

LEONARD DE ALMEIDA BATISTA

**CONSERVAÇÃO DE ÁGUA NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLPA
CELULÓSICA BRANQUEADA**

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
2014**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

B333c
2014
Batista, Leonard de Almeida, 1988-
Conservação de água no processo de produção de polpa
celulósica branqueada / Leonard de Almeida Batista. – Viçosa,
MG, 2014.
x, 55f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.51-55.

1. Papel - Branqueamento. 2. Celulose - Branqueamento.
3. Água - Uso. 4. Água - Conservação. I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 676

LEONARD DE ALMEIDA BATISTA

**CONSERVAÇÃO DE ÁGUA NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLPA
CELULÓSICA BRANQUEADA**

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: 08 de Abril de 2014.

Ana Augusta Passos Rezende

Jorge Luiz Colodette
(Coorientador)

Claudio Mudado Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

A meus pais Rina e Ermano, pela dedicação e esforços dedicados ao longo dessa caminhada. Pelo carinho, confiança e amor depositados.

Às minhas irmãs Luana e Livia pelo carinho e doçura.

À Ligia Lima, por todo apoio, amor e paciência ao longo destes anos.

A toda minha família, por fazerem parte do maior alicerce de minha vida.

Ao professor e amigo Cláudio Mudadu, tutor e parceiro, por estar lado a lado e sempre participante desta longa caminhada.

À operação do branqueamento da Klabin S/A, que participou ativamente da elaboração deste trabalho, em especial ao Mauro L. da Silva que indicou o caminho principal deste estudo.

À Andréa Bertolazzo, grande companheira de Aspen, pela paciência e prestatividade.

À Klabin, nas pessoas de Ricardo Cardoso, Flávio Deganutti e Bruno Peres, pela oportunidade, pela confiança e recursos depositados no desenvolvimento do trabalho.

Ao Josilei, pelo tempo e apoio dedicado em grande parte das análises deste trabalho.

Ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV, em especial ao Rafael, Fernanda, Valéria, e Carlinhos, pela parceria e apoio dedicados.

À República Blitz que, apesar de ter participado diretamente de somente 6 meses dos 2 anos de caminhada, fez destes os melhores!

À República A Rocha pela parceria quase incondicional.

Ao professor Jorge Luiz Colodette pelo apoio e recursos disponibilizados.

BIOGRAFIA

LEONARD DE ALMEIDA BATISTA possui graduação em Engenharia Ambiental, pela Universidade Federal de Viçosa (2011), e especialização em Gestão de Operações (WCOM™) – *ProcessKaizenEngineer*, pela SolvingEfeso (2014). Atualmente atua como Engenheiro de Produção no setor de Celulose e Papel. Em Fevereiro de 2012, iniciou o programa Mestrado em Ciência Florestal, com ênfase em Tecnologia de Celulose e Papel, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em Abril de 2014.

CONTEÚDO

LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Qualidade dos efluentes na indústria de celulose e papel.....	3
2.2. Fechamento de circuito de água na indústria de celulose e papel.....	5
2.2.1. Elementos Não-Processáveis (ENP).....	7
2.2.2. Incrustação.....	11
2.2.3. Realocação de Recursos Hídricos.....	15
2.3. Modelagem Computacional - ASPEN PLUS®.....	17
2.4. Estudo da Formação de Incrustações.....	19
3. OBJETIVOS.....	22
3.1. Objetivo Geral.....	22
3.2. Objetivos Específicos.....	22
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
4.1. Descrição dos circuitos de água atual e proposto da planta de branqueamento estudada.....	23
4.2. Experimental: simulação laboratorial.....	26
4.2.1. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D ₀).....	26
4.2.2. Extração alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP).....	27
4.2.3. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D ₁).....	27
4.3. Modelagem Computacional.....	28

4.4. Branqueamento ECF.....	31
4.5. Metodologia Analítica	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Modelagem Computacional <i>Aspen Plus</i> ®.....	33
5.2. - Ensaio de Bancada	40
6. CONCLUSÕES.....	49
7. BIBLIOGRAFIA.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Geração de AOX de acordo com a tecnologia empregada e madeira utilizada (IPPC, 2000).....	4
Tabela 2: Emissões de metais em efluente de celulose e papel (IPPC, 2000).....	4
Tabela 3: Caracterização da água branca de máquinas de papel (LACORTE <i>et al.</i> , 2003).	5
Tabela 4: Fontes e problemas dos principais ENP's do processo Kraft (EMUNDS <i>et al.</i> 2010)	8
Tabela 5: ENP's de diversas correntes no branqueamento (D(OP)D) (ANDRADE, 2006).	11
Tabela 6: Poder incrustante de diversas correntes no processo de branqueamento da polpa celulósica (ANDRADE, 2006).	13
Tabela 7: Dureza de diversas correntes no processo de branqueamento da polpa celulósica (ANDRADE, 2006).	13
Tabela 8: Condições da etapa D ₀	27
Tabela 9: Condições da etapa EP.....	27
Tabela 10: Condições da etapa D ₁	28
Tabela 11: Características dos componentes utilizados no fluxograma de simulação.	29
Tabela 12: Condições de processo do Branqueamento ECF.....	31
Tabela 13: Condições de processo das fontes hídricas de diferentes processos.....	32
Tabela 14: Normas adotadas nos procedimentos analíticos.	33
Tabela 15: Características do filtrado gerado na planta em estudo e do filtrado simulado no Aspen-Plus®.....	34
Tabela 16: Valores obtidos na simulação computacional através do Aspen-Plus® em diferentes proporções de retorno do filtrado do estágio D ₀	34
Tabela 17: Contra-íons referentes aos compostos estudados.	38
Tabela 18: Produto de Solubilidade (K _{ps}) dos componentes presentes no filtrado do estágio D ₀ em diferentes concentrações.	38
Tabela 19: Aumento relativo do índice de saturação.....	39
Tabela 20: Resultados do branqueamento D ₀ EPD ₁ em diferentes níveis de recirculação de filtrado.....	41
Tabela 21: Efeito dos diferentes níveis de recirculação nas propriedades físicas da polpa branqueada.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes geradoras de efluentes (em termos de fluxo) em uma indústria de celulose (MIELLI, 2007).....	2
Figura 2: Fontes geradoras de efluentes (em termos de carga) em uma indústria de celulose (MIELLI, 2007).....	3
Figura 3: Relação entre a consistência da polpa e a carga orgânica e volume de efluentes (SIXTA, 2006).....	6
Figura 4: Diagrama Dissipador-Fonte (PARTHASARATHY & KRISHNAGOPALAN, 2001).....	16
Figura 5: Diagrama de estudo no processo de reutilização de filtrados (PARTHASARATHY & KRISHNAGOPALAN, 2001).....	16
Figura 6: Plano de Trabalho.....	23
Figura 7: Mapa hídrico do processo de branqueamento e deslignificação (consumo em m ³ /h).....	24
Figura 8: Mapa hídrico do consumo de água quente do processo de deslignificação e branqueamento.....	24
Figura 9: Linhas do processo de deslignificação por oxigênio.....	25
Figura 10: Representação no Aspen-Plus® do estágio D ₀ da planta de branqueamento estudada.....	29
Figura 11: Comportamento do íon Fe ³⁺ na recirculação de filtrado do estágio D ₀	35
Figura 12: Comportamento do íon Mg ²⁺ na recirculação de filtrado do estágio D ₀	35
Figura 13: Comportamento do íon Cu ²⁺ na recirculação de filtrado do estágio D ₀	36
Figura 14: Comportamento do íon Ca ²⁺ na recirculação de filtrado do estágio D ₀	36
Figura 15: Comportamento do íon K ⁺ na recirculação de filtrado do estágio D ₀	37
Figura 16: Comportamento do íon Mn ²⁺ na recirculação de filtrado do estágio D ₀	37
Figura 17: Índice de Saturação (Is) do filtrado do estágio D ₀	39
Figura 18: Alvuras alcançadas no estágio D ₀ a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	41
Figura 19: Alvuras alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	42
Figura 20: Alvuras alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	42
Figura 21: Cor *L alcançadas no estágio D0 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	43
Figura 22: Cor *L alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	43

Figura 23: Cor *L alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	44
Figura 24: Cor *a alcançadas no estágio D0 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	44
Figura 25: Cor *a alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	45
Figura 26: Cor *a alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	45
Figura 27: Cor *b alcançadas no estágio D0 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	46
Figura 28: Cor *b alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	46
Figura 29: Cor *b alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.....	47

RESUMO

BATISTA, Leonard de Almeida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2014. **Conservação de Água no Processo de Produção de Polpa Celulósica Branqueada.** Orientador: Cláudio Mudadu Silva. Coorientador: Jorge Luiz Colodette.

A busca por processos mais eficientes na indústria de celulose e papel têm motivado a busca por tecnologias com um consumo de água cada vez menor. No setor de celulose e papel, o branqueamento se constitui no maior gerador de efluentes. Assim, o presente trabalho tem por objetivo, simular o fechamento de circuito de águas em um dos estágios de branqueamento de polpa celulósica, e através de análises e ensaios laboratoriais avaliar seus efeitos na qualidade da polpa produzida. Para isso foi utilizado um simulador computacional, aliado à ensaios de bancada, para que se pudesse avaliar os efeitos do fechamento de circuito no acúmulo de elementos não-processáveis (ENPs) e nas propriedades físicas, químicas e óticas da polpa celulósica. Foi possível verificar que a troca de água quente por filtrado proveniente do estágio D₀ do branqueamento, aumentou em 19% o índice de saturação do sistema, porém este ainda se manteve em níveis de sub-saturação. Em níveis elevados de recirculação houve a queda da alvura e das coordenadas *L *a *b da polpa branqueada. Em contrapartida para uma recirculação de até 50% não foi identificado alterações nas propriedades físicas e óticas da polpa.

ABSTRACT

BATISTA, Leonard de Almeida, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April 2014.
Water conservation in the production of bleached pulp. Advisor: Claudio Mudadu
Silva. Co-advisor: Jorge Luiz Colodette

The constant search for more efficient processes in pulp and paper production has led to technologies with reduced water consumption. The bleaching sector of pulp mills is the most intensive water consumer and effluent generator. The reuse of bleaching filtrates can lead to the accumulation of compounds and elements that are harmful to the industrial processes. The present research aimed at the evaluation of reuse of bleaching filtrates and the effects on the pulp quality. Lab-scale tests and computer simulations were carried out in order to evaluate the effects of the water closed-cycle system on the accumulation of the so-called non-process elements (NPE) and on the physical, chemical and optical properties of the pulp. The substitution of hot water by D0 filtrates in the bleaching area increased by 19% the saturation index of the system, although it was still kept under saturation level. In high levels of filtrate reuse there was a decrease in the brightness and in the L^*a^*b coordinates of the bleached pulp. Up to 50% of filtrate reuse no effect on the paper properties were observed.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a busca por processos produtivos mais eficientes têm se mostrado cada vez mais aguda. Empresas de diversos setores têm buscado inovações capazes de aumentar sua eficiência no uso de recursos energéticos, ambientais e de matéria-prima, e assim tornar-se mais competitiva a um mercado cada vez mais exigente.

Na indústria de celulose e papel o cenário não se mostra diferente. Ao longo das décadas, as organizações desenvolveram diversos processos que envolveram desde a melhora genética da madeira consumida, até processos químicos e físicos que consumissem uma menor quantidade de recursos e produzissem um produto de qualidade igual ou superior ao anteriormente produzido.

O setor de branqueamento se constitui no maior gerador de efluentes de uma fábrica de polpa celulósica Kraft branqueada. O fechamento de circuitos de água deste setor tem sido há muito desejado, mas devido aos problemas relacionados, sobretudo com o acúmulo de elementos não processáveis (ENP) a indústria ainda não encontrou uma solução viável para o total reuso de água sem a ocorrência de incômodos operacionais, como, por exemplo, a incrustação em tubulações.

Atualmente existem programas de simulação de processos industriais bem desenvolvidos e que, a partir de dados de entrada simulam e realizam balanços de massa bastante próximos dos processos industriais. Tais programas tem sido utilizados auxiliando nas tomadas de decisão das empresas. Dentre esses programas destaca-se o *Aspen Plus®*, largamente utilizado para simulações de processos petroquímicos.

Dessa maneira, o presente trabalho tem por objetivo, através do software *Aspen Plus®*, simular o fechamento de circuito de águas em um dos estágios de branqueamento de polpa celulósica, e através de análises e ensaios laboratoriais avaliar seus efeitos na qualidade da polpa produzida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O consumo de água na indústria de celulose e papel gera em torno de 25-80 m³/tsa. A geração de efluentes se dá em diversas partes da fábrica, e a Figura 1 evidencia as diversas fontes geradoras em termos de volume gerado, já a Figura 2 evidencia em termos de carga de poluentes (MIELLI, 2007).

