabela 24. Os resultados indicam que o tratamento biológico foi bastante eficiente para os parâmetros DQO, DBO<sub>5</sub> e AOX, para as amostras A e B. A eficiência de remoção de DQO variou entre 70 e 90% enquanto a remoção de DBO<sub>5</sub> foi maior que 90% para todos os efluentes. Essas eficiências de remoção são típicas de sistemas de tratamento biológico bem operados em fábricas de polpa kraft (Springer, 1993). O tratamento biológico, como já é fato comprovado na literatura, não apresentou remoção na cor dos efluentes, sendo até piorada

em alguns casos. O aumento de cor é freqüentemente encontrado após o tratamento biológico, como resultado da oxidação parcial da matéria orgânica ou produção de produtos microbiológicos solúveis (Bitton, 1994; Mounteer et al.,2002).

Comparando-se os efluentes derivados das estratégias de recirculação SEQ1, SEQ2 e SEQ3, para as polpas A e B, verifica-se que a eficiência de remoção de DQO, DBO<sub>5</sub> e AOX foram reduzidos para os efluentes contendo filtrado da lixiviação ácida dos cavacos (SEQ3). Os valores de cor dos efluentes SEQ3 tratados foram superiores aos dos efluentes SEQ1 e SEQ2, para as duas polpas, sendo que o efluente SEQ3A apresentou cor 57% superior à do efluente SEQ3B, mais uma vez comprovando a importância da qualidade da madeira de origem.

A avaliação global dos resultados indica que os efluentes da estratégia SEQ3, com lixiviação ácida, para as polpas A e B, apresentaram menor carga orgânica que as demais estratégias. No entanto, foram mais recalcitrantes ao tratamento biológico e também apresentaram níveis de cor mais elevados quando comparadas às estratégias SEQ1 e SEQ2.

As cargas finais de AOX dos efluentes tratados SEQ2 e SEQ3 são inferiores às dos efluentes tratados SEQ1 para as duas polpas estudadas, comprovando que a utilização da seqüência de branqueamento A(PO)DP reduz o teor de AOX nos efluentes em relação à seqüência A/D(PO)DP.

Tabela 23 – Características dos efluentes SEQ1, SEQ2 e SEQ3 das amostras A e B, após tratamento biológico\*

Efluente		DQO, Kg/tas	DBO <sub>5</sub> , Kg/tas	AOX, Kg/tas	Cor, Kg/tas
Polpa A	SEQ1	4,01 <sup>aA</sup>	0,29 <sup>aA</sup>	0,045 <sup>bA</sup>	5,20 <sup>aA</sup>
	SEQ2	4,37 <sup>aA</sup>	0,52 <sup>bA</sup>	0,023 <sup>aA</sup>	7,36 <sup>bB</sup>
	SEQ3	8,18 <sup>bB</sup>	0,65 <sup>bA</sup>	0,027 <sup>aA</sup>	29,70 <sup>cB</sup>
Polpa B	SEQ1	3,71 <sup>aA</sup>	0,42 <sup>aA</sup>	0,055 <sup>bA</sup>	5,94 <sup>aB</sup>
	SEQ2	4,45 <sup>aA</sup>	0,48 <sup>abA</sup>	0,047 <sup>abA</sup>	5,65 <sup>aA</sup>
	SEQ3	5,10 <sup>aB</sup>	0,60 <sup>bA</sup>	0,036 <sup>aA</sup>	12,74 <sup>cA</sup>

\* Tratamento biológico em reator seqüencial por batelada; 12h, 35°C, F/M = 0,2 g DQO/g SSV.d

\*\* Valores médios de 15 ciclos de tratamento

\*\*\*As médias sobrescritas pelas mesmas letras minúsculas, nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. As médias sobrescritas pelas mesmas letras maiúsculas, nas colunas, comparam as médias das madeiras A e B e não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 24 – Eficiência do tratamento biológico dos efluentes SEQ1, SEQ2 e SEQ3 das amostras A e B.

Efluente		DQO, %	DBO <sub>5</sub> , %	AOX, %	Cor, %
Madeira A	SEQ1	83,3 ± 5,07	96,2 ± 0,08	70,1 ± 2,61	19,7 ± 5,28
	SEQ2	84,9 ± 5,31	95,9 ± 0,29	79,1 ± 2,38	2,7 ± 3,98
	SEQ3	69,1 ± 4,52	91,0 ± 1,52	71,7 ± 3,98	-7,7 ± 4,82
Madeira B	SEQ1	86,3 ± 1,98	95,5 ± 0,75	65,0 ± 6,52	0,0 ± 4,39
	SEQ2	85,6 ± 1,91	96,2 ± 0,44	58,3 ± 9,66	-19,7 ± 4,72
	SEQ3	77,2 ± 3,82	91,4 ± 1,20	56,3 ± 3,82	-25,8 ± 7,98

\*Valores médios de 15 ciclos de tratamento ± desvio padrão

## **4.9. Propriedades Físico-Mecânicas das Polpas**

As polpas branqueadas pelas seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, originárias de cavacos lixiviados e não lixiviados das amostras A e B, foram refinadas em diferentes níveis de refino e avaliadas quanto às suas refinabilidades e propriedades físico-mecânicas. Os resultados obtidos em uma série de propriedades estão representados nas Figuras 11 a 17 na forma gráfica. Todas as propriedades foram expressas em função do índice de tração, uma vez que este é de grande importância para a indústria de papéis e, representa a resistência do papel quando submetido a esforços de tração na máquina de papel.

### **4.9.1. Consumo de Energia no Refino**

O refino é um processo que consome grande quantidade de energia, sendo esta operação de grande significado na composição do custo final de fabricação do papel. A Figura 11 mostra o consumo de energia durante o refino das duas amostras de polpas avaliadas, em duas diferentes seqüências de branqueamento, em função do índice de tração. Os resultados indicam não haver efeito das seqüências de branqueamento avaliadas, bem como, dos tratamentos de lixiviação ácida, no consumo de energia para refino da amostra de polpa B. Entretanto, para a amostra de polpa A, as polpas lixiviadas da seqüência de branqueamento APODP apresentaram menores consumos de energia de refino em relação à polpa referência, fato que só foi observado na polpa branqueada pela seqüência A/DPODP após refinamentos acima de 2000 revoluções.

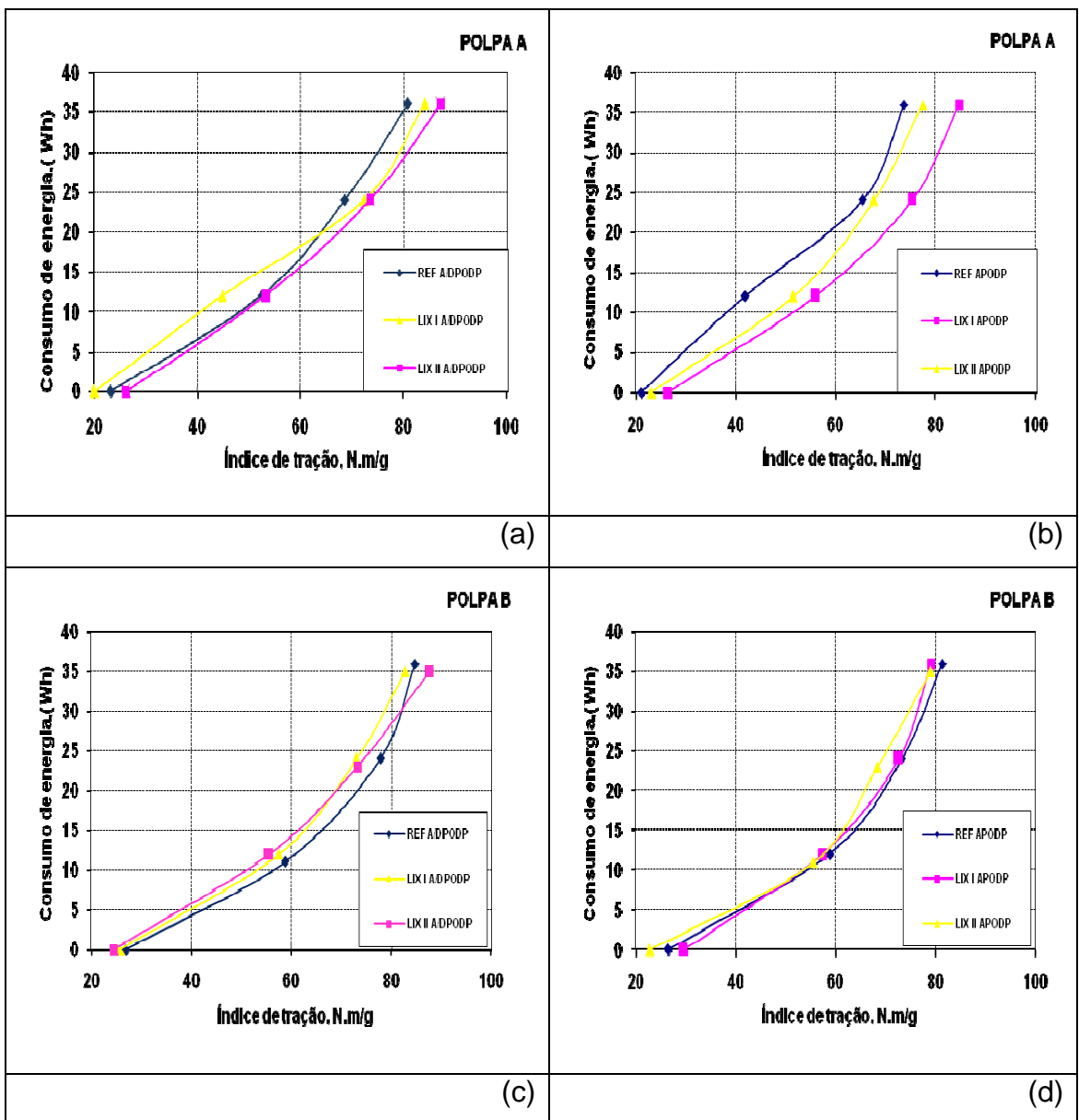


Figura 11 - Consumo de energia no refino em função do índice de tração.

#### 4.9.2. Índice de Arrebetamento

O índice de arrebetamento ou estouro é definido como a força necessária para promover o arrebetamento de uma folha de papel ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente por um diafragma elástico de área circular igual a 962 mm<sup>2</sup>. O teste é realizado num equipamento tipo Mullen e está altamente relacionado à resistência à tração. Ele é influenciado, em maior intensidade, pelo número de ligações entre fibras e pelas forças dessas ligações.

Na Figura 12 são apresentadas às relações entre o índice de arrebetamento e o índice de tração, para as duas amostras de polpas avaliadas. O refino tem efeito bastante positivo nessa propriedade, uma vez que confere maior flexibilidade e melhor conformabilidade às fibras, aumentando o colapsamento entre as fibras e, conseqüentemente, o número de ligações entre fibras.

Como pode ser observado, não há efeito da seqüência de branqueamento empregada, embora as viscosidades finais, das amostras de polpa A e B branqueadas pela seqüência A/D(PO)DP sejam superiores às das polpas branqueadas pela seqüência A(PO)DP. Também não é notado efeito do tratamento de lixiviação ácida para essa propriedade, mesmo com as polpas lixiviadas apresentando viscosidades finais superiores as polpas referências. Esse resultado indica que embora existam diferenças entre as viscosidades finais das polpas essa não foi suficientemente grande para promover diferenças para essa propriedade no papel.

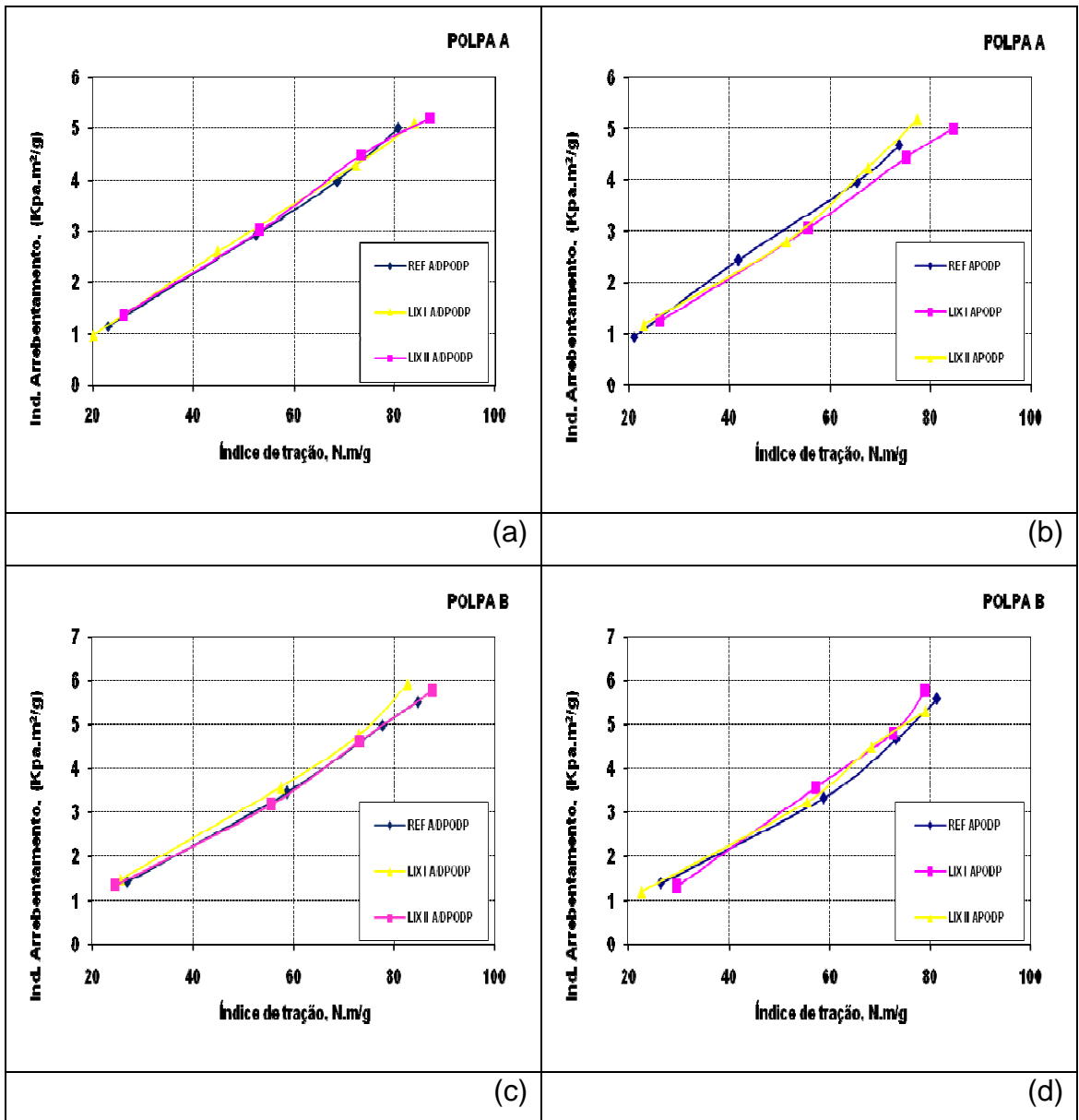


Figura 12 - Índice de arrebentamento em função do índice de tração.