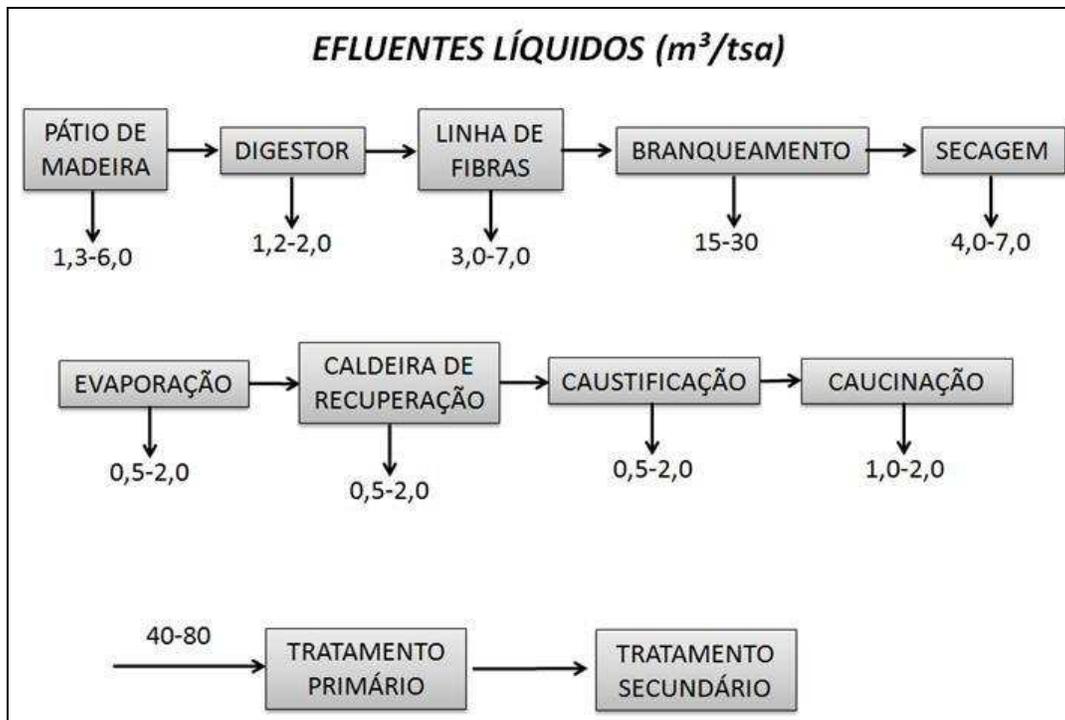


Figura 1: Fontes geradoras de efluentes (em termos de fluxo) em uma indústria de celulose (MIELLI, 2007).

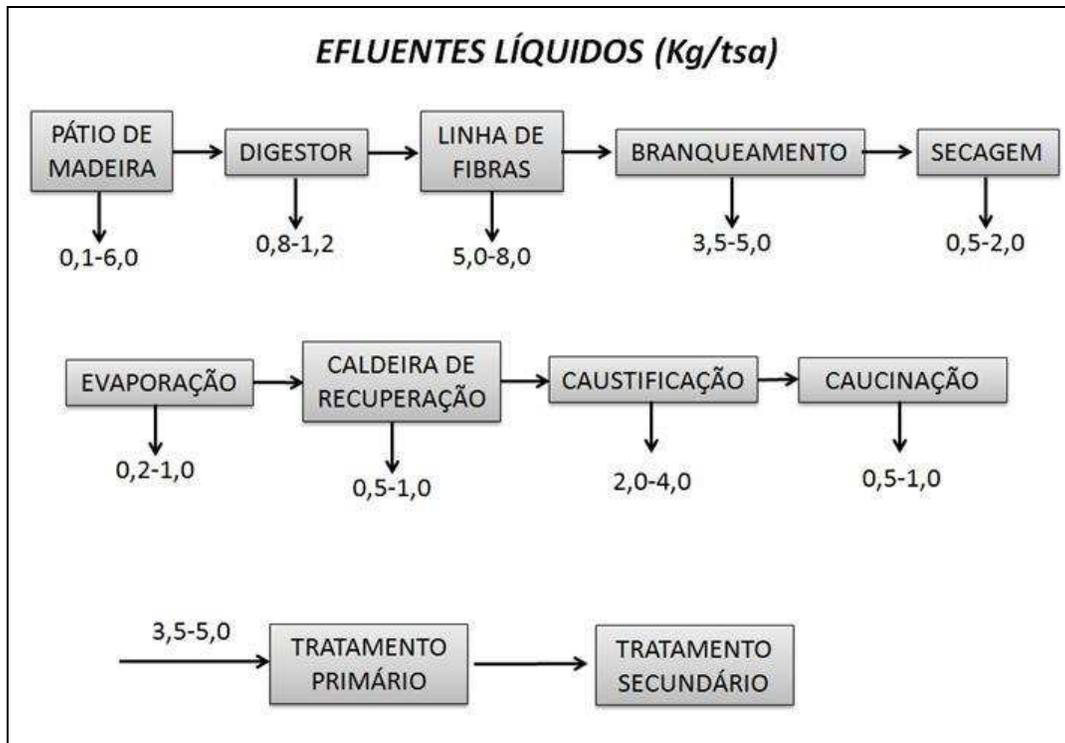


Figura 2: Fontes geradoras de efluentes (em termos de carga) em uma indústria de celulose (MIELLI, 2007).

2.1. Qualidade dos efluentes na indústria de celulose e papel

O consumo de água pode variar muito entre fábricas, oscilando entre 15 a 100 m³/tsa. Segundo Høglund (1999), o consumo de água pode ser reduzido através do aumento da recirculação interna e através de equipamentos mais eficientes.

O processo de produção de polpa kraft gera efluentes com alta demanda química de oxigênio, turbidez, cor e sólidos suspensos, além de baixas concentrações de oxigênio dissolvido. A produção de polpa kraft branqueada, produz efluente fortemente coloridos e contém muitas substâncias orgânicas, principalmente fenóis clorados, as quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos e alta resistência à degradação. Mais de 300 compostos orgânicos foram detectados em efluentes de branqueamento, alguns de reconhecido efeito tóxico (fenóis clorados, derivados de catecol e guaiacol, dioxinas, etc.) (ZAMORA *et al.*, 1996; REEVE e SILVA, 1997).

O efluente proveniente de processos de branqueamento que utilizam compostos clorados (como o dióxido de cloro), contém também compostos organoclorados

denominados: AOX - *AdsorbableOrganicHalogen*. Já o efluente gerado no pátio de madeiras pode apresentar efeitos tóxicos à biota aquática em decorrência da presença de extrativos, ácidos resínicos, entre outros (PIOTTO, 2003).

Segundo Piotto (2003), as características dos efluentes do branqueamento dependem de inúmeros fatores, destacando-se: perdas de lavagem, sequência de branqueamento, agentes químicos utilizados, grau de deslignificação, e ataque às fibras (dissolução de hemiceluloses) e consequente aumento da DQO solúvel. Além disso, a geração de DQO pode ser estimada em aproximadamente 2 kg O₂ por unidade kappa a ser removida durante o branqueamento.

A Tabela 1 apresenta os valores de geração de AOX de acordo com a tecnologia utilizada no processo.

Tabela 1: Geração de AOX de acordo com a tecnologia empregada e madeira utilizada (IPPC, 2000)

COZIMENTO	Sequência de Branqueamento	Kappa	Softwood		Kappa	Hardwood	
			ClO ₂ (Kg/ton)	AOX (Kg/ton)		ClO ₂ (Kg/ton)	AOX (Kg/ton)
Convencional	D(EOP)DED	30	95	2,0	-	-	-
Conv. + Deslig.	D(EOP)DED	16	60	0,8	13	40	0,5
Modif. + Deslig.	D(EOP)D(EP)D	10	30	0,3	10	30	0,3
Conv. + Deslig.	ZD	ND	10	0,1	ND	5,0	0,1
Modif. + Deslig.	ZP	ND	0,0	0,0	ND	0,0	0,0

ND - Não Disponível
D (Dióxido); E (Extração); O (Oxigênio); P (Peróxido); e Z (Ozônio)

Os nutrientes encontrados nas águas residuárias provêm da madeira e dos insumos químicos utilizados no processo. Os valores médios de nitrogênio e de fósforo encontrados em efluentes brutos são 0,2 a 0,4 kg (como NTK) e 0,05 a 0,10 kg P por ADT. A Tabela 2, mostra os valores típicos de alguns metais encontrados nos efluentes de celulose e papel (IPPC, 2000).

Tabela 2: Emissões de metais em efluente de celulose e papel (IPPC, 2000).

Polpa	Emissões Hídricas (g/adt)					
	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
Não Branqueada	0,03	0,30	0,50	0,20	0,40	5,0
Branqueada	0,10	0,40	1,0	0,70	0,90	15

Ao analisar a qualidade da água branca proveniente de máquinas de papel, Lacortee *et al.* (2003), classificaram tal efluente como sendo rico em sólidos suspensos e matéria orgânica, além de possuírem residuais de produtos químicos utilizados no processo. Os resultados encontrados por tais autores encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização da água branca de máquinas de papel (LACORTE *et al.*, 2003).

Parâmetro	Valor (mg/L)
Sólidos Suspensos Totais	17-40
DBO ₅	770-1800
DQO	1900-3200
Kj-N	3-13
P total	0,5-1,8

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio a uma temperatura média de 20°C durante 5 dias

DQO: Demanda Química de Oxigênio

Kj-N: Nitrogênio determinado pelo método Kjeldahl

P total: Fósforo Total

2.2. Fechamento de circuito de água na indústria de celulose e papel

A recirculação de filtrados do branqueamento encontra basicamente quatro grandes dificuldades: (i) acúmulo de elementos não processáveis (ENP) e matéria orgânica; (ii) resistência a corrosão dos materiais componentes dos equipamentos; (iii) sensibilidade a mudança de temperatura; (iv) e incrustações(SIXTA, 2006).

O fechamento de circuito pode ocorrer basicamente de duas maneiras. A primeira com uma recirculação intra-estágio, ou seja, o filtrado de um estágio do branqueamento se recircula em pontos do mesmo estágio, na maioria das vezes para o controle de consistência em "*stand-pipes*" ou repolpadores, ou até mesmo em prensas e filtros. Em alguns casos, o filtrado necessita ser aquecido ou resfriado antes de ser recirculado.

A segunda forma de recirculação denomina-se inter-estágio, e neste caso o filtrado de um estágio do branqueamento é utilizado em outro estágio. Nesta situação, as principais vantagens residem na possibilidade de reaproveitamento de químicos e energia. A maior restrição deste tipo de recirculação relaciona-se aos filtrados provenientes dos estágios em que há presença de compostos de cloro. Tais filtrados são indesejáveis no processo de recuperação química devido a problemas de

corrosão nas caldeiras de recuperação, e por isso, raramente são recirculados para o processo de designificação por oxigênio, ou de lavagem da polpa (REEVE& SILVA, 1997).

Algumas vezes, o fechamento de circuitos de água pode exigir a remoção de parte dos sólidos suspensos e dissolvidos gerados nos estágios de branqueamento, devido ao aumento do consumo de reagentes, além da possibilidade de afetar negativamente a qualidade e propriedades da celulose produzida (DEL GRANDE, 2004).

O controle dos fenômenos indesejáveis ao processo geralmente é feito através da regulação da "abertura" do circuito de águas. Um circuito totalmente aberto é aquele onde não há recirculação, enquanto um circuito totalmente fechado é aquele onde todo filtrado é recirculado (REEVE & SILVA, 1997).

As características de concentração e carga dos efluentes gerados no branqueamento estão ligadas à consistência de entrada da polpa na lavagem. Em prensas, normalmente operadas a uma alta consistência, o efluente gerado possui uma carga orgânica duas vezes maior, e um volume de efluente 50% menor, que os gerados em filtros lavadores (Figura 3) (SIXTA, 2006).