### 4.9.3. Índice de Rasgo

A resistência ao rasgo, por definição, é o trabalho executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após realizar um corte inicial nas amostras, de comprimento específico. O índice de rasgo é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, por sua gramatura. É influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, pelo comprimento, pela espessura de parede das fibras e pelas ligações entre fibras.

As relações entre o índice de rasgo e o índice de tração podem ser visualizadas na Figura 13. Não foi observada influência clara das seqüências, bem como dos tratamentos de lixiviação ácida nesta propriedade, para as amostras de polpa A e B. O que foi claramente notado, é que a amostra A apresenta valores heterogêneos nesta propriedade, quando comparado com a amostra de polpa B. Esse resultado pode ser explicado pela madeira utilizada para a fabricação da polpa A, que partiu de um mix de madeiras. Portanto, essa amostra está sujeita a apresentar maiores variações na morfologia de suas fibras, ou seja, diferentes comprimentos de fibras e espessura de paredes.



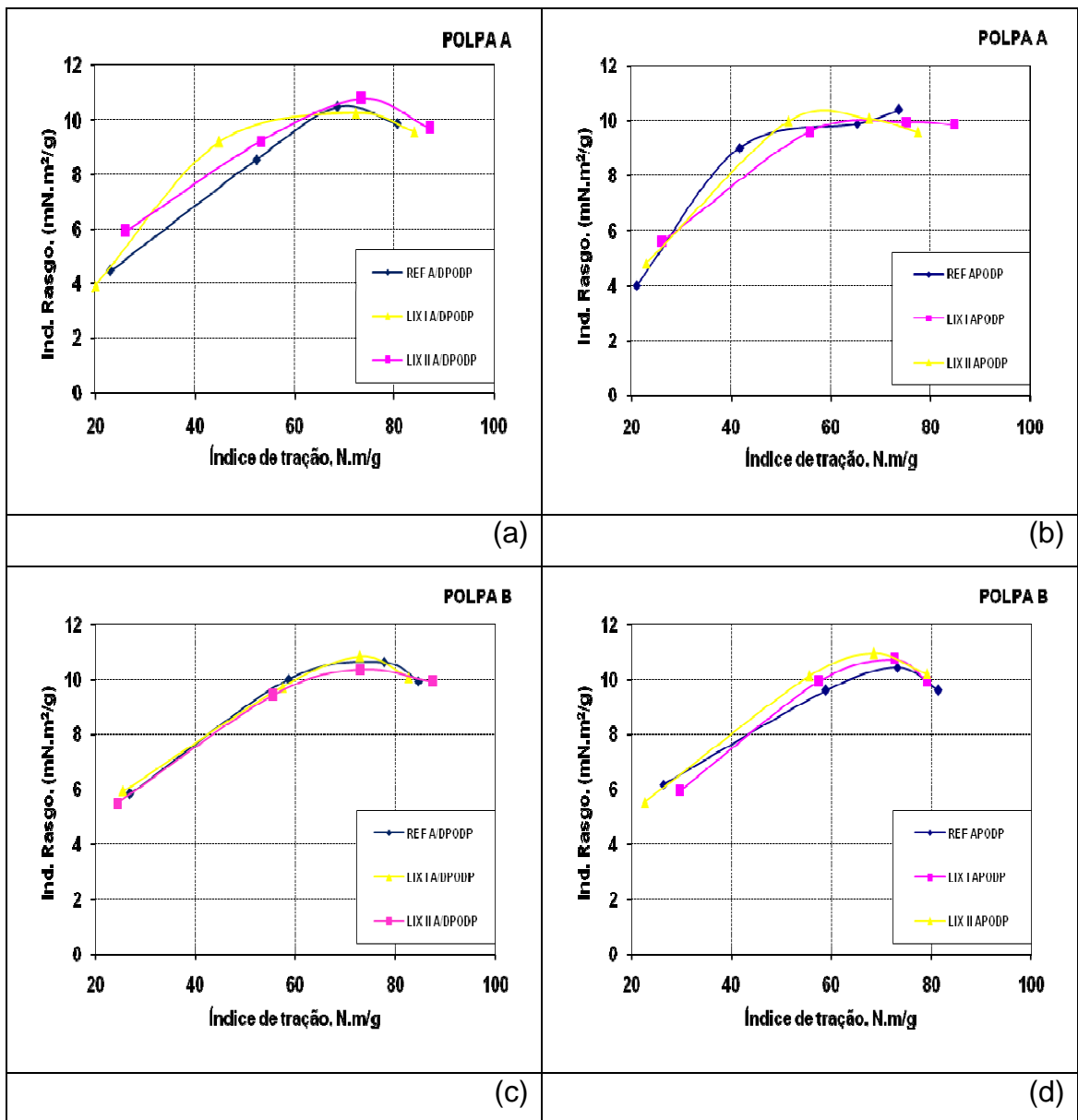


Figura 13 - Índice de rasgo em função do índice de tração.

#### **4.9.4. Módulo de Elasticidade Específico (MOE) e Energia de Deformação (TEA)**

O módulo de elasticidade expressa a capacidade de um material resistir a uma deformação, quando é submetido a um esforço com variação crescente de carga aplicada por unidade de massa do material. O papel, quando submetido a um esforço contínuo, geralmente descreve, inicialmente, um comportamento linear (região elástica) e, após ultrapassar essa região, assume comportamento plástico (região plástica) até atingir a carga máxima que é capaz de absorver, chegando, portanto, ao rompimento. Quanto maior o valor do módulo de elasticidade, maior a capacidade do material em absorver determinada carga, sem sofrer grandes deformações.

A energia de deformação (TEA) mede a habilidade do papel em absorver energia sob condições de aplicação de carga. O TEA é representado pela área sob a curva de força *versus* deformação, que corresponde às regiões de comportamento elástico e plástico do papel. A amostra de papel sofre deformação em regime de tração, em relação à sua forma original.

Nas Figuras 14 e 15, apresentam-se os comportamentos do módulo de elasticidade específico (MOE) e da energia de deformação (TEA), respectivamente, em função do índice de tração, com a evolução do refino, para as amostras de polpa A e B.

Não se observaram diferenças nos valores de módulo de elasticidade, para as amostras de polpa A e B. O resultado também demonstra que a seqüência de branqueamento utilizada, bem como o tratamento de lixiviação ácida antes do cozimento não influenciou nessa propriedade.

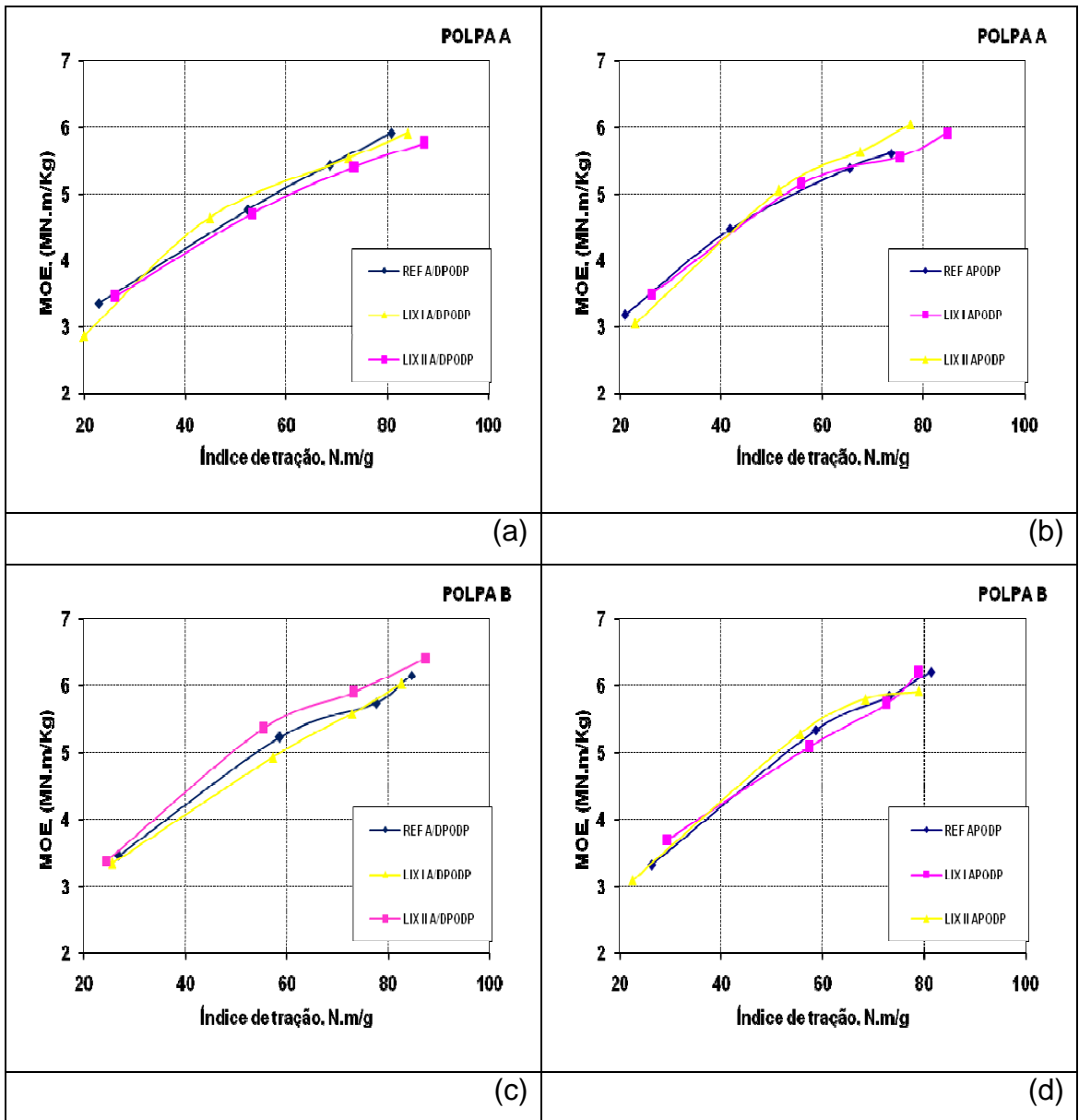


Figura 14 - Módulo de elasticidade em relação ao índice de tração, para as duas amostras de polpa estudadas.

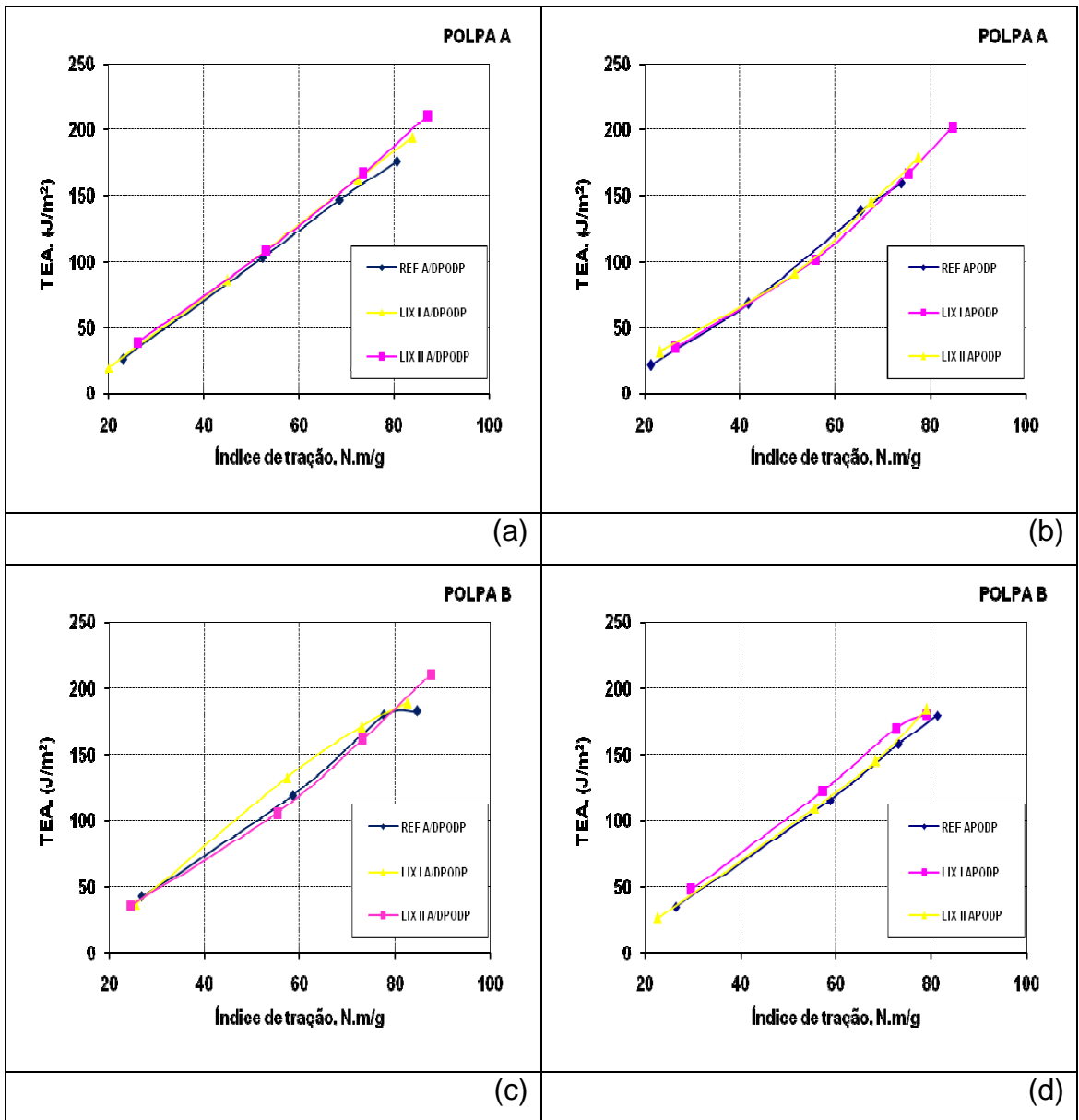


Figura 15 - Energia de deformação em relação ao índice de tração.

#### **4.9.5. Peso Específico Aparente e Volume Específico Aparente**

O peso específico aparente (PEA) e o volume específico aparente (VEA) são propriedades bastante importantes quando se trata de papéis de impressão, já que estão intimamente ligadas com a opacidade do papel. Numa mesma matéria-prima, o aumento no VEA, ou seja, uma diminuição no PEA significa aumento de opacidade. O refino tende a diminuir o VEA, como pode ser visualizado na Figura 16, que contém as relações de VEA com o índice de tração, com a evolução do refino.

Não foram verificadas diferenças nos resultados de VEA, nem no PEA (Figura 17) para as amostras de polpa A e B. O efeito do refino sobre as fibras, na forma como se colapsam, não seguiu tendência coerente, que permita prever como a seqüência de branqueamento utilizada e o tratamento de lixiviação ácida influenciam essas propriedades. Era esperado que as polpas com as maiores viscosidades, ou seja, com as fibras menos danificadas, se colapsassem menos, por serem mais rígidas e, portanto, tivessem maior VEA, mas esse comportamento não foi observado. Comportamento inverso era esperado no caso do peso específico aparente, ou seja, polpas com maiores viscosidades apresentando menores valores de PEA. No entanto, em nenhum dos casos foi observada essa tendência.

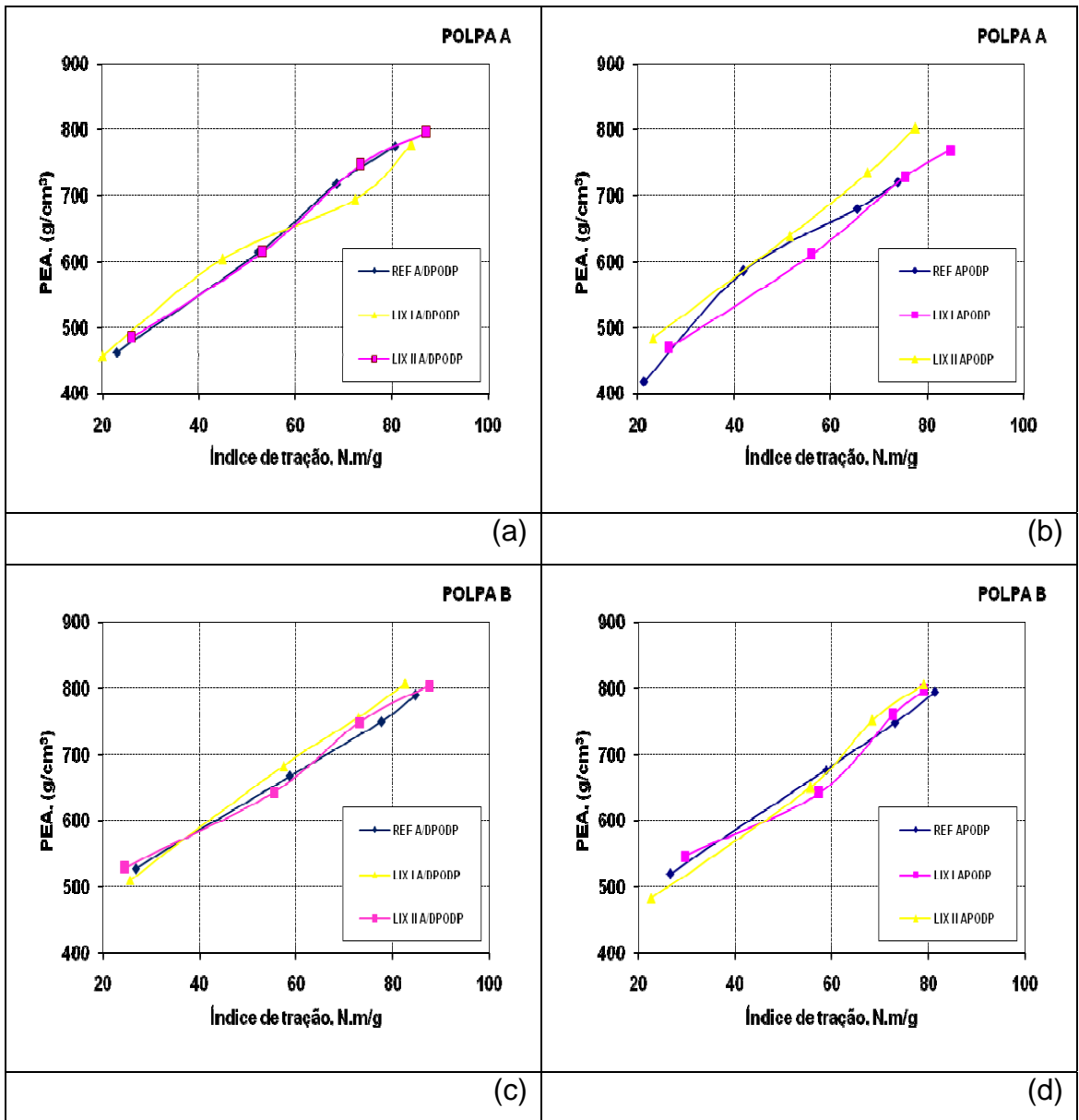


Figura 16 - Volume específico aparente em relação ao índice de tração.

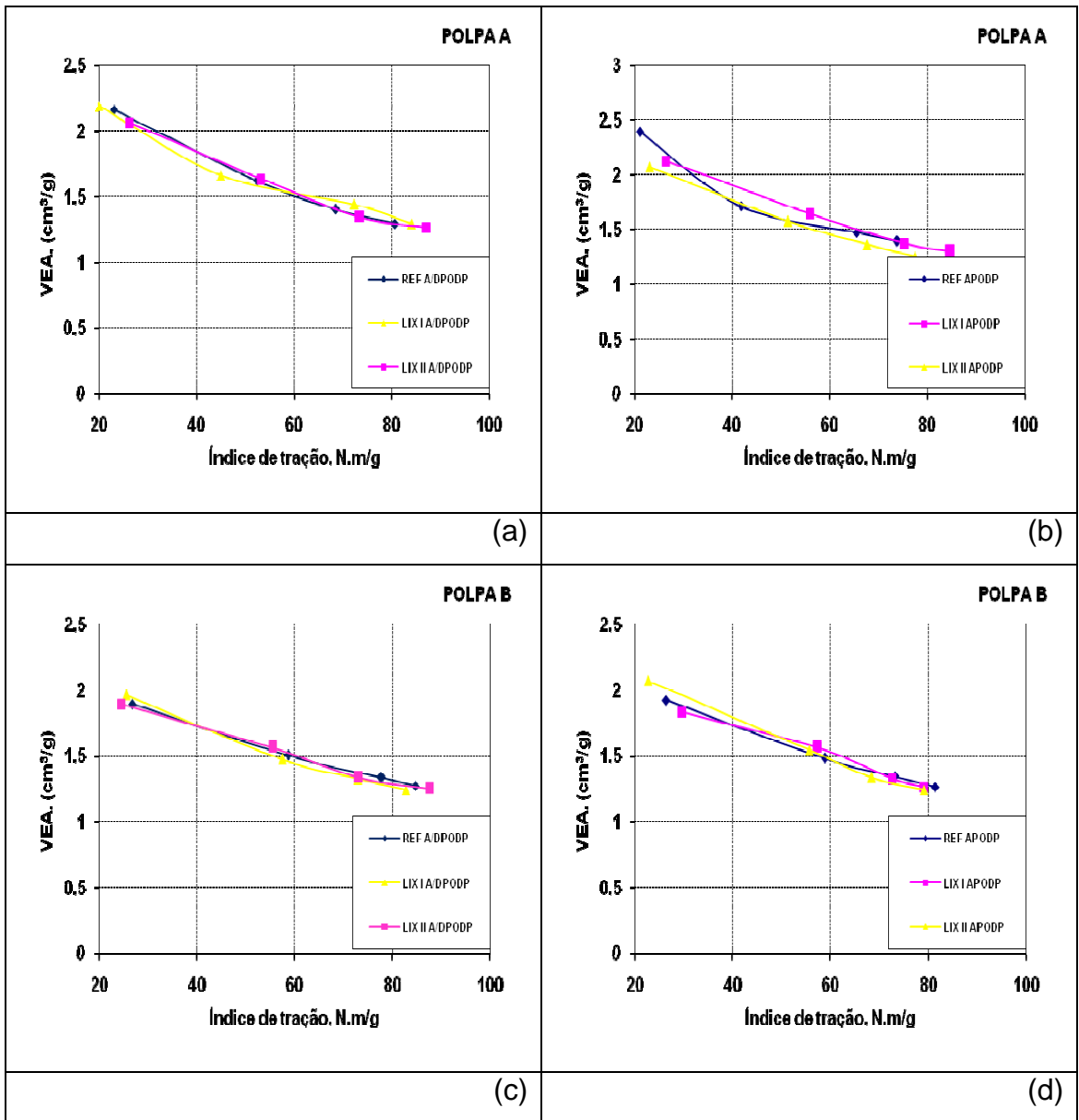


Figura 17 - Peso específico aparente em relação ao índice de tração.

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste estudo foram avaliados os efeitos da lixiviação ácida de cavacos, previamente à polpação kraft, na branqueabilidade e propriedades físico-mecânicas da polpa, e nas características e tratabilidade dos efluentes gerados, para duas amostras de madeira de eucalipto. Os cavacos foram lixiviados com ácido sulfúrico (LIX I) ou filtrado ácido do branqueamento (LIX II) a 70°C, 60 min, pH 2,5 e relação L/M de 4/1. Em seguida, foi realizado cozimento Lo Solids dos cavacos normais (REF) e lixiviados (LIX I e LIX II) até número kappa  $17 \pm 0,5$  em condições constantes, exceto pela carga de álcali efetivo que foi ajustada para o kappa desejado. As polpas marrons foram então deslignificadas com oxigênio e branqueadas utilizando-se as seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP. Após o branqueamento, as polpas foram refinadas em moinho PFI e suas propriedades físico-mecânicas determinadas. Os efluentes da lixiviação ácida foram caracterizados e tratados biologicamente. Foram também avaliadas três estratégias de fechamento dos circuitos de água na linha de fibras, sendo os efluentes delas provenientes também caracterizados e tratados. Os resultados permitiram as seguintes conclusões:

- A lixiviação ácida de cavacos antes do cozimento reduziu o conteúdo de EEP's dos cavacos.
- A remoção de EEP's para a madeira A apresentou a seguinte ordem  $Cl > K > Mn > Mg > Ca > Fe > Cu$  e para a madeira B a ordem de remoção foi  $Cl > K > Mg > Mn > Ca > Fe > Cu$ .
- A lixiviação ácida aumentou em 0,9% o rendimento da polpação Lo-Solids® da madeira A, mas não teve efeito no rendimento para a madeira B.
- Para o mesmo número kappa da polpa, a demanda de carga de álcali efetivo do cozimento para os cavacos lixiviados foi menor, resultando



polpas marrons de viscosidade mais elevadas em relação à referência; nesse particular a lixiviação com filtrado ácido de branqueamento foi superior à lixiviação com ácido sulfúrico.

- As amostras de polpa marrons lixiviadas, das amostras A e B, apresentaram teores de HexA superiores em relação às referências.
- As polpas marrons lixiviadas apresentaram melhor desempenho na pré-deslignificação com oxigênio, resultando em maior alvura.
- As viscosidades das polpas pré-O<sub>2</sub> provenientes de cavacos lixiviadas, apresentam-se significativamente superiores às das polpas referências.
- As demandas de cloro ativo para branqueamento da amostra B foram inferiores aos da amostra A
- As cargas de cloro ativo e custos de reagentes foram menores para as polpas derivadas de cavacos lixiviados, em relação à referência;
- Durante o branqueamento, as alvuras e as viscosidades das polpas lixiviadas das amostras A e B, mantiveram-se mais elevadas.
- As cargas de DQO, DBO e AOX, nos efluentes brutos provenientes da seqüência LIXCOZ(O/O)A(PO)DP foram menores que os das seqüências COZ(O/O)A/D(PO)DP e COZ(O/O)A(PO)DP, enquanto os valores de cor foram superiores.
- O tratamento biológico, para os efluentes gerados a partir da estratégia SEQ3 - LIXCOZ(O/O)A(PO)DP, para as duas madeiras, foi eficiente na remoção de DQO, DBO<sub>5</sub> e AOX, com eficiências acima de 70%, 90% e 56%, respectivamente.
- Os resultados indicam um que os efluentes gerados a partir da estratégia SEQ3 - LIXCOZ(O/O)A(PO)DP embora apresentem menor carga orgânica foram mais recalcitrantes ao tratamento biológico e apresentaram cor mais elevada que os efluentes das demais estratégias.
- A carga final de AOX dos efluentes tratados das seqüências LIXCOZ(O/O)A(PO)DP e COZ(O/O)A(PO)DP é inferior em comparação os efluentes das seqüências COZ(O/O)A/D(PO)DP, para as duas polpas estudadas.
- Não se observaram diferenças marcantes entre as propriedades físico-mecânicas das polpas lixiviadas e de referência, ou seja, a lixiviação ácida

dos cavacos antes do cozimento não acarretou alterações relevantes nas propriedades das polpas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, N. e GUSTAFVSSON, R. Effect of carbohydrate degradation on zero-span tensile strength. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 78, n. 1. p. 97-100. 1995.

ALEN, R. **Basic chemistry of wood delignification**. In: Papermaking Science and Technology, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

ARPALAHTI, O.; ENGDahl, H.; JÄNTTI, J.; KIISKILÄ, E.; LIIRI, O.; PEKKINEN, J.; PUUMALAINEN, R.; SANKALA, H.; VEHEMAAN-KREULA, J. White liquor preparation. In: **Papermaking Science and Technology**, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS DE CELULOSE E PAPEL-ABTCP. **Normas**. Rio de Janeiro, ABNT, 2003.

AXEGARD, Peter. Possibilities for improving the pulping process. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, 2003, Universidade Federal de Viçosa. **Anais...** Viçosa, MG.

BALLEIRINI, Ricardo. **Lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft LO SOLIDS**. 2008. 105p. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BASSA, A.; SACON, V. M.; SILVA JÚNIOR, F. G. e BARRICHELO, L. E. G. Polpação kraft convencional e modificada para madeiras de *Eucalyptus grandis* e híbrido (*E. grandis* x *E. urophylla*). In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL. 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002. 1 CD-ROM.

BEAUDRY, A. R. Manage your metals with a multipurpose chelant. In: PULPING CONFERENCE, 1994, San Diego. **Anais....** Atlanta: Tappi,1994. p. 1245-1271.

BRELID, H. Chip Leaching before Cooking. In: International Conference on New Available Technologies, 7º. **Anais...** 2002, Stockholm.

BRYANT, P. S.; ROBARGE, K.; EDWARDS, L. L. Transition-metal profiles in open and closed kraft fiber lines. **Tappi Journal**, Atlanta, v.76, n. 10, p.148-159, out. 1994.

BUGAJER, S.; LIMA, A. F.; PINHO, M. R. R. Otimização do processo de polpação kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, ano XLI, p. 41-47, fev. 1980.

BUSNARDO, C.A. **Estudos sobre a deslignificação da madeira de Eucalyptus urophylla de origem híbrida, pelo processo kraft, para produção de celulose.** 1981. 194 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CARNEIRO, A.M.O. **Modificações do processo kraft convencional para deslignificação intensiva da madeira de eucalipto.** Viçosa, MG: UFV, 1992. 77 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, 1992.