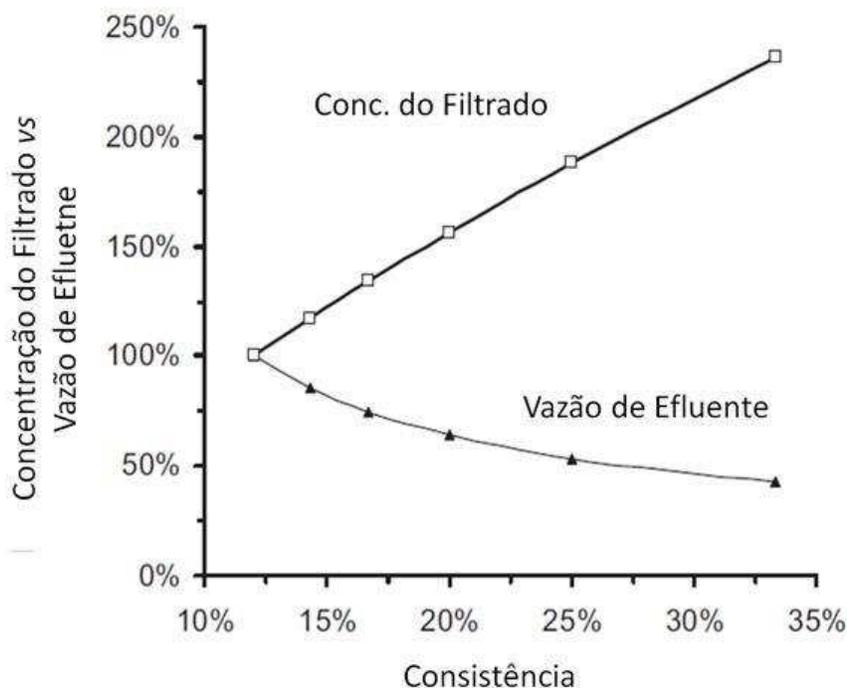


Figura 3: Relação entre a consistência da polpa e a carga orgânica e volume de efluentes (SIXTA, 2006).

2.2.1. Elementos Não-Processáveis (ENP)

Os filtrados gerados nos estágios de branqueamento tem por característica comum, altos teores de matéria orgânica, alta cor, compostos organoclorados, e residuais de produtos químicos utilizados no processo (COSTA *et al.*, 2006).

Elementos não processáveis (ENP) são definidos como sendo aqueles elementos químicos cujos compostos não se fazem necessários nas distintas etapas de produção de celulose, porém cujo acúmulo pode ocasionar os mais diversos distúrbios operacionais. Além disso, os ENPs podem até mesmo vir a comprometer a continuidade operacional das diversas plantas que constituem uma fábrica produtora de celulose (ANDRADE, 2006; REEVE e SILVA, 1997).

Os principais problemas associados à recirculação de filtrados provenientes do branqueamento são: (i) Acúmulo de ENP solúveis em condições alcalinas (potássio, cloro, e alumínio) nas etapas de lavagem da polpa marrom; (ii) Acúmulo de ENP em condições de pH ácido, e que podem vir a reprecipitar em condições alcalinas (cálcio e magnésio) (REEVE e SILVA, 1997).

Estes distúrbios operacionais compreendem basicamente a redução da capacidade dos equipamentos por formação de incrustações ou o desenvolvimento de processos corrosivos (EMUNDS, 2010).

Os ENPs podem ser adicionados no processo através dos cavacos da madeira (Si, Mg, Fe), do "makeup" da lama de cal (Si, Mg, Al, Fe), da própria água (K, Mg), além da adição química inerente ao processo (PARTHASARATHY e KRISHNAGOPALAN, 2001; REEVE e SILVA, 1997).

Dos ENPs presentes durante o processo, 60% são originários da madeira que alimenta o digestor, 35% são dos produtos químicos, e 5% são da água fresca. Os ENPs relativos à madeira são de difícil controle porque dependem das características do solo, do clima, da espécie, da localização geográfica, da idade da árvore dentre outros. Já os relativos aos insumos químicos e à água fresca são de controle mais simples, uma vez que tal procedimento pode ser realizado pelo controle químico do processo (RABELO, *et al.*, 2001).

Keitaanniemi e Virkola (1978) relatam que o Si, Mg, Fe, Ca e Mn são originários principalmente da madeira; K, Mg, Ca, Fe, Al e Si entram no sistema através da água captada nos rios; já o Si, Al e Fe, adentram no processo pela cal virgem adicionada na

recuperação do licor negro, além do desgaste de materiais metálicos das tubulações e equipamentos.

A maior dificuldade na recirculação dos filtrados do branqueamento é o acúmulo desses elementos principalmente por Cl, K, P, Si, Al, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, e Cu. Tais elementos podem vir a causar decomposição química dos agentes do branqueamento, incrustações e depósitos, corrosão, acúmulo nas caldeiras de recuperação, incremento das cargas de *dregs* e *grits* (Tabela 4) (VÄLTILÄ, 1996; ULGREN, 1997; GLEADOW *et al.*, 1997; TRAN *et al.*, 1990; LINDBERG *et al.*, 1994; EMUNDS R.L., 2010).

Níveis considerados normais de Cl e K são, respectivamente, 7% e entre 1 e 5% base seca de licor negro, caso ultrapasse tais valores estes sais podem vir a provocar a corrosão e a incrustação no sistema de recuperação. Juntamente com Cl e K, os íons P e Si também são solúveis em meio alcalino, porem seu maior empecilho encontra-se na perda da eficiência da reação de calcinação no forno. Cerca de 1% (base seca) de Si e de P na lama decresce a CaO útil em torno de 5-6% (base seca) (ULGREN, 1997).

Tabela 4: Fontes e problemas dos principais ENP's do processo Kraft (EMUNDS *et al.* 2010)

Elemento	Símbolo	Fonte	Problemas Operacionais
Alumínio	Al	Madeira, cal virgem e água	Formação de incrustações - Principalmente em plantas de evaporação
Cálcio	Ca	Madeira e água	Formação de incrustações - Plantas de evaporação e digestores
Cloro (íon cloreto)	Cl	Madeira e soda cáustica	Corrosão em equipamentos e depósitos em caldeira de recuperação
Fósforo	P	Madeira	Redução da concentração da cal útil na cal calcinada
Magnésio	Mg	Madeira, cal virgem, água e sulfato de magnésio	Entupimento de filtros de licor branco e lama de cal; redução da reatividade da cal produzida no forno de cal
Potássio	K	Madeira	Formação de depósitos em caldeiras de recuperação e anéis em fornos de cal
Silício	Si	Madeira, cal virgem e areia	Incrustações na planta de evaporação e redução da reatividade de cal produzida no forno de cal

Caso a concentração de Si ultrapasse o limite de solubilidade, pode vir a ser formado o silicato de cálcio (CaSiO_3), que provoca o aumento da formação de *grits*. Outros elementos como o Al e o Mg, podem vir a formar (em meio alcalino) a hidrotalcita. Ulgren (1996) relata que além da remoção de dregs como forma de remoção de ENP's, estes podem ser removidos de forma mais efetiva através da adição de floculantes apropriados, adição de cal, e filtração (GLEADOW *et al.*, 1997).

Os ENP's apresentam-se em solução ou como precipitado, dependendo se o meio for alcalino ou ácido. Os elementos K, Cl, Al e Si, em condições alcalinas, encontram-se dissolvidos, já o Ca e Mn são solúveis em meio ácido e se precipitam em meio alcalino (ANDRADE, 2006).

Elementos insolúveis em álcali, como o Ca, Mg, Mn, Fe. dentre outros são eliminados do processo através da remoção de dregs, dos grits e dos efluentes do branqueamento (DEL GRANDE, 2004; REEVE e SILVA, 1997).

O cálcio, embora seja elemento presente nos compostos das áreas de caustificação e calcinação, é inerte nas demais partes do processo podendo causar sérios problemas operacionais (EMUNDS, 2010).

Solúvel em pH ácido, o cálcio pode ser dissolvido nos estágios C, D, Z, Q ou A. Dessa forma, tal íon pode vir a ser reprecipitado quando recirculado em estágios alcalinos (REEVE e SILVA, 1997)

MOREIRA (2010) cita que, além dos ENP mencionados, outros componentes químicos, como resinas, surfactantes, fragmentos de lignina, ácidos hexenurônicos, podem vir a se acumular no sistema em caso de fechamento de circuito de águas. Ademais, a recirculação de filtrados pode vir a causar o aumento de componentes químicos responsáveis pela perda da qualidade da polpa ou papel produzido, ocasionando fenômenos como a quebra excessiva de folhas, pitch, dentre outros. É importante ressaltar que, apesar de o teor de extrativos lipofílicos da madeira não exceder 2% da massa da madeira seca, sua remoção nem sempre é alcançada com sucesso no processo de polpação. Tal fato aliado à recirculação de filtrados pode vir a ocasionar o acúmulo destes componentes no sistema prejudicando os processos de polpação e branqueamento (COLODETTE *et al.*, 2000).

Costa *et al.* (2006) ao recircular filtrado A_{Hot} do branqueamento, notou uma queda de alvura no processo de 90 para 88,5%ISO, e para retomar a alvura inicial foi necessário aumentar em 33% a dosagem de peróxidos no estágio PO. O mesmo autor não constatou variações significativas no número Kappa e na viscosidade final.

Ao promover o reuso dos filtrados, e a diminuição em 20% no consumo de água, da planta de branqueamento de uma indústria de polpa kraft branqueada, Moreira (2010) apesar de evidenciar o crescimento no teor de extrativos e no teor de cinzas da polpa branqueada, também evidenciou a não alteração do kappa, da alvura, e da viscosidade final da polpa.

As formas mais aplicadas de recirculação do filtrado do branqueamento são a lavagem em contracorrente da polpa pré-O₂, e enviando o filtrado para a caustificação. Na primeira opção, as principais desvantagens estão no acréscimo do consumo de hidróxido no estágio da pré-O₂, o alto risco de formação de oxalato de cálcio, e a possibilidade de reprecipitação de lignina. Já na utilização na caustificação, as desvantagens encontram-se na necessidade de prévio tratamento dos efluentes para remoção de fibras, e o incremento de ENP'sna lama de cal e no licor verde (COSTA *et al.*, 2006).

Devenyns e Chauveheid (1997) relatam que após estágios ácidos do branqueamento, grande parte de compostos químicos presentes na polpa são solubilizados no meio. Porém, processos de recirculação de efluentes geralmente estão associados ao aumento na dose de talco (controle de pitch), que por sua vez pode vir a aumentar o teor de magnésio na polpa produzida.

Não tem sido relatado sucesso nas tentativas de fechamento total de circuito nas linhas de branqueamento. Galloway *et al.* (1994) relataram corrosão no sistema de recuperação química devido à presença de residuais de cloro no filtrado.

Os equipamentos mais afetados com a recirculação de ENP's no processo são: caldeira de recuperação (corrosão e entupimento); digestores (corrosão e incrustação); estocagem de fibra (entupimentos); evaporadores (incrustação e depósitos); e aquecedores (incrustação e depósitos). Os ENP's presentes no processo kraft podem resultar nos seguintes problemas (PARTHASARATHY e KRISHNAGOPALAN, 2001):

- i. Aumento da corrosão (K, Cl, Mg)
- ii. Entupimento (K, Cl)
- iii. Incrustações (Al, Si, Ca, Ba)
- iv. Formação de depósitos (Al, Si, Ca, Ba)
- v. Acúmulo de inertes na caustificação (P, Mg, Al, Si)
- vi. Problemas operacionais na planta de branqueamento (Mn, Fe, Cu)

vii. Impactos ambientais (N, P, Cd, Pb)

Ao avaliar a presença de ENP's nos filtrados do branqueamento, Andrade (2006) apresenta a Tabela 5.

Tabela 5: ENP's de diversas correntes no branqueamento (D(OP)D) (ANDRADE, 2006).

Correntes do Processo	Concentração de NPE (mg/L)			
	Fe	Ca	Si	Mn
Entrada de Polpa no Estagio Dual D	<1,3	24	19	0,57
Água Industrial	0,33	10	23	0,02
Água Branca Tratada	<1,3	24	19	0,07
Água Branca não Tratada	<1,3	29	21	0,07
Efluente Ácido	<1,3	57	24	0,98
Efluente Alcalino	<1,3	31	27	0,24
Filtrado Prensa	<1,3	33	18	0,26

2.2.2. Incrustação

O principal motivo da incrustação de tubulações e superfícies de equipamentos é a deposição de sais de Ca ou aluminossilicatos. Tal fenômeno ocorre quando a concentração destes sais excede o limite de solubilidade, onde a solubilidade é uma função das características de cada composto e da temperatura (EMUNDS, 2010).

A incrustação tem seu mecanismo iniciado na deposição de núcleos ou pequenos cristais formados. O tamanho e densidade da partícula, além da velocidade e viscosidade do fluído, influenciam o transporte dos núcleos ou cristais. Chandler (1964), citado por Shi (2002), relaciona a formação da incrustação ao fluxo de calor, supersaturação, a natureza da superfície e ao número de Reynolds.

Segundo Verrilet *al.* (2003) o nível mínimo de cálcio solúvel para a formação de incrustações é de aproximadamente 200 ppm em base a sólidos secos.

A deposição de cálcio se dá principalmente através da deposição do carbonato de cálcio (CaCO₃), que possui baixa solubilidade no licor preto. Segundo Severtsonet *al.* (1999), a concentração de cálcio nos cavacos de madeira, a alta alcalinidade e a alta concentração do ânion carbonato no licor são responsáveis pela baixa solubilidade do

carbonato de cálcio no licor preto. Rudie (2000) acrescenta que, a madeira pode conter 1000 ppm de cálcio ou até mesmo quantidades maiores, sendo que a concentração na casca é de 5 a 10 vezes maior do que na madeira. O mesmo autor ainda cita que dependendo da eficiência de clarificação do licor branco, este fluido pode responder entre 5% a 50% do cálcio presente no digestor.

Markham e Bryce (1980), citam a taxa de extração de cálcio da madeira como fator importante na formação de carbonato de cálcio. A taxa de extração de cálcio, por sua vez, é influenciada pelo tamanho do cavaco. Quanto menor o cavaco, maior a taxa de extração, tendo em vista o maior contato com o licor branco. Os mesmos autores também afirmam que, para uma mesma temperatura, a localização da incrustação em um digestor será influenciada pela taxa de extração de cálcio e pela concentração de íons carbonato, pois quanto maiores estas duas variáveis, mais cedo ocorre a precipitação. Andrade (2006) relata que as Águas Brancas provenientes de máquinas de papel, possuem alto poder incrustante devido à sua alta dureza.

De acordo com Verrilet *et al.* (2003), fábricas que utilizam novas tecnologias de polpação, onde há a promoção de um primeiro contato com o licor preto a uma temperatura de 105 °C em vasos de impregnação, geram licor preto com nível maior de cálcio ligados a compostos orgânicos. Segundo os autores, um estudo recente mostra que a tendência a incrustação deste tipo de licor é quatro vezes maior do que em licores de polpação tradicional.

Jeema *et al.* (1999) constataram a relação entre a temperatura do licor negro e o aumento da deposição por íons de cálcio. O primeiro trabalho afirma que para cada aumento de 3,1°C de temperatura do licor, a taxa de deposição dos sais aumenta duas vezes. Já o segundo trabalho afirma que a incrustação por cálcio se torna severa quando a temperatura do licor alcança 130 °C.

Ao analisar o potencial incrustante e a dureza de diversas correntes existentes em uma indústria de celulose e papel, Andrade (2006) apresenta os resultados evidenciados na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6: Poder incrustante de diversas correntes no processo de branqueamento da polpa celulósica (ANDRADE, 2006).

Correntes do Branqueamento	Poder de Incrustação ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Entrada de Polpa no Estagio Dual D	5,9
Entrada de Polpa no Estagio OP	6,2
Entrada de Polpa no Estagio Dual D	7,9
Filtrado do Estagio D	10
Saída de Polpa do Estagio D	5,6
Efluente Dual D	6,2
Efluente OP	7,9
Água Branca	39
Água Industrial de Lavagem	7,8

Tabela 7: Dureza de diversas correntes no processo de branqueamento da polpa celulósica (ANDRADE, 2006).

Correntes do Branqueamento	Dureza ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$)
Entrada de Polpa no Estagio Dual D	53,7
Entrada de Polpa no Estagio OP	145
Entrada de Polpa no Estagio Dual D	19,6
Filtrado do Estagio D	56,1
Saída de Polpa do Estagio D	54,9
Efluente Dual D	120
Efluente OP	19,4
Água Branca	93,3
Água Industrial de Lavagem	35,0

Para o controle da deposição de cálcio, a aplicação de tratamentos químicos tem sido largamente utilizada. Severtsonet *al.*(1999), citam três processos de controle da deposição de CaCO_3 através da aplicação de três diferentes produtos químicos: (i) inibidores de precipitação, (ii) dispersante,(iii) e modificadores de cristais.Os diferentes produtos citados apresentam mecanismos de atuação distintos.

A formação das incrustações segue duas etapas: nucleação e aglomeração. A nucleação é a etapa onde cristais são formados, e é função do grau de supersaturação (expressa como a razão entre a concentração de soluto e a concentração de equilíbrio) e temperatura. A taxa de nucleação é definida como o número de cristais novos formados por unidade de volume por unidade de tempo (EMUNDS, 2010).

Para que se possibilite o crescimento do cristal, deverá ocorrer o transporte do soluto para a superfície do cristal por difusão ou convecção, e então a posterior orientação

dentro do retículo cristalino (SHI, 2002). Além disso, Hartel (1986), citado por Shi (2002), cita que a aglomeração é a unificação de partículas por pontes cristalinas crescendo entre dois ou mais cristais. A aglomeração ainda depende da dinâmica do fluido, densidade da suspensão e taxa de crescimento dos cristais.

Os inibidores de precipitação bloqueiam os sítios ativos do cristal através da deposição de impurezas nos mesmos. Geralmente estes produtos contêm grupos funcionais aniônicos como fosfatos inorgânicos que são utilizados como inibidores do crescimento do carbonato de cálcio (SEVERTESON *et al.*, 1999).

Os dispersantes interrompem a etapa de aglomeração entre os cristais através da inserção de repulsões eletrostáticas. Neste caso, os dispersantes são adsorvidos pelos cristais, aumentando o caráter iônico dos mesmos criando cargas repulsivas interpartículas (EMUNDS, 2010).

Os modificadores de cristais alteram a forma geométrica do cristal em crescimento através da alteração da taxa de crescimento das faces do cristal, que se dá pela alteração das propriedades de suas superfícies. A formação de um cristal mais irregular resultará em um cristal com menor área de contato com o depósito, tornando o cristal mais vulnerável de ser retirado da superfície do depósito pelo fluxo do processo (EMUNDS, 2010).

A deposição do carbonato de cálcio também pode ocorrer através da formação e posterior deposição da pirssonita, um sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As três variáveis relevantes para a incrustação da pirssonita são: concentração total de sódio, concentração de carbonato e temperatura (EMUNDS, 2010).

A formação da pirssonita se efetiva em temperaturas acima de 35 °C em soluções que contenham alta concentração de carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) ou outra fonte de íons cálcio (JEMAA *et al.*, 1999).

Os aluminossilicatos são outras fontes de contaminação por incrustação. Estes compostos ocorrem quando há aumento da concentração de alumínio ou silício no sistema e são pouco solúveis em licorcalinos (EMUNDS, 2010).

A solubilidade destes compostos depende da concentração de íons hidroxila, da concentração de sódio e da concentração de outros compostos inorgânicos. Segundo Park e Englezos (2001), a solubilidade do alumínio e do silício aumenta com o

aumento da concentração de íons hidroxila e com a concentração de sódio, porém diminui com a presença de magnésio.

Wannenmacher *et al.* (1998) sugerem que a adição de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) ou carbonato de magnésio ($MgCO_3$) na razão de 5:1 em massa de Mg/Si, pode reduzir os níveis de sílica em dez vezes e alumínio vinte vezes. Jemaet *et al.* (1999) sugerem que a redução de pH do licor preto para 10,5 possa remover entre 83 e 88% de silício.

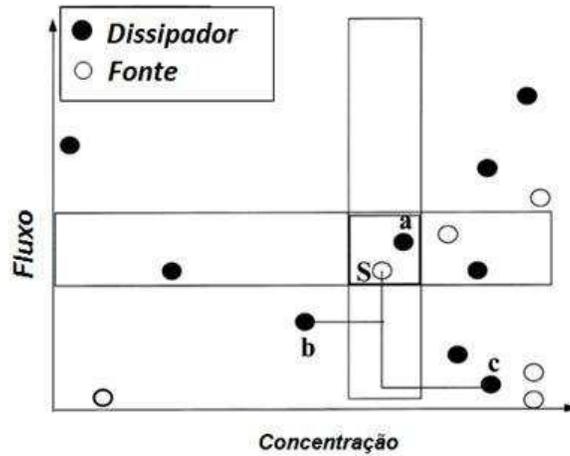
2.2.3. Realocação de Recursos Hídricos

Como mencionado anteriormente, a reutilização de filtrados na indústria Kraft tem enfrentado como maior barreira à recirculação de elementos químicos indesejáveis ao processo. Para que a melhor utilização dos recursos ocorra sem que se promova danos ao sistema, deve-se realizar o balanço de massa para os parâmetros e elementos de interesse.

Parthasarathy e Krishnagopalan (2001) utilizam em seu trabalho ferramentas simples para realizar o balanço de massa no processo de recirculação de filtrados em uma indústria Kraft.

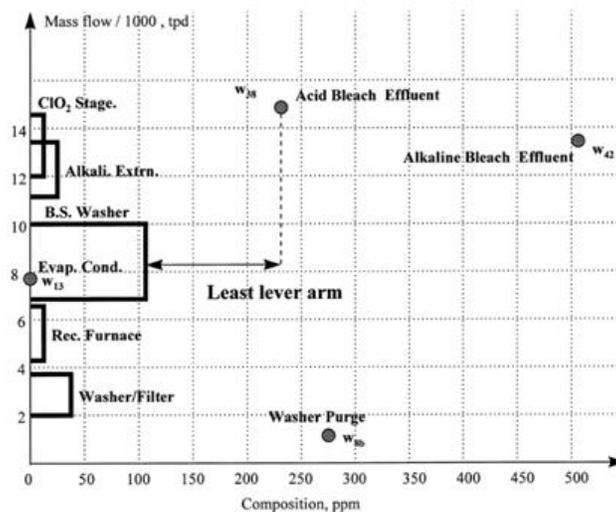
Com o objetivo de identificar o potencial de reutilização em diferentes fontes, os autores citados confeccionaram um diagrama Dissipador-Fonte (Figura 4) que se baseia na confecção de gráficos tendo as fontes potenciais de Fluxo (Eixo Y) por concentração da espécie de interesse (Eixo X). Os mesmos autores utilizaram o diagrama para misturar duas diferentes fontes de filtrado (b e c), até então sem capacidade qualitativa ou quantitativa de retornarem ao sistema, para sintetizar uma nova fonte (S) capaz de suprir o processo em estudo.

Figura 4: Diagrama Dissipador-Fonte (PARTHASARATHY & KRISHNAGOPALAN, 2001)



Após identificadas as fontes e dissipadores em potencial, os autores propõe a confecção de um novo gráfico baseado no balanço de massa (Figura 5). Nesse gráfico, os dissipadores devem ser criados com a faixa de fluxo que trabalham e com a concentração da espécie de interesse, e caracterizam-se por barras com base no eixo Y. As diferentes fontes são inseridas de acordo com sua vazão média e a concentração da espécie de interesse. Com o intuito de minimizar o uso de fontes nobres de água, o filtrado com a menor distância (no eixo X) do dissipador deve ser a primeira opção a ser reutilizada.

Figura 5: Diagrama de estudo no processo de reutilização de filtrados (PARTHASARATHY & KRISHNAGOPALAN, 2001)



2.3. Modelagem Computacional - ASPEN PLUS ®

O *Aspen Plus* ® é um software para simulação e modelagem de processos químicos, desenvolvido originalmente pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), do Departamento de Energia de Estados Unidos (MAGNUSSON, 2005).

O software realiza a simulação em fluxograma, que tem por objetivo prever a performance real de um processo químico. O programa é capaz de realizar todos os cálculos necessários da simulação desde que sejam inseridas as variáveis de entrada necessárias.

O software permite aos usuários realizar a simulação de diversas maneiras. No processo tradicional o usuário especifica o problema através de um fluxograma gráfico (através da própria interface do programa) e da entrada das propriedades físico-químicas dos fluxos e dos componentes existentes no problema proposto.

O fluxograma é composto por equipamentos responsáveis pelas diversas operações do sistema (bombas, misturadores, filtros, reatores, tanques, válvulas, dentre outros) e também pelo fluxo entre cada um destes equipamentos. Os equipamentos presentes no sistema são denominados blocos, e as linhas de fluxos são denominadas correntes e subcorrentes.

O simulador contém uma biblioteca padrão de operações unitárias que podem representar diversos tipos de processos existentes em uma planta. A simulação é realizada especificando as configurações das operações unitárias, as condições de operação das correntes do processo, assim como os fluxos de calor e trabalho (MAGNUSSON, 2005).