COLODETTE, J. L. A estabilidade do peróxido de hidrogênio durante o branqueamento de polpa. *Parte I: Na ausência de silicato de sódio.* **O Papel**, São Paulo, n. 11, p. 80-112, nov. 1990a.

COLODETTE, J. L.; DENCE, C. W. J. **Pulp Paper Sci.**15 (3):J79-83 (1989).

CYBIS, L.F. & HORAN, N.J. Uso do pH, redox e O.D. para o controle da nitrificação e desnitrificação em reatores seqüenciais em batelada (RBS). 18º Congresso Brasileiro de Eng. Sanitária e Ambiental, Setembro, 1995, **Anais...**Salvador, Bahia.

FANTUZZI NETO, H. **Dissolução de constituintes químicos da madeira de E. grandis durante a polpação Kraft convencional e modificada.** 1997. 54 p. Dissertação (Mestrado em ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

FOELKEL, C.E.B. Processo kraft. In: **Química dos processos de produção de celulose.** Belo Oriente: CENIBRA/UFV, 1977. 73 p.

FORSSKÅHL, I. **Brightness reversion.** In: Papermaking Science and Technology, Book 3. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: **Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. Ed. Lignins.** New York, Wiley-Interscience, 1971. p.241-266.

GOMIDE, J.L. e DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel** 47(8):36-38, 1986.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. 2005. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore** 29 (1): 129-137.

GOMIDE, J.L.; FANTUZZI NETO, H.; LEITE, H.G. 2004. Estratégia de análise da qualidade de madeira de *Eucalyptus* sp. para produção de celulose. **Revista Árvore** 28 (3): 443-450.

GULLICHSEN, J. **Fiber line operations.** In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

GUPTA, V. N. Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood. **Pulp and Paper Canada**, Ontario, v. 71, n. 18, p. 69-77, sep. 1970.

HARTLER, N. Extend delignification in kraft cooking – a new concept. **Svensk Papperstiding**. v. 81, n. 15, p. 483-484, 1978.

HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. **Evaporation of black liquor.** In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

HUHTINEN, M.; HOTTA, A. **Combustion of Bark.** In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control. **Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry.** Sevilha. Espanha. European Commission. 2000.

IRVINE, G. M., CLARK, N. B., RECUPERO, C. Extend delignification of mature and plantation eucalypt wood. Part 1: The principles of extend delignification, **Appita**, v.41, n.4, p. 251-258, 1994.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. M. Non-process elements in the Kraft cycle, part II: Control and removal options. **Pulp and Paper Canada**. n° 2. p.41-46, 2000.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M. Non-process in the kraft cycle, Part I: sources, levels and process effects. **Pulp and Paper Canada**, v.100, n.9, 1999. p.47-51.

KANGAS, H.; ROBERTSÉN, L.; VUORINEN T. The effect of transition metal ions on the kraft pulping process. **Paperi ja Puu-Paper and Timber**, 84 (7), 2002.

KARHU, J.; SNICKARS, P.; HARJU, L.; IVASKA, A. Two-phase equilibria of metal ions in pulping process from impregnation to oxygen delignification. Part 1. Metal ion concentrations. **Paperi ja Puu-Paper and Timber**, 84 (8), 2002.

KEITAANNIEMI, O.; VIRKOLA, NE. (1982) Undesirable elements in causticizing systems, **Tappi J** 65 (7) 89-92.

KUJALA, M.; SILLANPA, M.; RÄMÖ, J. A method to leach manganese and some other metal cations from pulp matrix to aqueous phase for the subsequent ICP-AES analysis: a potential tool for controlling the metal profile in a pulp bleaching process. **Journal of Cleaner Production**, 12, p.707-712, 2004.

LACHENAL, D. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 6: Hydrogen peroxide as a delignifying agent. Dence C W and Reeve D W. **Pulp Bleaching – Principles and Practice**. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 347-290, 1996.

LINDGREN, K.; BERGLIN, N.; BRELID, H. Effects of the use of an NPE chip kidney in a closed bleach plant. In: TAPPI International Pulp Bleaching Conference. **Anais...** 2002.

LINDHOLM, Carl-Anders. Bleaching. In: **Papermaking Science and Technology**, Book 5. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro, Fapet, Helsinki, 2000.

LUNDQVIST, F.; BRELID, H; ELIASSON, A.; TOMANI, P.; WADSBORN, R. Improved process efficiency by pre-treatment of chips? In: International Conference on New Available Technologies, 8<sup>o</sup>. **Anais...** 2005a, Stockholm.

LUNDQVIST, F; BRELID, H; SALTERBERG, A.; GELLERSTEDT, G; TOMANI, P. Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking. In: Appita Annual Conference and Exhibition, 59<sup>o</sup>. **Anais...** 2005b, Auckland, New Zealand.

MARCOCCIA, B.S. **The theoretical background to Lo-Solids® pulping**. Proc. 82 nd Ann. Mtg CPPA Tech. Sect. B265, 1996a.

MARCOCCIA, B.S., LAAKSO, R., MCCLAIN, G. Lo-Solids® pulping: principles and applications. **Tappi Journal**. v.79, n.6, 1996b. p.179-188.

MARCOCCIA, B.S., STROMBËRG, B., PROUGH, J.R. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids® cooking: a study in progress. In: Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium. **Anais...** Atlanta, 1998. p. 79-89.

McDONOUGH, T. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen Delignification. Dence C W and Reeve D W. **Pulp Bleaching – Principles and Practice**. Tappi Press. Atlanta, Georgia. p. 215-237, 1996.

METCALF & EDDY (2003). **Wastewater Engineering – Treatment/Disposal/Reuse**, 4th ed, McGraw-Hill, New York.

MOUNTEER, A.H., COLODETTE, J.L. and SILVA, D.O. (2002). Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. **Tappi J.**, 1(2), 21.

MOREIRA, E. **Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo Kraft**. 2006. 122 p. Dissertação (Mestrado em ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

NOLASCO, M.A. Tratamento biológico de efluentes da indústria de celulose e papel por aeração estendida modificada. In: 30o Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, **Anais...**São Paulo, 1997.

OLM, L., TISTAD, G. Kinetics of the initial stage of pulping. **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 87, n. 5, p. 458 – 464, 1979.

OLM. L., SANDSTRÖM, P., TEDER, A. Cinética da polpação Kraft e um modelo matemático para deslignificação como base para polpação Kraft modificada. **O Papel**. n.2, p. 25-32, 1988.

PESSOA, C.A. & JORDÃO, E.P. **Tratamento de esgotos domésticos. v.1** - ABES, Rio de Janeiro, 1982.

PIKKA, O.; VESALA, R.; VILPPONEN, A.; DAHLLÖF, H.; GERMGÅRD, U.; NORDEN, S.; BOKSTRÖM, M.; STEFFES, F.; GULLICHSEN J. **Bleaching applications**. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.



SHIN, N.H. & STRÖMBERG, B. Impact of conditions on physical strength of Eucalyptus pulp. In: Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Concepcion. **Anais...**Concepcion, 2005.

SILVA, M. R.; PEIXOTO, M. A. L.; COLODETTE, J. L. Experiência Industrial Utilizando um Estágio Ácido a Quente no Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto - abordando o fechamento do circuito. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35º, 2002. **Anais...** São Paulo.

SJÖBLOM, K., LINDBLAD, M., HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2 The effects of dissolved lignin on the alkalinity. **Paperi ja Puu - Papper och Trä.** n.72, p. 51-54, 1990.

SJÖBLOM, K., MJÖBERG, J., HARTLER, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 1 The effects of the inorganic composition of the cooking liquor. **Paperi ja Puu - Papper och Trä.** n.4, p. 227-240, 1983.

SJÖBLOM, K., MJÖBERG, J., LINDBLAD, M. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 2: The effects of dissolved lignin. **Paperi ja Puu - Papper och Trä.** n.5, p. 452-460, 1988.

SJÖDAHL, R. **Some aspects on the effects of dissolved wood components in kraft pulping.** 2006. 64 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Celulose) – Royal Institute of Technology , Stockholm.

SPRINGER, A.M.. **Industrial Environmental Control – Pulp and Paper Industry.** 2 ed., Atlanta, USA: TAPPI Press, 1993. 699p.

SPRINGER, A.M. **Industrial environmental control: pulp and paper industry.** Atlanta, Georgia: TAPPI Press; 2000.

STRÖMBERG, B. Aumento de rendimento com o processo de cozimento Lo-Solids®. In: Congresso Anual de Celulose e Papel, 35, 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2002, p. 15-38.

ULMGREN, P. Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of the art. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, Stockholm, nº1, p. 32-41, Jan. 1997.

VAKKILAINEN, E. **Chemical recovery**. In: Papermaking Science and Technology, Book 6. Johan Gullichsen and Hannu Paulapuro. Fapet, Helsinki, 2000.

VERRILL, C. L.; FREDERICK JUNIOR, W.J. Evaporator fouling 101 – Sodium salt crystallization and soluble-scale fouling. In: TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference, 15<sup>o</sup>, 2005. **Anais...** Philadelphia.

VON SPERLING, M. 1997. **Princípios de Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Vol. 4.: Lodos Ativados, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, DESA, UFMG.

POKHEREL, D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. **Science of the Total Environment**, Canada, 37– 58p, 2004.

### Apêndice A

Quadro 1A – Caracterização da amostra de madeira A, antes e após lixiviação ácida pelos procedimentos LIX I e LIX II

Parâmetros	Madeira A								
	REF			LIX I			LIX II		
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	529,0	523,0	520,0	na	na	na	na	na	na
Glicanas (%)	45,53	46,27	45,94	46,53	46,13	46,49	45,73	45,72	45,54
Xilanas (%)	12,53	13	12,73	12,55	12,33	12,47	12,46	12,52	12,45
Galactanas (%)	1,08	0,93	0,99	1,02	1,10	1,04	0,95	1,02	1,00
Arabinanas (%)	0,15	0,20	0,17	0,29	0,25	0,26	0,19	0,22	0,26
Mananas (%)	0,97	1,27	1,14	0,77	0,90	0,82	0,86	0,92	0,83
Extrativos (%)	1,73	1,7	1,74	1,45	1,40	1,41	1,39	1,43	1,42
Lignina Solúvel (%)	3,25	3,19	3,29	3,12	3,11	3,15	3,09	3,06	3,09
Lignina Insolúvel (%)	26,31	26,41	26,23	25,95	27,21	26,72	26,92	27,11	26,91
Lignina total (%)	29,56	29,31	29,52	29,07	30,22	29,86	30,01	30,16	30,00
Acetilas (%)	2,67	2,62	2,66	2,67	2,63	2,68	2,64	2,69	2,66
Ácidos urônicos (%)	5,49	4,78	4,7	5,22	5,31	5,13	4,68	4,99	4,79
Cu (mg/kg)	3,8	2,9	3,6	3,0	3,0	2,9	3,0	3,4	3,1
Mg (mg/kg)	88,0	82,0	83,5	49,0	49,5	49,0	45,8	46,5	46,1
Fe (mg/kg)	37,5	39,5	39,1	28,7	27,9	28	30,3	30,9	31
Ca (mg/kg)	524,3	501	513,6	338,8	353,5	356,1	343,5	350	347,6
Mn (mg/kg)	51,5	52,6	53,5	25,7	28	27,9	26,2	25,7	25,3
K (mg/kg)	200,0	314,0	248,0	69,0	95,0	83,5	88,5	60,5	71,5
Cl (mg/kg)	217,7	224,9	220,5	42,2	48,5	44,3	32,4	27,4	30,1

na = não analisado

Quadro 2A – Caracterização da amostra de madeira B, antes e após lixiviação ácida pelos procedimentos LIX I e LIX II

Parâmetros	Madeira B								
	REF			LIX I			LIX II		
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	419,0	424,0	432,0	na	na	na	na	na	na
Glicanas (%)	48,99	48,32	48,61	49,59	49,67	49,65	48,75	47,98	48,28
Xilanas (%)	11,51	11,57	11,51	11,92	12,16	12,09	11,61	11,46	11,51
Galactanas (%)	0,87	0,94	0,89	0,79	0,82	0,83	0,92	0,81	0,84
Arabinanas (%)	0,23	0,2	0,21	0,3	0,25	0,26	0,27	0,25	0,24
Mananas (%)	0,79	0,91	0,86	1,15	1,32	1,19	0,85	0,88	0,84
Extrativos (%)	0,63	0,6	0,59	0,54	0,51	0,5	0,64	0,62	0,6
Lignina Solúvel (%)	3,81	3,85	3,76	3,66	3,68	3,61	3,97	3,93	4,03
Lignina Insolúvel (%)	25,07	25,32	25,15	25,46	25,44	25,49	26	25,57	25,81
Lignina total (%)	28,88	29,06	28,91	29,22	29,12	29,2	29,98	29,5	29,84
Acetilas (%)	2,65	2,63	2,66	2,71	2,74	2,71	2,65	2,68	2,64
Ácidos urônicos (%)	4,69	4,70	4,67	3,51	4,56	4,08	4,17	4,89	4,43
Cu (mg/kg)	2,8	3,7	3,3	2,6	2,8	2,6	3,2	2,9	3,4
Mg (mg/kg)	100,5	92,5	97,4	59,5	54,5	56,4	57,8	63,3	61,3
Fe (mg/kg)	39,0	36,2	37,5	26,3	28,8	27,8	28,4	27,8	27,7
Ca (mg/kg)	947,5	818,3	883,2	562,5	584,8	574,6	571,3	615,8	585,6
Mn (mg/kg)	33,9	32,1	33,1	23,4	22,1	21,6	23,3	21,9	21,9
K (mg/kg)	416,5	446	430,2	61	93	75,6	129,5	145	136,8
Cl (mg/kg)	314,1	322,4	319,2	60,7	55,6	59,2	49	50,5	50,1

na = não analisado

Quadro 3A – Resultados do cozimento Lo-solids até número kappa  $17 \pm 0,5$

Parâmetro	Madeira A									Madeira B								
	REF			LIX I			LIX II			REF			LIX I			LIX II		
Álcali efetivo (%)	19,2	19,2	19,2	18,7	18,7	18,7	17,9	17,9	17,9	16,7	16,7	16,7	16	16	16	15,3	15,3	15,3
Rend. Depurado (%)	51,2	51,2	51,4	51,9	52,2	52,5	51,8	51,7	51,8	55,9	55,8	55,6	55,4	55,4	55,3	56,1	55,9	55,8
Número kappa	16,8	17,3	16,9	17,1	16,9	16,8	16,9	16,6	17	16,8	16,5	16,5	16,5	16,7	17,1	17,2	17,5	17,5
Viscosidade (cP)	61,8	63,5	62,3	66,3	66,9	67,8	101,1	102,6	101,9	76	77,2	78,4	84,5	83,7	86,2	106,8	108	108,6
Alvura (%ISO)	39,6	39,5	39,3	41,5	41,7	41,6	41,2	41,4	41,4	44,1	44,3	43,9	42,4	42,5	42,3	41,7	42	42
HEXA (mmol)	47,0	45,3	46,4	47,0	47,3	47,1	50,1	52,1	51,2	39,5	39,8	39,6	39,6	41,1	41,0	44,9	45,8	45,5
Glicanas (%)	81,2	81,0	81,1	77,7	78,0	77,8	78,2	78,8	78,5	81,5	81,0	81,3	80,4	80,0	80,2	78,5	78,8	78,6
Xilanas (%)	15,5	15,1	15,3	15,3	15,6	15,4	15,3	15,5	15,4	14,3	14,3	14,3	14,2	14,1	14,2	14,8	15,3	15,1
Ácidos urônicos (%)	1,75	1,80	1,74	2,06	1,69	1,80	1,87	1,78	1,80	1,86	1,77	1,80	1,69	1,69	1,79	2,20	2,08	2,12