O software busca de forma interativa prever as características não conhecidas de um certo sistema, portanto em casos que as características (químicas e físicas) dos fluxos são conhecidas, o programa pode ser utilizado para calcular qual a capacidade ou característica de cada equipamento no sistema (pressão de bombeamento, tempo de retenção, temperatura necessária, etc). Já em casos onde os equipamentos são previamente conhecidos (caso de uma planta já instalada ou em operação) o software pode ser utilizado para prever, por exemplo, o comportamento físico-químico de uma mudança a ser realizada.

Dessa maneira, a montagem do fluxograma a ser simulado baseia-se na definição da posição de cada bloco e corrente, e também na inserção das características conhecidas de cada um destes.

Após as definições citadas, o usuário inicia a simulação, que pode executar os cálculos de forma interativa, a fim de encontrar os valores desejados com o menor erro possível. Os cálculos realizados durante a simulação são baseados em modelos termodinâmicos pré-definidos, compostos de parâmetros binários (NRTL, Wilson e Van Laar).

O modelo NRTL (*Non-Random, TwoLiquid*) apresenta um banco de dados denominado NRTL-RK que utiliza a equação de estado de Redlich-Kwong como base de cálculo. Esta equação é considerada pouco efetiva na tratativa e modelagem da fase líquida, e por isso não é aconselhada sua utilização para o cálculo preciso do equilíbrio de fase líquido-vapor. Em contrapartida o modelo é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial, ou seja de equilíbrio líquido-líquido, e fornece uma boa representação de sistemas considerados nãoideais (RENON & PRAUSNITZ, 1968).

Já o modelo de Wilson tem seu banco de dados denominado VLE-CUST, e utiliza a equação de Wilson como base de cálculo. A equação de Wilson é conhecida por ser capaz de representar de forma confiável a energia livre de Gibbs em excesso para um número determinado de misturas, sendo assim útil na solução de compostos polares ou com tendência à associação em solventes polares, onde equações como Van Laar não seria suficiente. Apesar de suas múltiplas aplicabilidades, a equação de Wilson não é capaz de prever a miscibilidade parcial de uma mistura, ou seja, não pode ser utilizada em cálculos que envolvam o equilíbrio líquido-líquido (WILSON, 1964).

O banco de dados DBNAME1 é utilizado na representação do modelo de Van Laar, que utiliza a própria equação de Van Laar como base de cálculo. A equação de Van Laar pode ser considerada derivada da equação de Margules de Dois Sufixos, com a peculiaridade de que esta equação representa de forma confiável uma solução binária com componentes de forma semelhantes em natureza química, mas que têm diferentes tamanhos de molécula (SANDLER, 1999; TESTER & MODELL, 1997).

O *Aspen Plus*® contém uma base de dados de propriedades físicas de um grande número de componentes puros. Dentro do programa existem rotinas matemáticas (algoritmos de convergência) para resolver as equações de balanço de massa e energia (MAGNUSSON, 2005).

Para realizar a modelagem através do software é necessário definir a natureza dos fluxos que constituem o processo. Usualmente as operações unitárias contidas no presente trabalho são representadas pela classe de corrente MIXCISLD, a qual permite duas possíveis subcorrentes: a subcorrente CISOLID e a subcorrente MIXED (BERECHE, 2011).

A subcorrente CISOLID (*ConventionalInertSolid*) é utilizada para componentes convencionais que aparecem na fase sólida, mas que não participam no equilíbrio de fase. Por outro lado, a subcorrente MIXED é utilizada para definir componentes convencionais que atingem o equilíbrio de fase (BERECHE, 2011).

Apesar da vasta base de dados existentes na biblioteca do simulador, muitas substâncias e componentes não estão catalogados. Uma vez que o simulador *Aspen Plus*® foi concebido inicialmente para a simulação de processos químicos e petroquímicos, vários componentes presentes na biomassa lignocelulósica não estão presentes na base de dados do simulador. Neste caso, estes componentes devem ser criados levando em consideração as propriedades químicas e físicas dos componentes (BERECHE, 2011).

Ao especificar a composição dos componentes necessários à simulação, pode se fazer necessário a simplificação da composição. Bereche (2011), ao realizar a simulação de uma usina sucroalcooleira representou todos os açúcares redutores presentes na cana-de-açúcar como dextrose ($C_6H_{12}O_6$), todos os componentes minerais como K_2O , e outros componentes não sacarídeos foram representados como KCl (sais) e ácido aconítico (ácidos orgânicos). Outros componentes não sacarídeos como as proteínas, amidos, polissacarídeos solúveis, ceras e fosfolipídios não foram considerados.

2.4. Estudo da Formação de Incrustações

O potencial de incrustação de um sal é influenciado diretamente pela solubilidade do mesmo. A solubilização de um sal em água é dividida em duas fases: a separação dos íons do retículo cristalino, e a posterior solvatação dos íons. Durante esse processo, há um momento em que há a absorção de energia do meio (remoção dos íons do retículo cristalino), e em momento posterior há a liberação de energia (processo de hidratação).

Dessa maneira, o fenômeno pode ser quantificado aplicando-se a Lei de Hess através da quantificação da energia final e inicial do sistema. A razão de saturação R_s é usualmente definida como a razão do produto das atividades dos íons dividido pelo produto de solubilidade (HUNTER, 1993).

$$R_s = [Me].[An]/K_{ps}$$

Me = concentração dos cátions dos metais

An = concentração dos ânions dos metais

K_{ps} = produto de solubilidade

$$K_{ps} = [\alpha_b].[\alpha_a]$$

α_b = atividades dos íons B

α_a = atividades dos íons A

A atividade é definida como a medida indireta do quanto o comportamento entre as moléculas de uma solução desviam da idealidade. Este parâmetro é definido como o produto entre o coeficiente de atividade (que leva em consideração outros íons da solução) e a concentração do íon. Em uma solução ideal, o coeficiente de atividade é igual a 1 (HUNTER, 1993).

Os íons ao redor do íon analisado, exercem influencia direta no valor da atividade, dessa maneira é possível afirmar que em casos onde as interações são desprezíveis (soluções muito diluídas) o comportamento da solução pode ser considerado ideal. Nesses casos é usual substituir a atividade pela concentração do íon (HUNTER, 1993).

Outra maneira de se obter a atividade iônica é através do cálculo da força iônica, dos coeficientes de atividade, e da carga z.

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

I = Força iônica

C_i = Concentração molar do íon presente na solução

z_i = carga do íon presente na solução

$$\log f_z = \frac{-0,51 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$a_{ion} = f_z \cdot C_{ion}$$

f_z = coeficiente de atividade do íon
 C = concentração do íon

Para explicar a solubilidade de um íon, também pode ser utilizado o índice de saturação geral (I_s), que é expresso pela equação seguinte:

$$I_s = \log R_s = \log \frac{[Me]. [An]}{K_{ps}(T.p.Si)}$$

$$I_s = \log[Me]. [An] + pK_s(T.p.Si)$$

$pK_s = -\log K_{ps}$
 Si = Força Iônica

O índice de saturação de um composto em uma solução aquosa reflete o grau de saturação deste composto na solução, ou seja, é a diferença da quantidade do composto dissolvido na solução e a quantidade que estaria presente no equilíbrio termodinâmico.

Quando $I_s=1$, a solução é saturada, ou seja, está em equilíbrio e não haverá precipitação. Em soluções onde $I_s < 1$, a solução é sub-saturada e a dissolução é o fenômeno mais provável. Já em situações onde $I_s > 1$, a solução está supersaturada e indica condição de incrustação (MOREIRA, 2006; BOIM, 2003).

O desenvolvimento do índice de saturação para vários sais depende de encontrar os valores de K_{ps} que são uma função de T e P comuns na indústria.

Silva *et al.* (2006) realizaram um estudo baseado no I_s para determinação de potenciais de incrustação em sistemas com alto teor de carbonatos, e concluíram que com $I_s > 2$, a incrustação era evidenciada claramente.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é estudar a possibilidade de reuso do filtrado do estágio D₀ do branqueamento de uma planta de celulose Kraft branqueada, analisar os possíveis efeitos na concentração de íons não processáveis (Fe, Cu, K, Si, Al, Mg, Ca, e Mn), vincular tal concentração à formação de depósitos de incrustação, e avaliar o efeito de tais proposições na qualidade da polpa branqueada.

3.2. Objetivos Específicos

- Realizar um estudo de avaliação de propriedades no simulador *Aspen Plus*®, com a finalidade de verificar e comparar a precisão do simulador em relação às condições encontradas na literatura e no processo de branqueamento de polpa celulósica.
- Avaliar o efeito do fechamento de circuito do estágio D₀ do processo de branqueamento no consumo de água e no aumento da carga de ENP.
- Avaliar as possíveis consequências do fechamento de circuito na qualidade da polpa branqueada.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada no presente estudo seguiu o plano de trabalho apresentado na Figura 6.



Figura 6: Plano de Trabalho

4.1. Descrição dos circuitos de água atual e proposto da planta de branqueamento estudada

O estudo de caso trata-se de uma planta de branqueamento composta de deslignificação com oxigênio e branqueamento com ClO_2 e H_2O_2 ($D_0(\text{OP})D_1$), que produz polpa branqueada (*mix* de 70% de eucalipto e 30% de pinus).

O processo de branqueamento consome cerca de $850 \text{ m}^3/\text{h}$ de recursos hídricos, sendo parte: água fresca proveniente da ETA ($256 \text{ m}^3/\text{h}$), água quente, proveniente de trocadores de calor e da planta de produção de oxigênio - PSA, ($332 \text{ m}^3/\text{h}$), condensado da evaporação ($187 \text{ m}^3/\text{h}$) e água branca ($58,2 \text{ m}^3/\text{h}$).

A água quente utilizada é proveniente de trocadores de calor dos digestores e também dos trocadores de calor da planta de produção de oxigênio PSA (*Plant Swing Absorption*) (Figura 7). Dos recursos citados, qualquer parcela de água fresca ou água quente economizada pode ser enviada novamente à ETA através do sistema de retorno de água morna, o que diminui o consumo geral de água da planta.

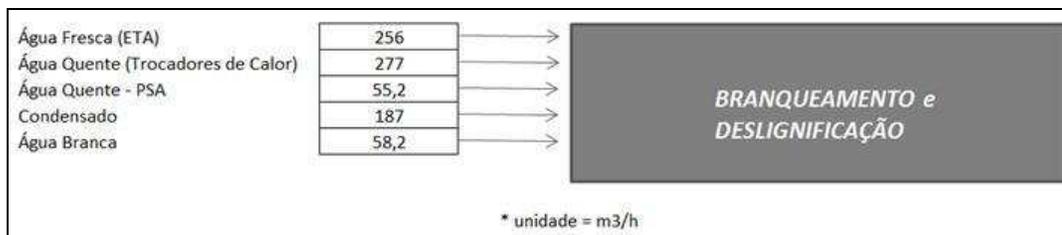


Figura 7: Mapa hídrico do processo de branqueamento e deslignificação (consumo em m³/h).

Foram identificados como potenciais ao recebimento do filtrado recirculado o controle de consistência após o último estágio de lavagem da deslignificação, intitulados como "Fluxo 3 - Repolpador da Prensa 2" e "Fluxo 5 - Controle de Consistência do Repolpador Filtro 3" (Figura 8). Nesses estágios, é utilizada água quente para o controle da consistência, o que consomem cerca de 110 m³/h de água quente (13% do consumo total do processo).

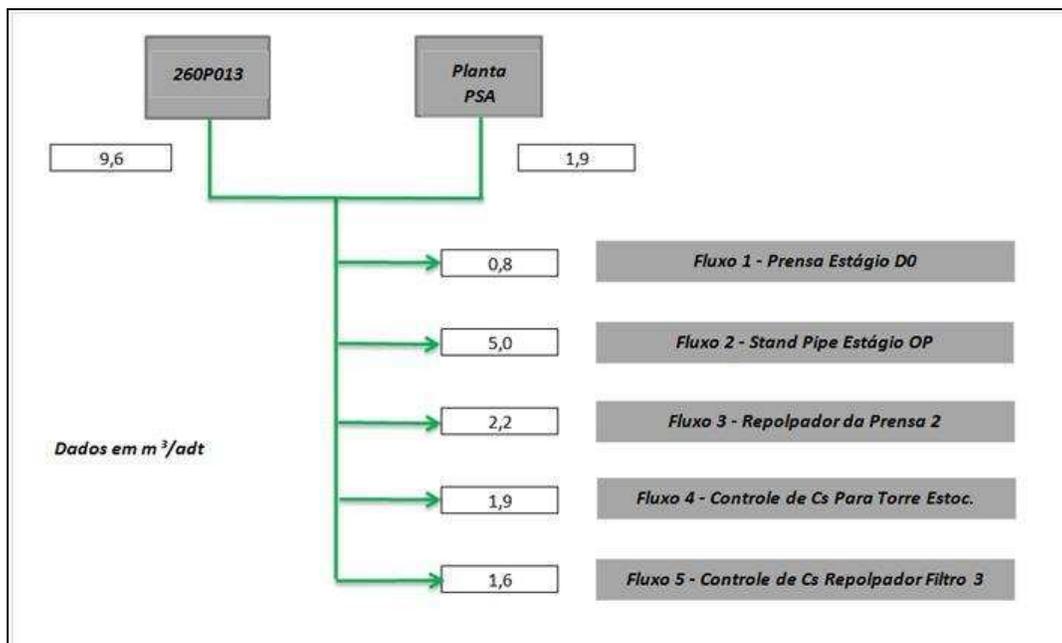


Figura 8: Mapa hídrico do consumo de água quente do processo de deslignificação e branqueamento.

O objeto do presente trabalho é o sistema de controle de consistência do último estágio da lavagem da deslignificação por oxigênio. O sistema é composto por duas correntes líquidas distintas (Linha 1 e Linha 2), uma tendo como último componente da lavagem um filtro lavador, e outra uma prensa lavadora. Ambos utilizam água quente

(provenientes de trocadores de calor) para controle da consistência nos repolpadores, e envio ao processo de branqueamento ECF que se sucede (Figura 9).

Na Linha 1 (relativa ao filtro lavador) a consistência da polpa é elevada de 1 a 2,5% para 18%. No repolpador é diluída com água quente para cerca de 10%. Na Linha 2 (relativa à prensa lavadora), a consistência é elevada de 4,5% para 27%. No repolpador é diluída com água quente para cerca de 10%. As linhas se juntam e são encaminhadas ao primeiro estágio do branqueamento ECF (D_0).

No processo de controle de consistência supracitado, são utilizados cerca de 110 m³/h de água quente.

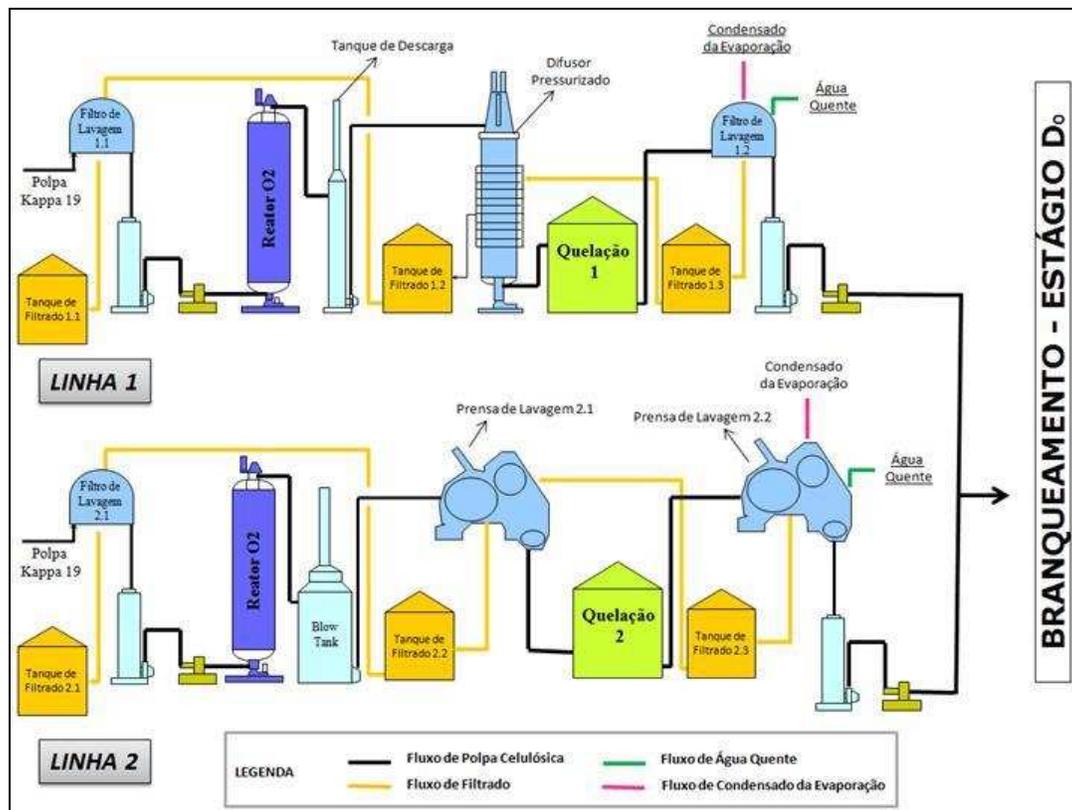


Figura 9: Linhas do processo de designificação por oxigênio.

4.2. Experimental: simulação laboratorial

A metodologia utiliza no estudo equipamentos de bancada de laboratório para simular a substituição gradativa (25%, 50% e 100%) do volume de água quente por filtrado proveniente do estágio D_0 . Com os três níveis de substituição, mais a amostra em branco (100% de água quente), têm-se um total de quatro amostras compostas de polpa celulósica proveniente da deslignificação por oxigênio.

As quatro amostras de polpas foram branqueadas até alvura 84% ISO utilizando a sequência de branqueamento $D_0(EP)D_1$, onde D representa os estágios ácidos com ClO_2 , e (EP) o estágio alcalino de extração com H_2O_2 . Foram utilizadas as mesmas cargas de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, diferenciando apenas na dosagem de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio (controle de pH) devido aos diferentes volumes de filtrado adicionados em cada amostra.

Optou-se por simular a extração alcalina através do estágio EP (em substituição ao estágio OP). Tal escolha deveu-se ao fato de que após o estágio D_0 grande parte da lignina presente na polpa já se encontrar oxidada e não poder ser removida devido a sua baixa solubilidade em pH ácido. Assim, o efeito de uma extração alcalina é uma redução maior da quantidade de lignina presente na polpa, devido à formação de sais de sódio com o residual de lignina oxidada, o que provoca uma melhor solubilidade da mesma (SIXTA, 2006).

4.2.1. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D_0)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 230g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 8. Os reagentes de branqueamento (ClO_2 , NaOH ou H_2SO_4) foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Após o término da reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. A

polpa foi então lavada com o equivalente a 9m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. Tais etapas foram efetuadas em duplicata.

Tabela 8: Condições da etapa D₀.

Condições do D₀	Valores
Consistência, %	10
Temperatura, °C	80
Tempo, min	90
Fator Kappa	0,23

4.2.2. Extração alcalina com Peróxido de Hidrogênio (EP)

A etapa foi realizada em sacos de polietileno com amostras de 225g de polpa absolutamente secas provenientes da etapa D₀, nas condições apresentadas na Tabela 9. Os reagentes de branqueamento (H₂O e Não) foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi aquecido em forno de microondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Após o término da reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. A polpa foi então lavada com o equivalente a 9m³ de água destilada por tonelada de polpa seca.

Tabela 9: Condições da etapa EP.

Condições do D₀	Valores
Consistência, %	10
Temperatura, °C	95
Tempo, min	45

4.2.3. Branqueamento com Dióxido de Cloro (D₁)

O branqueamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacos de polietileno com amostras de 220g de polpa absolutamente secas, nas condições apresentadas na Tabela 10. Os reagentes de branqueamento (ClO₂, NaOH ou H₂SO₄) foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. O requerimento de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para controle do pH foi determinado em estudo prévio, com miniamostras de polpa. Após mistura manual em sacos de polietileno, o material foi

aquecido em forno de micro-ondas até a temperatura desejada e transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, onde foi mantido pelo tempo preestabelecido. Após o término da reação, foram extraídas amostras de licor residual para análises pertinentes. A polpa foi então lavada com o equivalente a 9m³ de água destilada por tonelada de polpa seca. Tais etapas foram efetuadas em duplicata.

Tabela 10: Condições da etapa D₁.

<i>Condições do D₀</i>	<i>Valores</i>
Consistência, %	10
Temperatura, °C	75
Tempo, min	90

4.3. Modelagem Computacional

O estudo acompanhou o acúmulo de íons não processáveis ao longo do fechamento de circuito. Para cada cenário estudado, foi verificado o efeito na concentração de Fe, Cu, Cl, K, Si, Al, Mg, Ca, e Mn, e seus efeitos na formação de compostos capazes de formar depósitos de incrustação.

A variável de controle foi índice de saturação (Is) do filtrado proveniente do estágio D₀. Esta, por sua vez, foi calculada através da concentração dos íons presentes no filtrado. O comportamento das concentrações de cada íon foram obtidas a partir da simulação no Aspen Plus ®.

O fluxograma utilizado durante o processo de simulação é apresentado pela Figura 10, e é composto de 2 tanques (B2 e B7), 2 bombas (B5 e B9), 2 misturadores dinâmicos (B3 e B4), 2 separadores de fluxo (B1 e B8), 1 reator atmosférico (B6) e 14 diferentes correntes de fluxo. As características dos componentes do fluxograma são apresentadas na Tabela 11.

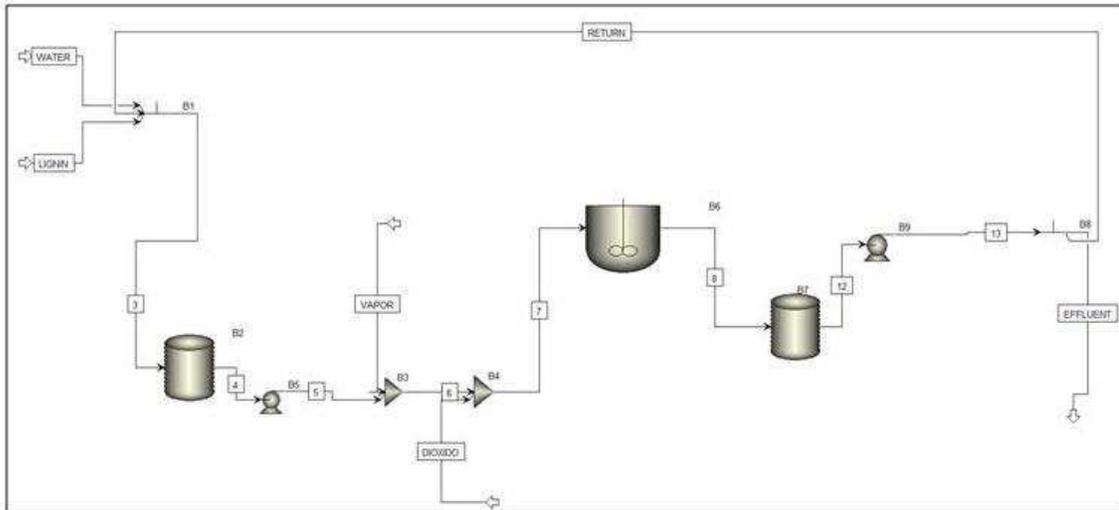


Figura 10: Representação no Aspen-Plus® do estágio D₀ da planta de branqueamento estudada.

Tabela 11: Características dos componentes utilizados no fluxograma de simulação.

Equipamento	Pressão	Temperatura	Fases de equilíbrio	Parâmetros de Convergência		Modelo Termodinâmico
				N° máx. interações	Erro tolerável	
Tanques	1atm	-	Líquido	30	0,0001	NRTL
Bombas	10 bar	-	Líquido	30	0,0001	NRTL
Misturadores	6 bar	-	Líquido-Vapor	30	0,0001	Wilson
Separador B1	10 bar	70 °C	Líquido	30	0,0001	NRTL
Reator Atmosférico	1atm	80 °C	Líquido	30	0,0001	NRTL

É importante salientar que, nas características supracitadas o separador de fluxo responsável pela recirculação do sistema (B8) não está representado. Isso se deve pelo fato de que as características do equipamento foram omitidas com o intuito de que fossem calculadas pelo próprio software. No entanto, após dimensionado, tal equipamento tem papel crucial na simulação, uma vez que ele é o responsável por determinar a porcentagem de filtrado a ser recirculado (Figura 10).

Parte dos componentes que participam do processo, como por exemplo ClO₂, vapor, e metais, foram retirados da própria base de dados do Aspen Plus®. Já os componentes mais complexos, como por exemplo a lignina residual, foram inseridos na modelagem seguindo os modelos propostos por Sixtaet *al.* (2006).

Dentre as correntes de fluxo existentes do modelo, somente as que representam fluxos de entrada (água, lignina e dióxido de cloro) foram previamente preenchidas com características conhecidas. A carga de lignina foi definida de acordo com o número kappa de entrada da polpa deslignificada (kappa 13,5). Já a carga de dióxido é de 10 kg ClO₂/adt.