Quadro 4A – Concentrações de metais nas polpas não-branqueadas

Polpa		Mn, mg/kg	Cu, mg/kg	Fe, mg/kg	Ca, mg/kg	K, mg/kg	Mg, mg/kg
A	REF	10,09	1,23	29,55	376,05	3,54	84,00
		10,07	1,18	29,31	339,05	2,81	74,25
		10,01	1,20	29,25	359,00	2,94	80,14
	LIX I	4,19	1,15	22,34	241,50	1,90	41,25
		4,26	1,07	23,69	246,75	1,89	46,00
		4,23	1,08	22,54	245,78	1,91	42,15
	LIX II	3,29	0,97	20,03	282,00	2,79	37,75
		3,41	1,04	19,03	279,00	2,28	39,00
		3,32	0,99	19,02	283,12	2,36	38,75
B	REF	4,41	1,21	25,35	486,00	2,66	62,25
		4,88	1,21	25,21	507,25	2,81	59,25
		4,52	1,20	24,95	492,25	2,71	60,21
	LIX I	3,30	1,22	21,80	352,00	2,57	51,75
		3,46	1,18	20,90	337,25	2,61	61,00
		3,25	1,19	21,02	335,10	2,62	58,12
	LIX II	3,31	1,18	22,13	310,75	2,10	56,25
		3,58	1,17	19,54	339,50	2,65	60,75
		3,32	1,23	21,02	325,12	2,64	59,12

Quadro 5A – Resultados obtidos na deslignificação com oxigênio

Polpas	Kappa			Alvura (% ISO)		
	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII
A	9,8	9,6	9,8	60,5	62,7	62,0
	9,9	9,4	9,8	60,8	62,9	62,2
	10,0	9,4	9,7	60,1	62,8	62,2
B	9,2	9,0	9,5	62,1	64,5	64,3
	9,0	8,9	9,4	62,2	64,4	64,4
	9,3	9,1	9,3	61,9	64,3	64,5
Polpas	Viscosidade (cP)			HEXA (mmol/kg)		
	REF	LIXI	LIXII	REF	LIXI	LIXII
A	30,3	38,5	40,4	45,67	46,72	51,02
	30,4	37,9	40,2	46,12	47,01	51,20
	30,6	38,3	40,6	46,01	46,91	50,91
B	34,4	40,3	41,6	39,23	39,92	45,32
	34,0	40,0	41,8	38,92	40,32	45,01
	34,4	40,2	41,9	39,11	40,01	45,06

Quadro 6A – Alvura (% ISO) das polpas ao longo do branqueamento

	POLPA A								POLPA B							
	A/DPODP				APODP				A/DPODP				APODP			
	A/D	PO	D	P	A	PO	D	P	A/D	PO	D	P	A	PO	D	P
<b>REF</b>	71,8	82,2	87,5	89,8	62,8	73,7	85,1	89,9	73,2	82,7	87,3	90,2	64,2	74,2	85,0	89,9
	71,6	82,3	87,5	89,9	63,0	73,8	85,2	90,0	73,2	82,7	87,5	90,1	64,2	74,2	85,1	90,0
<b>LIX I</b>	73,4	82,7	87,4	89,9	63,4	74,2	84,5	89,8	74,4	83,0	87,8	90,2	65,4	74,7	84,7	89,9
	73,3	82,6	87,4	89,9	63,5	74,3	84,6	89,9	74,3	83,1	87,8	90,3	65,3	74,6	84,8	90,0
<b>LIX II</b>	73,2	82,9	87,9	90,1	62,5	74,5	84,4	89,8	74,6	84,2	87,8	90,1	64,3	75,0	83,9	90,1
	73,2	82,9	88,0	90,0	62,6	74,3	84,5	89,9	74,7	84,3	87,8	90,0	64,2	74,9	84,0	90,0



Quadro 7A – Viscosidade (cP) das polpas ao longo do Branqueamento

	POLPA A								POLPA B							
	A/DPODP				APODP				A/DPODP				APODP			
	A/D	PO	D	P	A	PO	D	P	A/D	PO	D	P	A	PO	D	P
<b>REF</b>	na	19,5	na	15,5	25,2	23,0	na	15,2	na	22,0	na	18,6	27,3	25,2	na	16,1
	na	19,3	na	15,2	25,2	22,7	na	15,3	na	22,2	na	18,7	27,5	25,3	na	16,3
<b>LIX I</b>	na	19,8	na	20,4	26,2	24,1	na	17,6	na	22,9	na	22,5	29,3	27,4	na	17,4
	na	19,7	na	20,1	26,1	23,9	na	17,5	na	24,0	na	22,5	29,1	27,5	na	17,3
<b>LIXII</b>	na	26,8	na	23,4	30,1	27,6	na	17,2	na	26,7	na	25,6	30,4	28,7	na	21,4
	na	27,1	na	23,2	30,3	27,8	na	17,4	na	26,5	na	25,4	30,2	28,3	na	21,3

na = não analisado

Quadro 8A - Reversão de alvura medido pelo número de cor posterior (NCP)

POLPA	A/D(PO)DP			A(PO)DP		
	REF	LIX I	LIXII	REF	LIX I	LIX II
A	0,156	0,146	0,173	0,174	0,140	0,166
	0,157	0,146	0,174	0,175	0,140	0,164
B	0,143	0,141	0,153	0,164	0,135	0,163
	0,144	0,143	0,154	0,165	0,136	0,164

Quadro 9A – Características dos efluentes da lixiviação ácida de cavacos das madeiras A e B, kg/tas

	Efluente	DQO, kg/tas	DBO5, kg/tas	Cor, kg/tas
Madeira A	LIX I	5,77	2,32	22,45
		6,19	1,86	21,08
		5,92	1,97	20,31
	LIX II	11,97	3,82	24,32
		10,90	3,07	25,45
Madeira B	LIX I	10,88	3,49	30,63
		3,16	1,12	8,12
		3,05	0,87	7,01
	LIX II	3,00	1,16	7,37
		9,30	3,21	10,23
		8,38	2,72	11,34
		8,33	2,74	11,73

Quadro 10A – Características dos efluentes de branqueamento das polpas A e B, kg/tas

	<b>Efluente</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa A	SEQ1	28,23	10,02	0,173	7,01
		27,56	9,12	0,159	6,02
		25,57	8,94	0,145	6,41
	SEQ2	31,45	13,10	0,096	6,96
		30,99	12,71	0,119	7,83
		30,11	12,53	0,113	7,89
	SEQ3	27,12	7,49	0,097	28,01
		25,21	7,23	0,108	27,30
		27,11	6,76	0,086	27,40
Polpa B	SEQ1	25,12	7,67	0,141	6,01
		24,21	7,46	0,156	5,82
		22,70	7,52	0,177	5,99
	SEQ2	29,25	12,81	0,109	4,81
		30,00	12,43	0,124	4,56
		27,69	12,62	0,105	4,85
	SEQ3	22,16	7,32	0,079	9,64
		20,92	6,80	0,080	11,02
		23,97	6,94	0,067	11,89

Quadro 11A – Biodegradabilidade dos efluentes provenientes das três estratégias de recirculação de filtrados, para amostras A e B

<b>Efluente</b>	<b>DBO<sub>5</sub>/DQO</b>	
	<b>Polpa A</b>	<b>Polpa B</b>
SEQ1	0,35	0,31
	0,33	0,31
	0,35	0,33
SEQ2	0,42	0,44
	0,41	0,41
	0,42	0,46
SEQ3	0,28	0,33
	0,29	0,33
	0,25	0,29

Quadro 12A – Características dos efluentes da lixiviação ácida da polpa provenientes da madeiras A, após tratamento biológico

	Efluente	Ciclos	DQO, kg/tas	DBO5, kg/tas	Cor, kg/tas
Madeira A	LIX I	1	2,17	-	23,58
		2	2,25	-	24,78
		3	1,69	-	24,48
		4	2,01	-	22,78
		5	2,25	0,15*	22,98
		6	2,41	-	24,33
		7	2,67	-	25,53
		8	2,45	-	24,78
		9	2,34	-	23,13
		10	2,87	0,13*	22,35
		11	2,19	-	21,98
		12	2,61	-	23,85
		13	2,61	-	21,00
		14	3,10	-	23,03
		15	2,28	0,17*	18,23
	LIX II	1	4,49	-	25,41
		2	4,30	-	26,01
		3	4,10	-	27,96
		4	4,40	-	25,86
		5	4,69	0,28*	25,05
		6	4,46	-	24,15
		7	4,49	-	24,45
		8	4,37	-	26,10
		9	4,40	-	24,06
		10	4,67	0,30*	25,56
		11	4,37	-	30,01
		12	4,50	-	31,88
		13	4,49	-	31,75
		14	4,72	-	25,68
		15	4,38	0,26*	24,37

\* Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 13A – Características dos efluentes da lixiviação ácida da polpa provenientes da madeiras B, após tratamento biológico

	Efluente	Ciclos	DQO, kg/tas	DBO5, kg/tas	Cor, kg/tas
Madeira A	LIX I	1	1,31	-	7,37
		2	1,45	-	7,33
		3	1,39	-	7,33
		4	1,36	-	5,57
		5	1,50	0,09*	5,72
		6	1,34	-	5,72
		7	1,37	-	5,57
		8	1,38	-	7,52
		9	1,20	-	5,72
		10	1,36	0,10*	5,57
		11	1,27	-	6,85
		12	1,36	-	5,72
		13	1,45	-	5,57
		14	1,52	-	5,50
		15	1,54	0,08*	6,05
	LIX II	1	2,13	-	7,97
		2	1,96	-	8,50
		3	1,97	-	7,82
		4	1,99	-	7,67
		5	2,13	0,20*	7,67
		6	1,52	-	8,42
		7	2,14	-	8,35
		8	2,03	-	9,69
		9	2,00	-	8,79
		10	2,17	0,22*	8,72
		11	1,96	-	8,64
		12	2,20	-	7,97
		13	1,46	-	8,57
		14	2,31	-	8,79
		15	2,53	0,16*	8,08

\* Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 14A – Características dos efluentes SEQ1 da amostra A, após tratamento biológico

	<b>Efluente</b>	<b>Ciclos</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO5, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa A	SEQ1	1	6,66	-	-	5,96
		2	6,93	-	-	5,22
		3	4,78	-	-	5,69
		4	3,83	-	-	5,69
		5	3,31	0,29*	0,05*	5,29
		6	2,99	-	-	5,22
		7	3,31	-	-	4,88
		8	3,37	-	-	5,02
		9	3,34	-	-	4,75
		10	3,37	0,29*	0,04*	4,95
		11	3,33	-	-	5,15
		12	4,28	-	-	5,15
		13	3,42	-	-	4,81
		14	3,35	-	-	5,08
		15	3,92	0,29*	0,05*	5,15

\* Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 15A – Características dos efluentes SEQ2 da amostra A, após tratamento biológico

	<b>Efluente</b>	<b>Ciclos</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO5, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa A	SEQ2	1	6,88	-	-	7,11
		2	7,24	-	-	6,77
		3	6,57	-	-	7,65
		4	4,15	-	-	7,71
		5	6,17	0,54*	0,02*	7,38
		6	3,30	-	-	7,78
		7	3,31	-	-	7,44
		8	3,28	-	-	7,58
		9	3,27	-	-	7,31
		10	3,33	0,47*	0,02*	7,24
		11	3,28	-	-	7,58
		12	3,32	-	-	7,31
		13	3,31	-	-	7,38
		14	3,31	-	-	6,77
		15	4,79	0,54*	0,02*	7,38

\* Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 16A – Características dos efluentes SEQ3 da amostra A, após tratamento biológico

	<b>Efluente</b>	<b>Ciclos</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO5, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa A	SEQ3	1	8,61	-	-	32,36
		2	8,04	-	-	28,51
		3	7,20	-	-	29,11
		4	6,99	-	-	29,70
		5	9,06	0,75*	0,03*	30,92
		6	7,93	-	-	29,43
		7	8,23	-	-	27,62
		8	6,80	-	-	28,22
		9	9,39	-	-	30,27
		10	6,28	0,66*	0,02*	31,05
		11	6,96	-	-	31,40
		12	7,88	-	-	28,51
		13	9,85	-	-	29,11
		14	10,08	-	-	30,32
		15	9,48	0,53*	0,03*	28,92

\* Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 17A – Características dos efluentes SEQ1 da amostra B, após tratamento biológico

	<b>Efluente</b>	<b>Ciclos</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO5, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa B	SEQ1	1	4,24	-	-	6,09
		2	3,70	-	-	6,36
		3	3,31	-	-	5,96
		4	3,35	-	-	5,76
		5	3,28	0,35*	0,05*	5,76
		6	3,38	-	-	5,83
		7	3,31	-	-	5,83
		8	3,88	-	-	5,96
		9	4,82	-	-	6,16
		10	4,87	0,43*	0,07*	6,50
		11	3,35	-	-	5,49
		12	3,61	-	-	5,76
		13	3,35	-	-	5,83
		14	3,88	-	-	6,03
		15	3,35	0,49*	0,05*	5,76

\*Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 18A – Características dos efluentes SEQ2 da amostra B, após tratamento biológico

	<b>Efluente</b>	<b>Ciclos</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO5, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa B	SEQ2	1	4,78	-	-	5,38
		2	5,09	-	-	5,89
		3	4,42	-	-	5,62
		4	3,35	-	-	5,76
		5	3,64	0,47*	0,06*	5,29
		6	4,42	-	-	5,83
		7	4,82	-	-	5,73
		8	4,82	-	-	5,58
		9	4,73	-	-	5,89
		10	4,82	0,54*	0,05*	5,83
		11	3,35	-	-	5,22
		12	4,01	-	-	5,42
		13	4,60	-	-	5,83
		14	4,87	-	-	5,76
		15	5,04	0,43*	0,04*	5,69

\*Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.