O modelo termodinâmico utilizado para o cálculo das concentrações dos diferentes íons foi o NRTL (*Non-Random, TwoLiquid*) uma vez que o modelo é aplicável a sistemas de equilíbrio líquido-líquido, e fornece uma boa representação de sistemas considerados não ideais.

O algoritmo de operações unitárias utilizado no cálculo do sistema proposto, é representado pela classe de corrente MIXCISLD e pela subcorrente MIXED. Tais proposições se devem ao fato de que estes parâmetros são utilizados na definição de componentes que atingem o equilíbrio de fase.

Ao término da montagem de todo o processo na simulação computacional, o modelo proposto foi comparado ao existente na planta de branqueamento estudada até que a obtenção de sua validação, ou seja, quando foram alcançadas semelhanças significativas entre o processo industrial e o programa computacional de simulação. Terminada a validação, a modelagem criada serviu como base na simulação do processo de fechamento de circuito em um dos estágios do branqueamento.

4.4. Branqueamento ECF

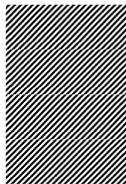
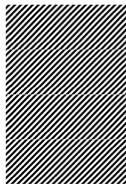
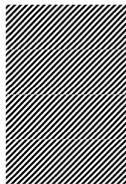
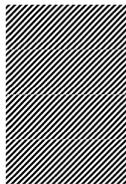
Nas tabelas

Tabela 12e Tabela 13, são apresentados os dados base para a modelagem computacional e que serviram para a validação de simulação do sistema.

Tabela 12: Condições de processo do Branqueamento ECF.

Condições	Estágios de Branqueamento		
	<i>D</i>₀	<i>OP</i>	<i>D</i>₁
Consistência (%)	10	10,8	10
Tempo (min)	90	45	90
Temperatura (°C)	80°C	90°C	75°C
pH final	3	11	5
MgSO ₄ %	-	1,4 kg/t	-
Pressão	1atm	2,8-3,2 kg/cm ²	1atm
H ₂ O ₂	-	4,5 kg/t	-
ClO ₂	9-10 kg/t	-	2-3 kg/t
O ₂	-	3,5 kg/t	-

Tabela 13: Condições de processo das fontes hídricas de diferentes processos.

	<i>Filtrado Prensa D₀</i>	<i>Filtrado Prensa OP</i>	<i>Filtrado Prensa D₁</i>	<i>Condensado</i>	<i>Água Fresca</i>	<i>Água Branca</i>	<i>Água Quente (TCs)</i>	<i>Água Quente (PSA)</i>
pH	3,59	9,52	4,06	9,44		7,3	7,3	7,2
Condutividade (μ S/cm)	1281	2330	1324	231		292	84	74,2
Cor (UH)	864	950	580	395		280	17,6	11,2
Turbidez (UNT)	16,7	32	13,8	10,0		2,26	0,30	0,47
DQO (mg/L)	1062	1641	708	1062	ND	132	8,5	18,8
Série Sólidos (%)	0,181	0,282	0,132	0,023	ND	0,160	0,003	0,001
Fe (mg/L)	0,135	0,169	0,032	0,012	ND	ND	ND	ND
Cu (mg/L)	0,006	0,007	0,003	ND	ND	ND	ND	ND
Cl (mg/L)	ND	3,30	2,79	5,84	2,67	30	2,04	2,12
K (mg/L)	10,3	15,4	8,79	3,59	1,70	2,59	1,81	1,62
Si (mg/L)	5,0	22,5	19,5	6,0	6,0	8,5	5,0	6,0
Al (mg/L)	ND	0,001	0,008	0,002	0,061	0,025	0,034	0,055
Mg (mg/L)	13,5	20,6	9,73	0,25	1,86	2,51	2,20	1,80
Ca (mg/L)	37	16	20	1,36	6,63	6,38	7,18	6,85
Mn (mg/L)	0,70	0,51	0,24	ND	ND	ND	ND	ND

4.5. Metodologia Analítica

As análises realizadas seguiram a metodologia publicadas nas normas da APHA (1998) e TAPPI conforme Tabela 14.

Tabela 14: Normas adotadas nos procedimentos analíticos.

Análise	Norma
DQO	APHA - 5220 Chemical Oxygen Demand (COD) - D
Sólidos Totais	APHA - 2540 Solids - A, B, C, D, E, F, e G
Condutividade Elétrica	APHA - 2510 Conductivity - A e B
Turbidez	APHA - 2130 Turbidity - A e B
pH	APHA - 4500 H+ pH Value - A e B
Número Kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	TAPPI T 230 om-94
Coordenadas de Cor *L *a *b	TAPPI T 452 om-92
Alvura	TAPPI T 452 om-92
Resistência ao Rasgo	TAPPI T 414 om-98
Resistência à Tração	TAPPI T 494 om-96
TEA	TAPPI T 494 om-88
Elongação	TAPPI T 494 om-88

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Modelagem Computacional *Aspen Plus* ®

Em um primeiro momento, buscou-se obter um modelo no Aspen-Plus® que fosse aderente à realidade do estágio D₀ da planta de branqueamento estudada. Assim, o modelo criado, e evidenciado na Figura 10, pode ser comparado com o filtrado existente na planta em estudo (Tabela 15).

Os valores obtidos na Tabela 15 revelam que em média (com exceção ao íon Al³⁺) o modelo obtido no Aspen-Plus® tem uma aderência de 93% em relação ao filtrado do site estudado. Tais valores permite afirmar, com segurança, que os modelos gerados a partir de cenários hipotéticos podem representar o cenário proposto na planta estudada.

Tabela 15: Características do filtrado gerado na planta em estudo e do filtrado simulado no Aspen-Plus®.

<i>Componente</i>	<i>Filtrado Real (mg/L)</i>	<i>Aspen-Plus® (mg/L)</i>
<i>Fe²⁺</i>	0,135	0,145
<i>Cu²⁺</i>	0,006	0,006
<i>K⁺</i>	10,3	11,1
<i>Al³⁺</i>	ND	0,0
<i>Mg²⁺</i>	13,5	14,5
<i>Ca²⁺</i>	37	40
<i>Mn²⁺</i>	0,70	0,76

A simulação foi baseada na recirculação do filtrado do estágio D₀ do branqueamento ECF em proporções de 25, 50, 75 e 100% em substituição à entrada de água quente para controle de consistência no processo de deslignificação por oxigênio.

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos na simulação computacional das diferentes proporções de retorno de filtrado em substituição à água quente.

Tabela 16: Valores obtidos na simulação computacional através do Aspen-Plus® em diferentes proporções de retorno do filtrado do estágio D₀.

<i>Componente</i>	<i>Inicial</i>	<i>Concentração (mg/L)</i>			
		<i>Retorno 25%</i>	<i>Retorno 50%</i>	<i>Retorno 75%</i>	<i>Retorno 100%</i>
<i>Fe²⁺</i>	0,145	0,158	0,173	0,191	0,213
<i>Cu²⁺</i>	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
<i>K⁺</i>	11,1	12,1	13,2	14,6	16,4
<i>Al³⁺</i>	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Mg²⁺</i>	14,5	15,8	17,3	19,1	21,4
<i>Ca²⁺</i>	40,3	43,8	47,9	53,0	59,2
<i>Mn²⁺</i>	0,756	0,822	0,900	0,995	1,112

As Figura 11 a Figura 16 mostram o comportamento da concentração de cada íon em estudo.

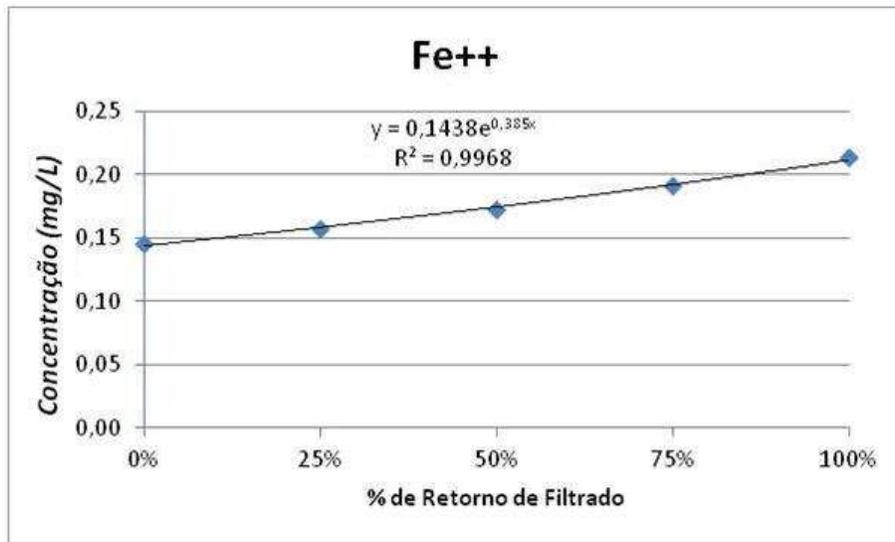


Figura 11: Comportamento do íon Fe^{3+} na recirculação de filtrado do estágio D_0 .

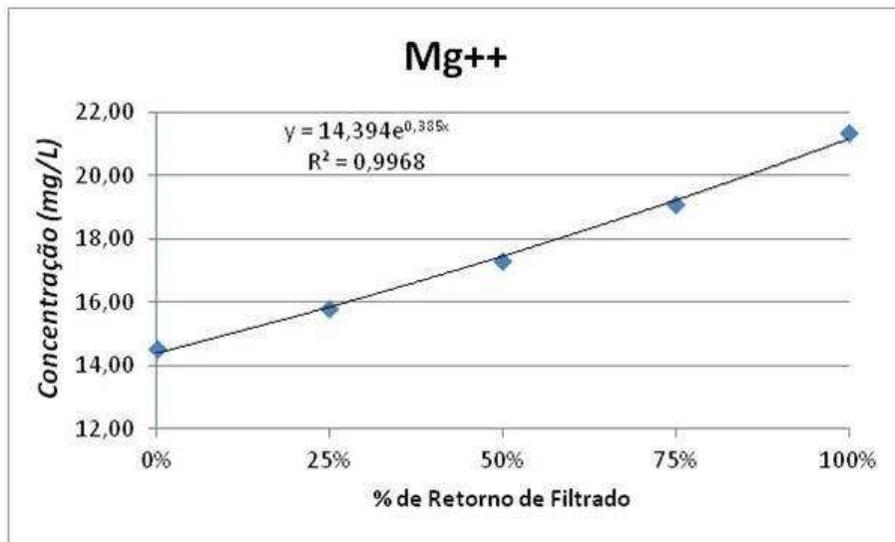


Figura 12: Comportamento do íon Mg^{2+} na recirculação de filtrado do estágio D_0 .

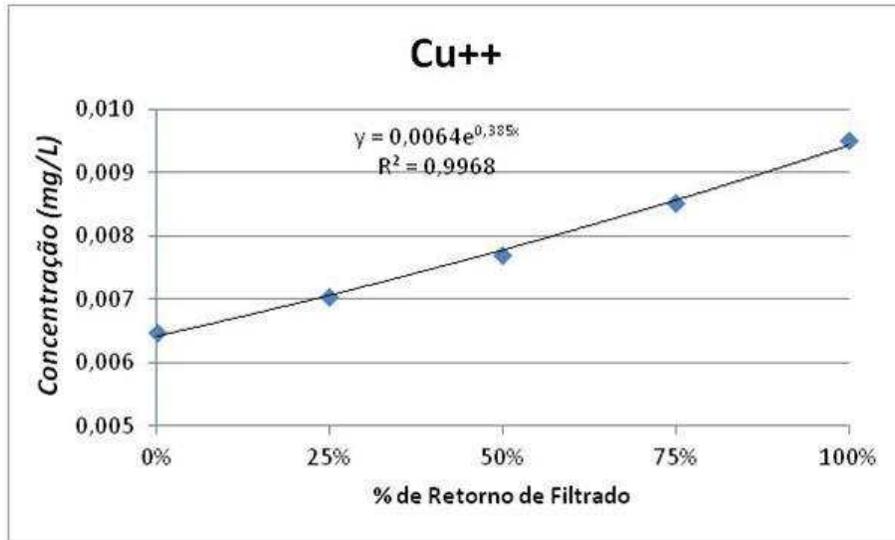


Figura 13: Comportamento do íon Cu^{2+} na recirculação de filtrado do estágio D_0 .