Quadro 19A – Características dos efluentes SEQ3 da amostra B, após tratamento biológico

	<b>Efluente</b>	<b>Ciclos</b>	<b>DQO, kg/tas</b>	<b>DBO5, kg/tas</b>	<b>AOX, kg/tas</b>	<b>Cor, kg/tas</b>
Polpa B	SEQ3	1	4,37	-	-	13,25
		2	3,69	-	-	14,26
		3	3,63	-	-	13,25
		4	3,96	-	-	13,76
		5	5,61	0,58*	0,03*	12,24
		6	5,54	-	-	12,74
		7	5,68	-	-	11,73
		8	5,34	-	-	12,74
		9	5,64	-	-	13,00
		10	4,37	0,69*	0,03*	11,22
		11	5,58	-	-	13,25
		12	5,21	-	-	12,56
		13	6,22	-	-	12,20
		14	5,91	-	-	11,77
		15	5,71	0,53*	0,04*	13,10

\* Amostra composta de cinco ciclos de tratamento.



Quadro 20A – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas da amostra A

Amostra	Revolução	Consumo		Espesura µm	Peso Esp. Aparente Kg/m <sup>3</sup>	Vol.Esp. Aparente cm <sup>3</sup> /g	T.E.A J/m <sup>2</sup>	M.O.E. MNm/kg	Índice Tração N.m/g	Índice Arreb. kPa.m <sup>2</sup> /g	Índice Rasgo mN.m <sup>2</sup> /g	Alongamento %	Resist. P. Ar s/100cm <sup>3</sup>
		Energia Wh	°SR										
A-REF-(O/O)APODP	0	0	18,0	155	418,39	2,39	21,85	3,18	21,13	0,94	3,98	2,11	0,46
	1000	12	26,0	110	585,71	1,71	68,69	4,47	41,82	2,44	9,00	3,45	2,08
	2000	24	37,0	95	680,18	1,47	138,07	5,39	65,41	3,96	9,87	4,68	10,14
	3000	36	55,0	90	719,73	1,39	159,09	5,61	73,73	4,68	10,40	4,82	42,90
A-LIX-I-(O/O)APODP	0	0	18,0	140	469,08	2,13	34,71	3,49	26,36	1,26	5,59	2,64	0,62
	1000	12	28,0	107	609,66	1,64	101,35	5,14	55,85	3,06	9,58	3,94	3,32
	2000	24	45,0	88	728,18	1,37	167,35	5,55	75,29	4,45	9,94	5,03	27,39
	3000	36	56,0	85	769,33	1,30	201,80	5,91	84,69	5,02	9,86	5,38	91,34
A-LIX-II-(O/O)APODP	0	0	18,0	135	483,51	2,07	31,77	3,05	23,06	1,18	4,80	2,71	0,69
	1000	12	27,0	102	638,96	1,57	91,47	5,05	51,45	2,80	9,96	3,75	3,24
	2000	24	39,0	87	735,40	1,36	144,77	5,64	67,60	4,25	10,07	4,62	17,18
	3000	36	56,0	80	802,08	1,25	179,33	6,04	77,42	5,18	9,57	5,01	100,58
A-REF-(O/O)A/DPODP	0	0	18,0	135	462,87	2,16	26,98	3,35	23,12	1,14	4,47	2,36	0,53
	1000	12	26,0	105	614,07	1,62	103,14	4,76	52,44	2,92	8,55	4,25	3,06
	2000	24	38,0	90	717,52	1,40	146,94	5,43	68,54	3,98	10,48	4,80	14,21
	3000	36	56,0	82	774,78	1,29	176,21	5,91	80,68	5,00	9,87	4,95	79,15
A-LIX-I-(O/O)A/DPODP	0	0	17,0	138	457,58	2,19	19,98	2,87	20,03	0,97	3,90	2,04	0,46
	1000	12	27,0	105	603,94	1,66	86,09	4,64	44,91	2,60	9,20	3,86	2,09
	2000	24	38,0	93	694,16	1,44	162,76	5,54	72,35	4,29	10,27	5,00	13,17
	3000	36	58,0	82	777,45	1,29	194,41	5,91	83,96	5,10	9,57	5,27	75,66
A-LIX-II-(O/O)A/DPODP	0	0	18,0	133	484,57	2,06	38,76	3,45	26,16	1,37	5,91	2,93	0,71
	1000	12	26,0	105	614,07	1,63	108,43	4,70	53,27	3,01	9,22	4,41	4,12
	2000	24	39,0	85	746,86	1,34	166,90	5,40	73,45	4,49	10,80	5,11	26,02
	3000	36	57,0	83	795,18	1,26	210,96	5,77	87,11	5,21	9,70	5,52	165,61

NOTA: Revoluções= n° de revoluções do refinador, T.E.A.= Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler; M.O.E.= Módulo de Elasticidade Específico.

Quadro 21A – Resultados dos testes físico-mecânicos das polpas da amostra B

Amostra	Revolução	Consumo Energia Wh	°SR	Espes-sura $\mu\text{m}$	Peso Esp. Aparente $\text{Kg/m}^3$	Vol.Esp. Aparente $\text{cm}^3/\text{g}$	T.E.A. $\text{J/m}^2$	M.O.E. $\text{MNm/kg}$	Índice Tração $\text{N.m/g}$	Índice Arreb. $\text{kPa.m}^2/\text{g}$	Índice Rasgo $\text{mN.m}^2/\text{g}$	Alongamento%	Resist. P.Ar $\text{s}/100\text{cm}^3$
B-REF--(O/O)APODP	0	0	18,0	122	520,39	1,92	34,79	3,32	26,48	1,39	6,16	2,68	0,83
	1000	12	26,0	95	676,62	1,48	115,52	5,34	58,83	3,33	9,58	4,26	4,87
	2000	24	38,0	85	748,61	1,34	158,01	5,84	73,20	4,67	10,43	4,82	32,63
	3000	36	55,0	80	794,15	1,26	179,74	6,22	81,36	5,59	9,59	5,00	141,99
B-LIX-I-(O/O)APODP	0	0	20,0	118	546,59	1,83	47,86	3,70	29,61	1,31	5,93	3,23	1,15
	1000	12	27,0	100	641,69	1,56	122,56	5,08	57,38	3,57	9,91	4,58	5,39
	2000	24	40,0	85	759,61	1,32	170,12	5,74	72,62	4,80	10,73	5,13	33,29
	3000	36	57,0	80	796,49	1,26	180,15	6,21	79,06	5,76	9,93	4,98	198,06
B-LIX-II-(O/O)APODP	0	0	20,0	135	482,77	2,07	26,24	3,09	22,70	1,20	5,52	2,30	0,76
	1000	11	28,0	100	650,75	1,54	109,52	5,28	55,59	3,24	10,12	4,19	4,14
	2000	23	41,0	85	752,71	1,33	145,14	5,81	68,39	4,50	10,95	4,58	22,57
	3000	35	59,0	80	805,97	1,24	184,39	5,92	79,04	5,31	10,20	5,11	132,79
B-REF-(O/O)A/DPODP	0	0	20,0	120	529,02	1,89	42,80	3,46	26,87	1,41	5,82	3,19	0,94
	1000	11	26,0	97	666,56	1,50	119,08	5,23	58,67	3,46	9,99	4,38	4,97
	2000	24	41,0	85	750,13	1,33	179,84	5,75	77,71	4,99	10,63	5,22	38,63
	3000	36	54,0	80	789,55	1,27	182,74	6,16	84,66	5,52	9,93	4,88	129,60
B-LIXI(O/O)A/DPODP	0	0	18,0	127	510,83	1,96	37,23	3,34	25,63	1,48	5,93	2,88	0,99
	1000	12	27,0	95	682,17	1,47	132,46	4,93	57,41	3,58	9,71	4,95	4,88
	2000	24	40,0	85	755,87	1,32	171,57	5,59	72,95	4,76	10,84	5,19	27,84
	3000	35	56,0	80	806,97	1,24	189,32	6,03	82,69	5,93	10,07	5,10	161,35
BLIXII(O/O)A/DPODP	0	0	18,0	120	529,44	1,89	35,62	3,38	24,50	1,34	5,48	2,76	0,84
	1000	12	28,0	100	642,58	1,56	105,90	5,36	55,43	3,18	9,40	4,00	4,29
	2000	23	44,0	85	749,20	1,33	161,40	5,90	73,14	4,62	10,36	4,47	31,57
	3000	35	59,0	80	803,11	1,25	210,49	6,42	87,55	5,76	9,90	5,19	187,03

NOTA: Revoluções= n° de revoluções do refinador, T.E.A.= Energia absorvida em regime de tração, °SR = Schopper Riegler; M.O.E.= Módulo de Elasticidade Específico.

Quadro 22A – Características dos efluentes da lixiviação ácida de cavacos das madeiras A e B, expressos em mg.L<sup>-1</sup>

	<b>Efluente</b>	<b>DQO, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>DBO<sub>5</sub>, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>Cor, mg.L<sup>-1</sup></b>
Madeira A	LIX I	46	16	163
	LIX II	86	27	205
Madeira B	LIX I	22	8	54
	LIX II	63	21	80

Quadro 23A – Características dos efluentes de branqueamento das polpas A e B, expressos em mg.L<sup>-1</sup>

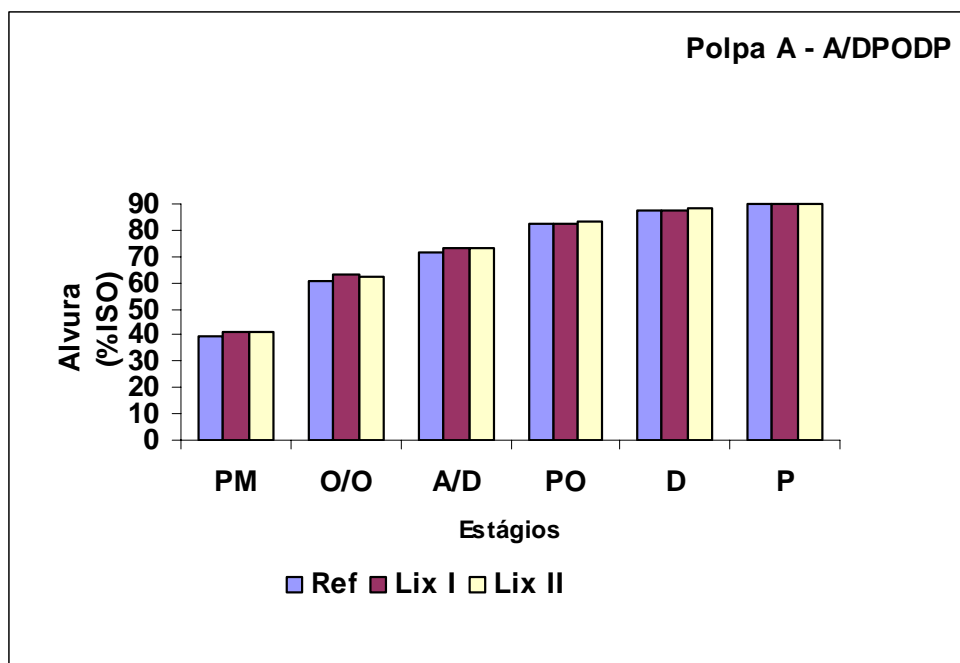
	<b>Efluente</b>	<b>DQO, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>DBO, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>AOX, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>Cor, mg.L<sup>-1</sup></b>
Polpa A	SEQ1	488	168	2,86	117
	SEQ2	555	230	1,96	136
	SEQ3	477	129	1,75	496
Polpa B	SEQ1	432	136	2,84	107
	SEQ2	522	227	2,03	85
	SEQ3	402	126	1,35	195

Quadro 24A – Características dos efluentes da lixiviação ácida das madeiras A e B, após tratamento biológico, expressos em mg.L<sup>-1</sup>

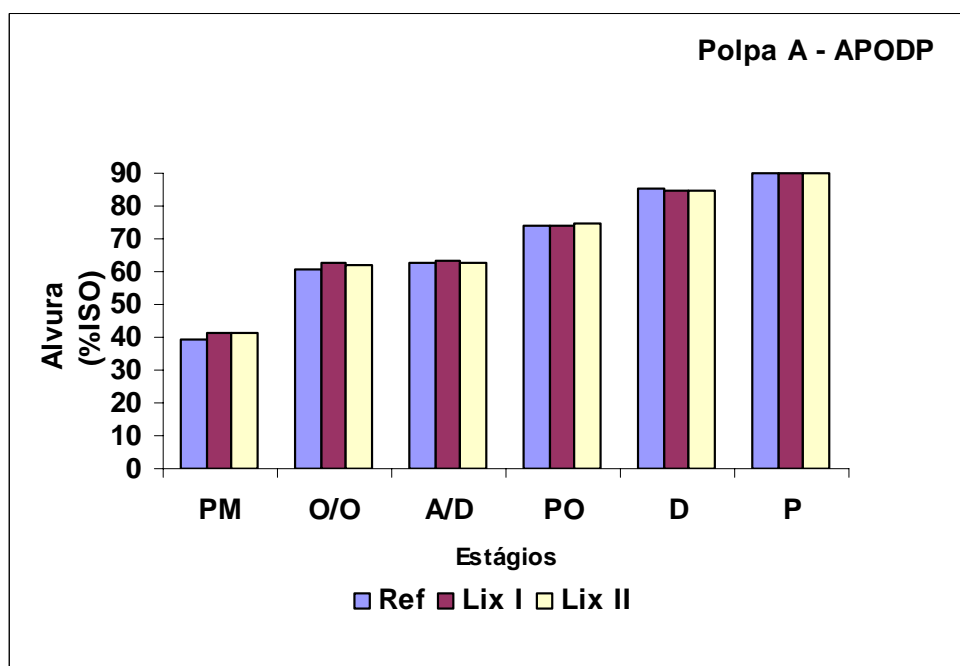
	<b>Efluente</b>	<b>DQO, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>DBO<sub>5</sub>, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>Cor, mg.L<sup>-1</sup></b>
Madeira A	LIX I	18	1	177
	LIX II	34	2	203
Madeira B	LIX I	10	1	45
	LIX II	15	1	61

Quadro 25A – Características dos efluentes SEQ1, SEQ2 e SEQ3 das amostras A e B, após tratamento biológico, expressos em mg.L<sup>-1</sup>

	<b>Efluente</b>	<b>DQO, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>DBO<sub>5</sub>, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>AOX, mg.L<sup>-1</sup></b>	<b>Cor, mg.L<sup>-1</sup></b>
Polpa A	SEQ1	72	5	0,81	94
	SEQ2	79	9	0,41	132
	SEQ3	147	12	0,49	535
Polpa B	SEQ1	67	8	0,99	107
	SEQ2	80	9	0,85	102
	SEQ3	92	11	0,65	229

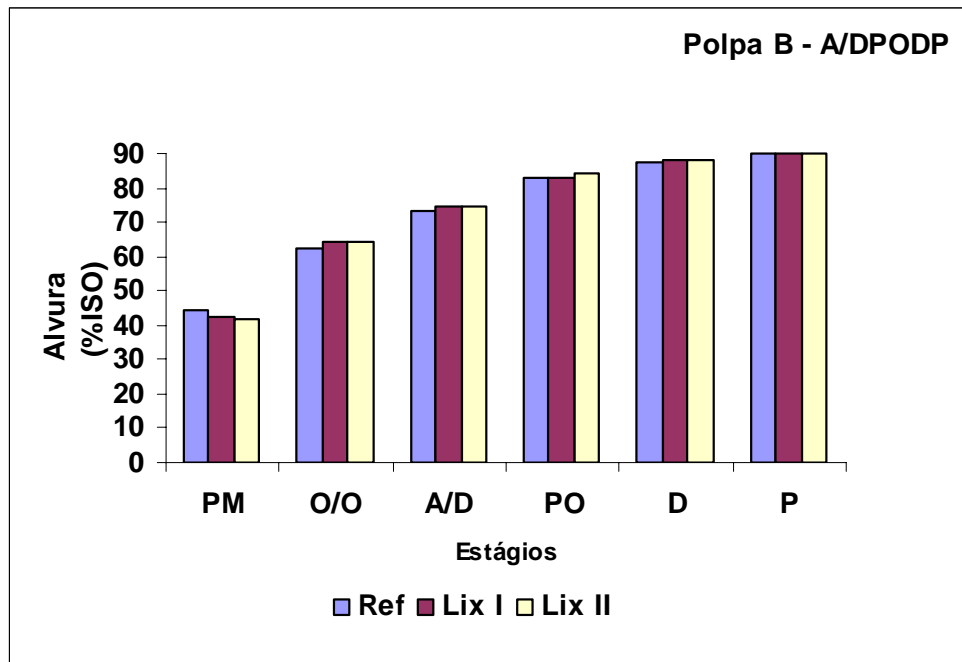


(a)

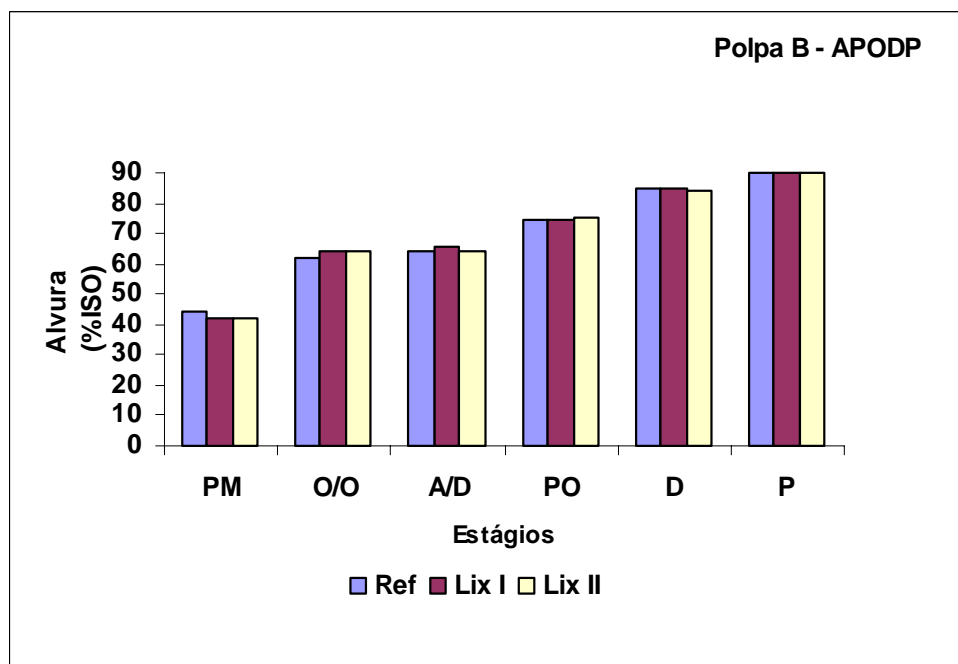


(b)

Figura 1A - Perfis de alvura ao longo do branqueamento pelas seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a amostra de polpa A.

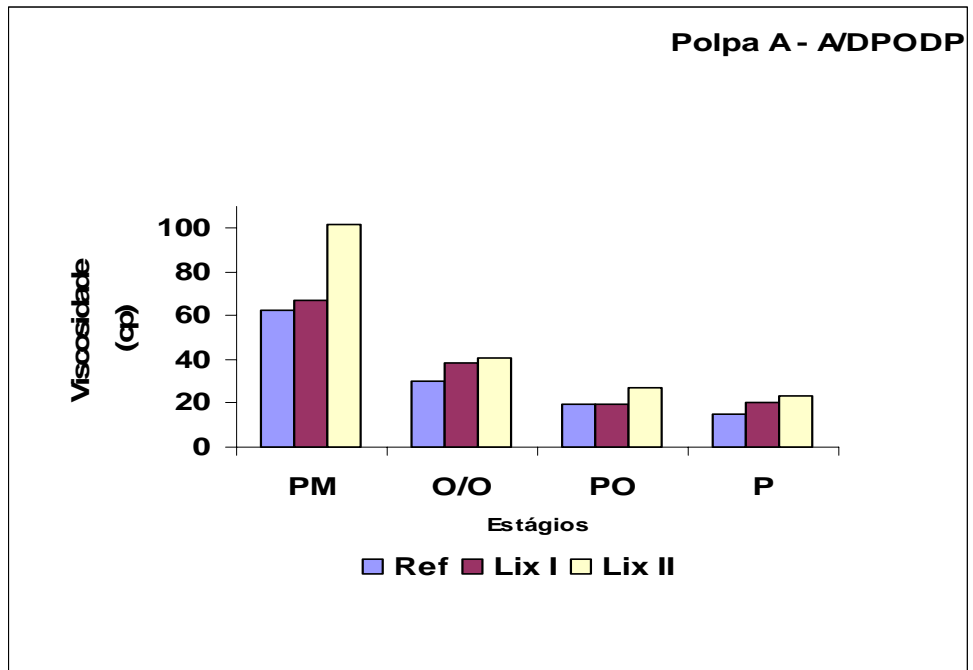


(a)

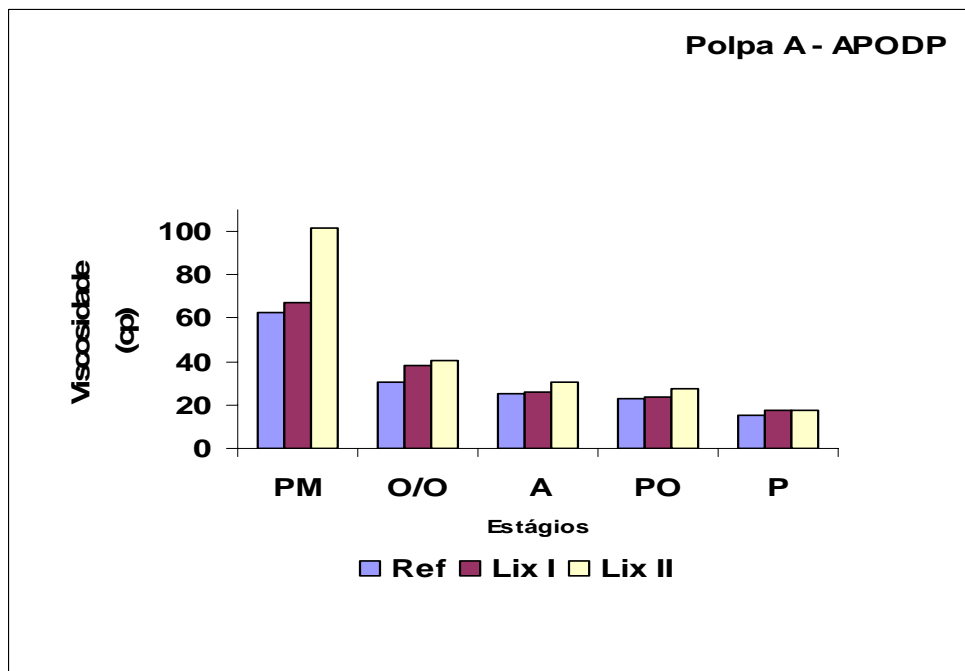


(b)

Figura 2A - Perfis de alvura ao longo do branqueamento pelas seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a amostra de polpa A.

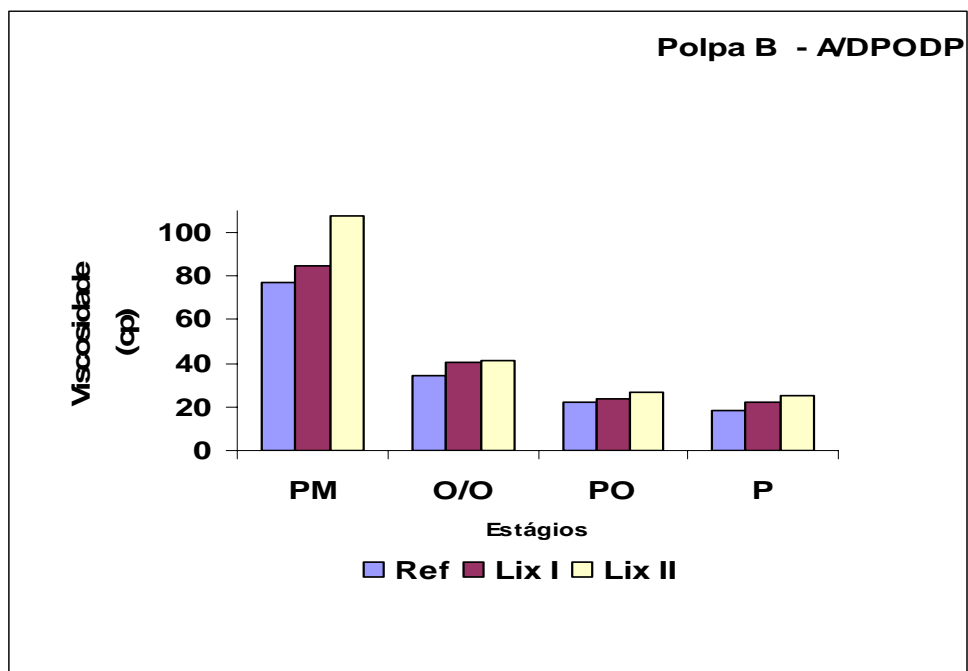


(a)

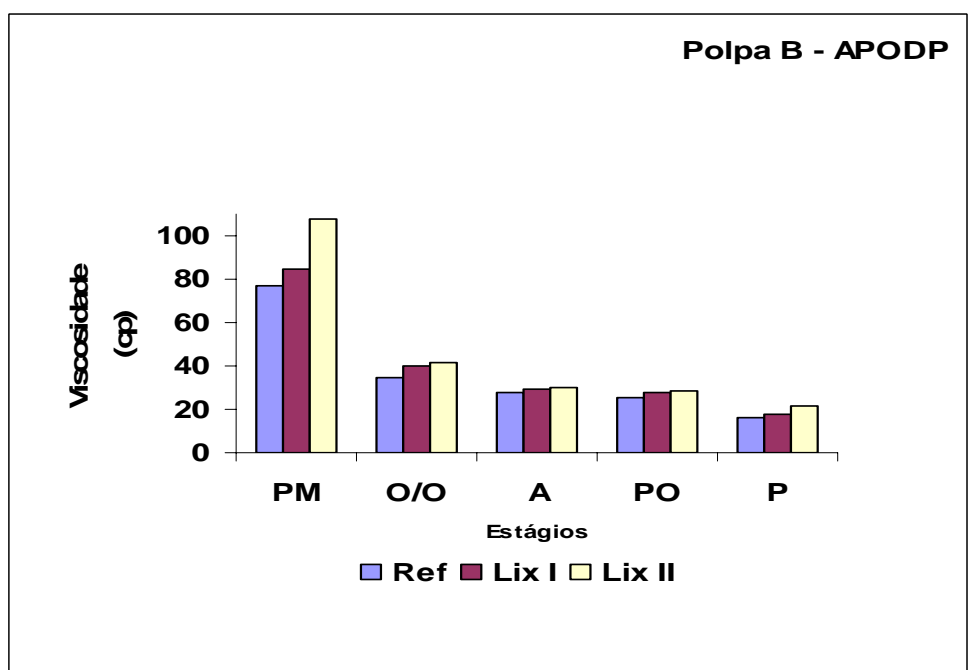


(b)

Figura 3A - Perfis de viscosidade ao longo do branqueamento pelas seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a amostra de polpa A.



(a)



(b)

Figura 4A - Perfis de viscosidade ao longo do branqueamento pelas seqüências A/D(PO)DP e A(PO)DP, para a amostra de polpa A.



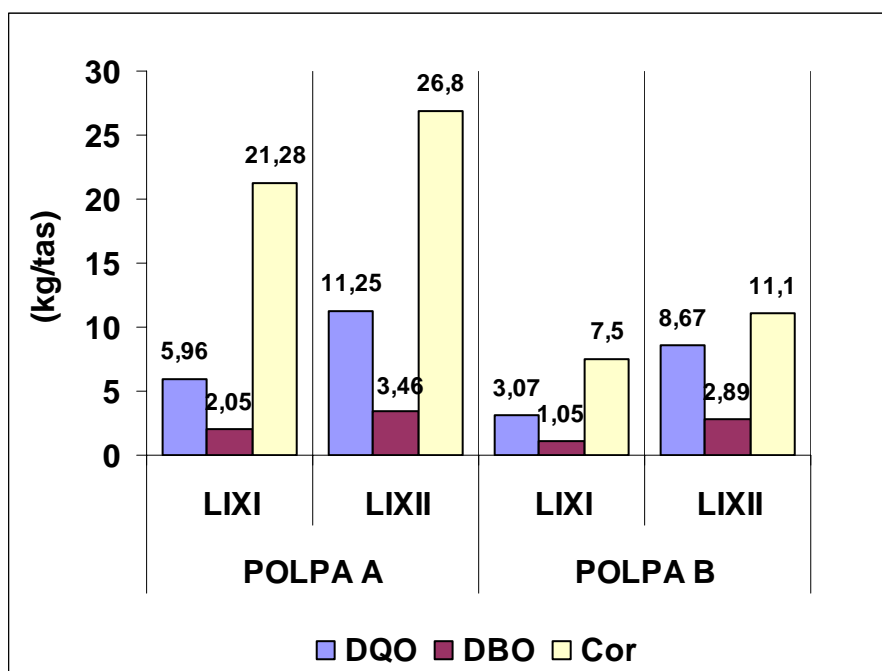


Figura 5A - Cargas de DQO, DBO<sub>5</sub> e Cor nos efluentes da lixiviação ácida dos cavacos com ácido sulfúrico (LIXI) e com filtrado ácido do branqueamento (LIXII).

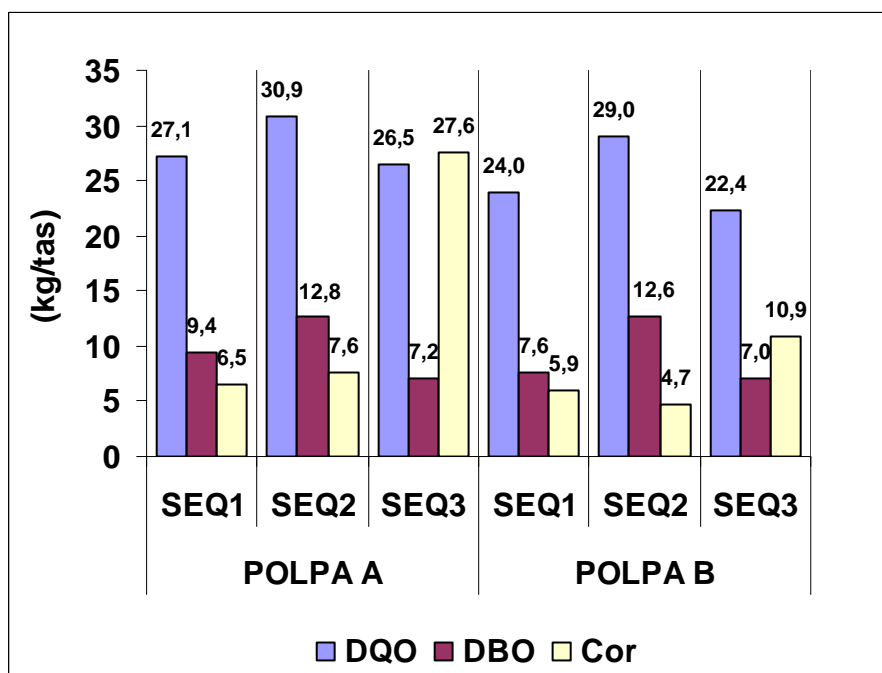


Figura 6A - Cargas de DQO, DBO<sub>5</sub> e Cor nos efluentes SEQ1, SEQ2 e SEQ3, das polpas A e B.

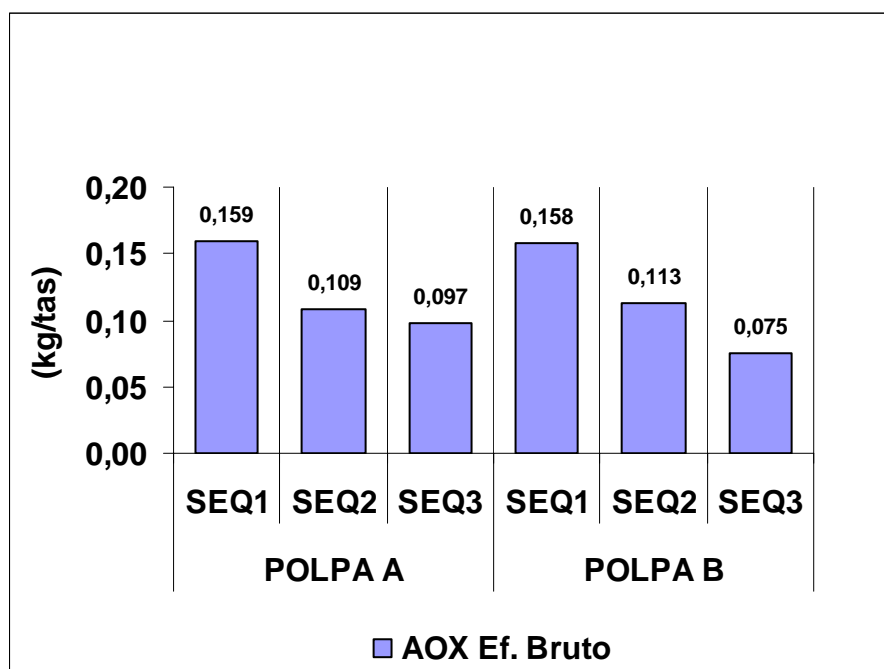


Figura 7A - Cargas de AOX nos efluentes SEQ1, SEQ2 e SEQ3, das polpas A e B.

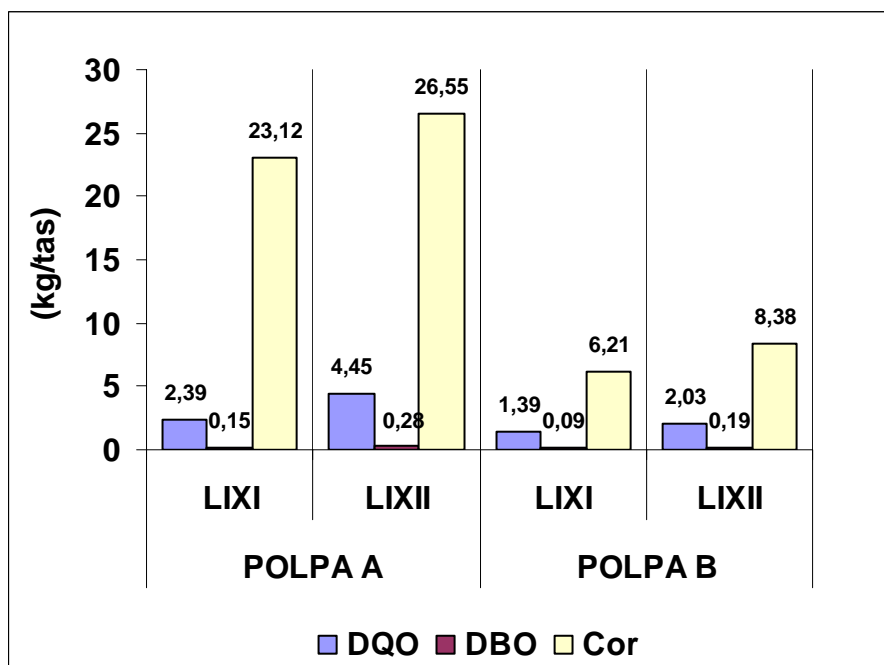


Figura 8A - Cargas de DQO, DBO<sub>5</sub> e Cor nos efluentes tratados da lixiviação ácida dos cavacos com ácido sulfúrico (LIXI) e com filtrado ácido do branqueamento (LIXII) para as madeiras A e B.

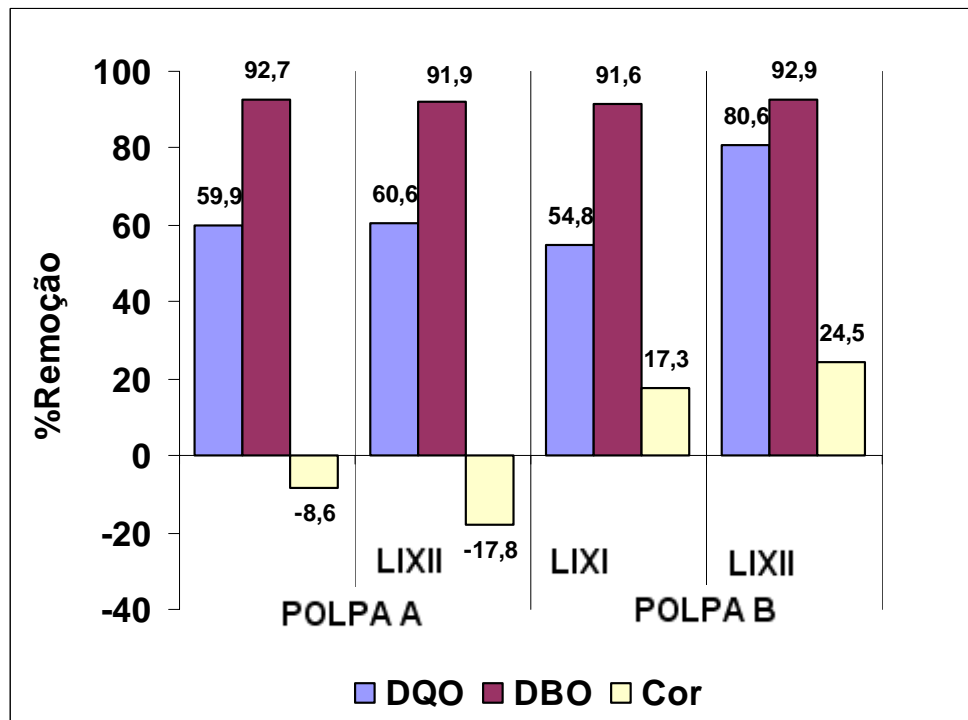


Figura 9A – Porcentagem de remoção de DQO, DBO<sub>5</sub> e Cor nos efluentes tratados da lixiviação ácida dos cavacos com ácido sulfúrico (LIXI) e com filtrado ácido do branqueamento (LIXII) para as madeiras A e B.

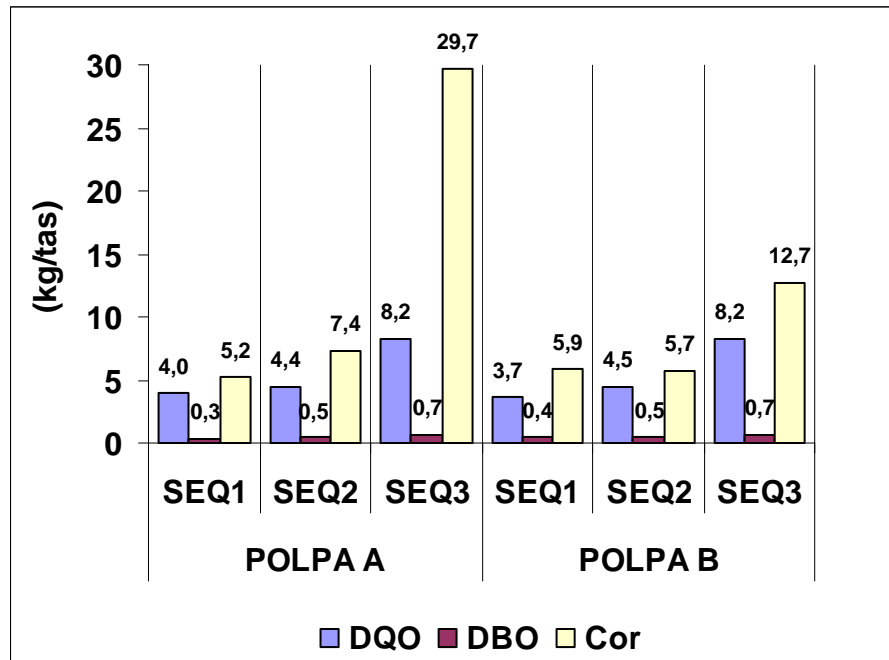


Figura 10A - Cargas de DQO, DBO<sub>5</sub> e Cor nos efluentes tratados SEQ1, SEQ2 e SEQ3, das polpas A e B.

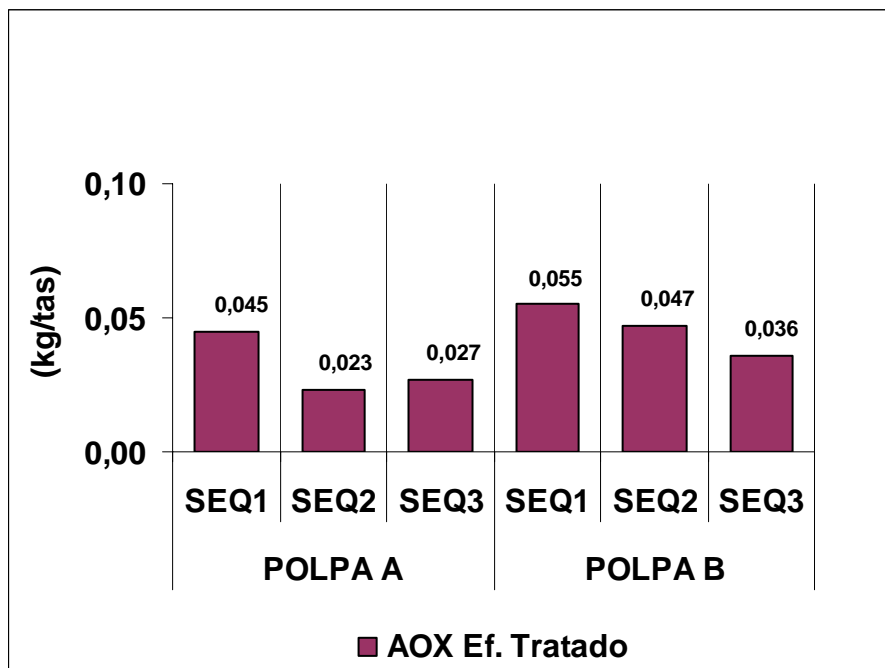


Figura 11A - Cargas de AOX nos efluentes tratados SEQ1, SEQ2 e SEQ3, das polpas A e B.

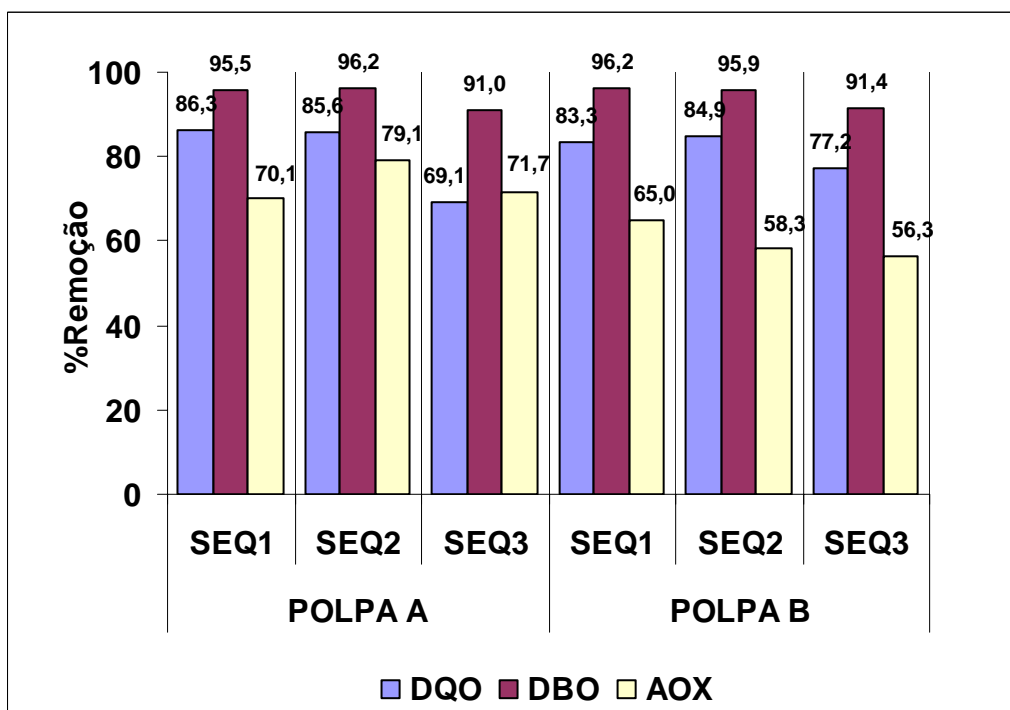


Figura 12A – Porcentagem de Remoção de DQO, DBO<sub>5</sub> e AOX dos efluentes tratados SEQ1, SEQ2 e SEQ3, das polpas A e B.