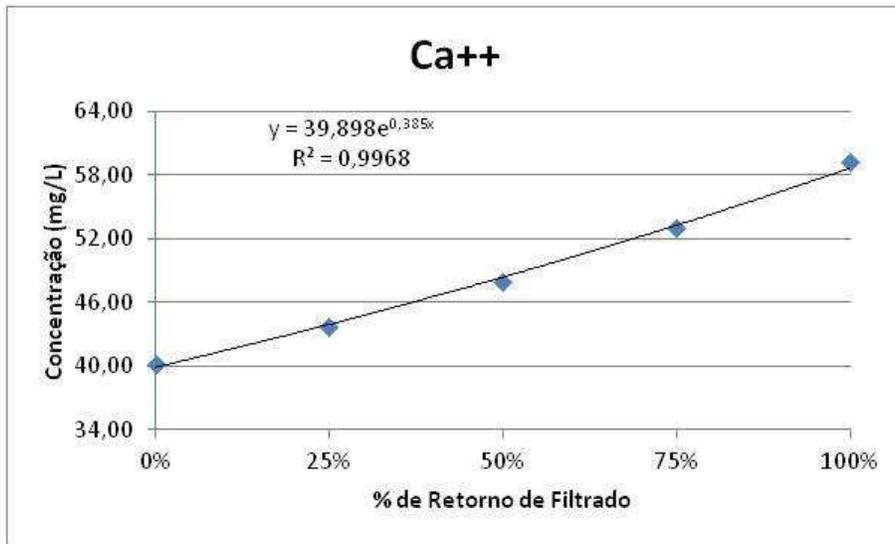


Figura 14: Comportamento do íon Ca^{2+} na recirculação de filtrado do estágio D_0 .

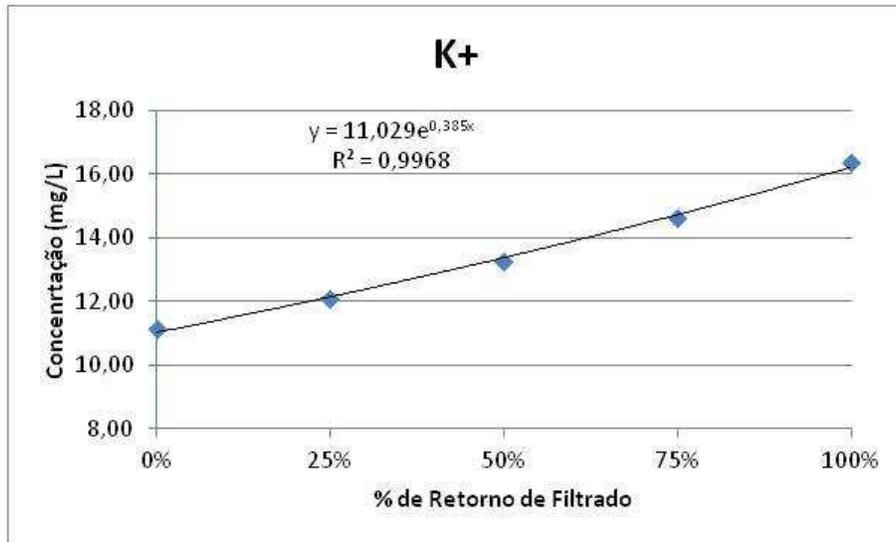


Figura 15: Comportamento do íon K⁺ na recirculação de filtrado do estágio D₀.

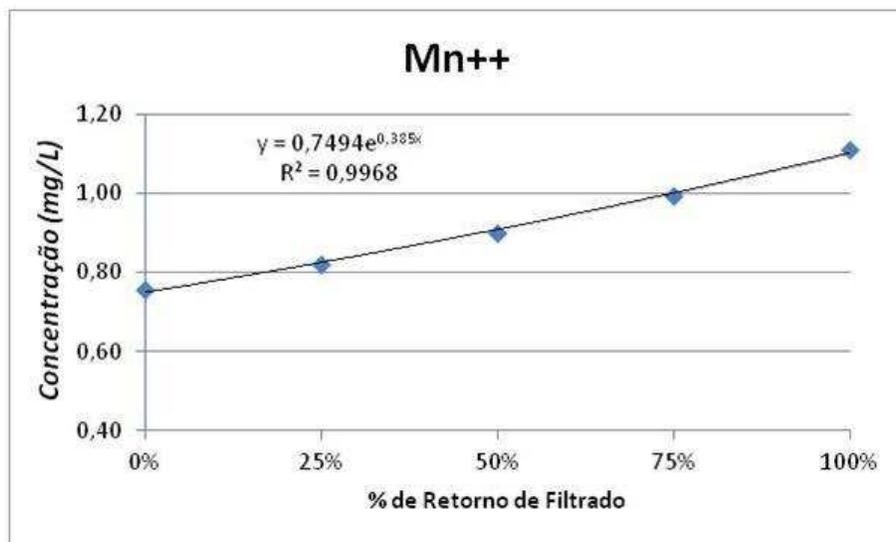


Figura 16: Comportamento do íon Mn²⁺ na recirculação de filtrado do estágio D₀.

O processo de incrustação pode ser descrito e modelado com precisão utilizando o K_{ps} . Este, por sua vez, identifica as condições primárias que precisam ser atendidas para que a incrustação ocorra, porém não pode prever onde e quando a deposição irá ocorrer (RUDIE & HART, 2005).

O equilíbrio ácido-base dos ânions responsáveis pela incrustação, influenciado pelo pH da solução, muitas vezes irá controlar onde a deposição irá ocorrer (RUDIE &

HART, 2005). Neste caso, é importante salientar que a influência do pH foge ao controle do software no caso estudado.

O valor do K_{ps} foi quantificado de acordo com a Lei de Hess através da determinação da energia final e inicial do sistema (HUNTER, 1993; RUDIE & HART, 2005). Assim, para os cátions estudados, foram considerados os contra-íons apresentados na Tabela 17.

A Tabela 18 mostra os valores do produto de solubilidade (K_{ps}) relativos aos componentes de cada íon e concentração em estudo. Os valores apresentados são utilizados para o cálculo dos fatores necessários à obtenção do índice de saturação do filtrado a ser recirculado (Figura 17).

Tabela 17: Contra-íons referentes aos compostos estudados.

<i>Íon</i>	<i>Contra-íon</i>
Fe^{2+}	$(OH)^-$
Cu^{2+}	$(OH)^-$
K^+	Cl^-
Mg^{2+}	$(C_2O_4)^{-2}$
Ca^{2+}	$(C_2O_4)^{-2}$
Mn^{2+}	$(OH)^-$

Tabela 18: Produto de Solubilidade (K_{ps}) dos componentes presentes no filtrado do estágio D₀ em diferentes concentrações.

<i>Componente</i>	<i>Kps</i>				
	<i>Inicial</i>	<i>25%</i>	<i>50%</i>	<i>75%</i>	<i>100%</i>
<i>Fe²⁺</i>	4,93E-12	5,76E-12	6,81E-12	8,19E-12	1E-11
<i>Cu²⁺</i>	7,58E-15	8,85E-15	1,05E-14	1,26E-14	1,54E-14
<i>K⁺</i>	7,53E-08	8,87E-08	1,06E-07	1,29E-07	1,6E-07
<i>Mg²⁺</i>	2,61E-07	3,05E-07	3,61E-07	4,34E-07	5,32E-07
<i>Ca²⁺</i>	7,41E-07	8,64E-07	1,02E-06	1,23E-06	1,51E-06
<i>Mn²⁺</i>	1,38E-10	1,61E-10	1,91E-10	2,29E-10	2,81E-10

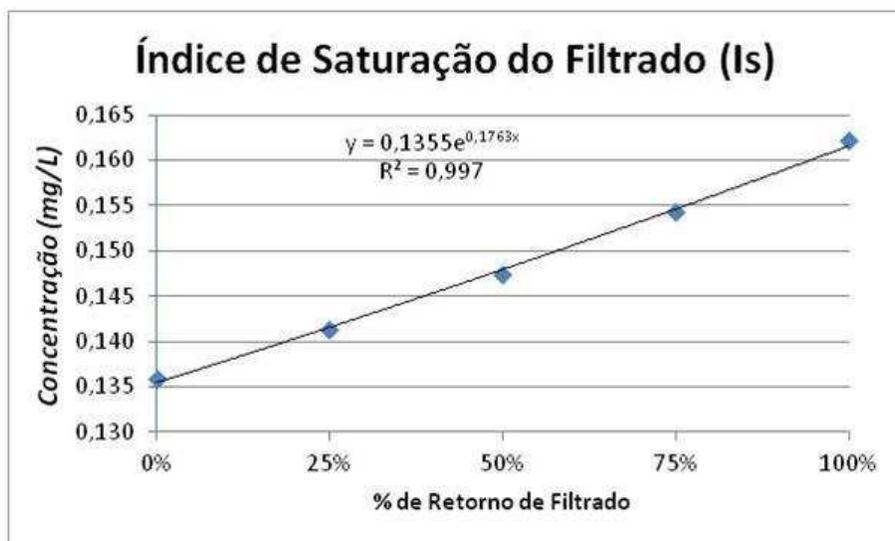


Figura 17: Índice de Saturação (Is) do filtrado do estágio D₀.

A Figura 17 nos mostra que na situação atual, ou seja, sem nenhuma recirculação do filtrado em estudo, o sistema possui $Is < 1$, que por sua vez indica uma solução sub-saturada, onde a condição de incrustação não é provável.

Dessa maneira, o estudo realizado pôde afirmar qual o aumento de potencial de incrustação que as mudanças propostas poderão causar no sistema D₀. A Tabela 19 mostra para os diferentes níveis de recirculação o aumento relativo à condição inicial no índice de saturação.

A Tabela 19 mostra que para uma substituição de 100% de água quente por filtrado, o aumento no potencial de incrustação é de 19,32%. Apesar do agudo aumento relativo, os valores indicados no presente estudo podem ser considerados baixos conforme valores apresentados por Silva *et al.* (2006), Bombardelliet *al.* (2004), Fernandes *et al.* (2003), e Boim (2003).

Tabela 19: Aumento relativo do índice de saturação.

% Recirculação	Inicial	25%	50%	75%	100%
Is	0,136	0,141	0,147	0,154	0,162
Aumento Is	-	3,92%	8,35%	13,43%	19,32%

Mesmo com o aumento do potencial de incrustação do sistema de filtrados estudado, o índice de saturação final em todas as simulações, apresentaram um Is abaixo de 1,

o que segundo Boim (2003) e Moreira (2006), indica uma solução sub-saturada onde a dissolução dos sais é o fenômeno mais provável

Dessa maneira, o presente trabalho, a partir da simulação computacional, mostra ser possível a substituição de 100% do volume de água quente por filtrado do estágio D_0 , quando avaliado somente o aumento do potencial de incrustação do sistema.

5.2. - Ensaio de Bancada

Com o objetivo de verificar o efeito das alterações propostas na qualidade da polpa produzida no processo de branqueamento, foi realizado o ensaio de bancada com a sequência D_0EPD_1 em quatro níveis de recirculação de filtrado (0%, 25%, 50% e 100%). Os resultados alcançados são apresentados na Tabela 20. A análise estatística dos resultados foi avaliada através do teste de Tukey em 95% de confiança.

As Figura 18 a Figura 20 apresentam o comportamento da alvura para cada nível de recirculação de filtrado no final de cada estágio do branqueamento. É possível afirmar que de acordo com o avanço dos estágios do branqueamento a diferença de alvura entre cada nível de recirculação se torna cada vez menor. Tal resultado se deve à capacidade do processo de branqueamento em absorver cargas químicas e orgânicas ao longo de cada estágio (SIXTA, 2006).

No estágio D_0 é possível observar uma grande influência da recirculação de filtrado na alvura final do estágio. Ao inserir filtrado inicialmente na proporção de 25% percebe-se uma queda de 0,5%ISO, e ao aumentar a dose para 50% a alvura cai cerca de 3%ISO em relação à proporção anterior. Entre os níveis de 0% e 100% de recirculação de filtrado, observa-se uma diferença total de 4,6%ISO na alvura final do estágio.

Já no estágio EP a dimensão da influenciada recirculação de filtrado na alvura final foi menor que no estágio anterior. Os níveis de recirculação de 0% e 25% apresentam resultados iguais. Entre os níveis de 0% e 100% de recirculação de filtrado, observa-se uma diferença total de 1,7%ISO na alvura final do estágio.

Ao final da sequência de branqueamento observa-se resultados iguais para os níveis de 0%, 25% e 50% de recirculação de filtrado. Entre os níveis de 0% e 100% observa-se uma diferença total de 0,5%ISO na alvura final. Tais resultados estão alinhados

com os encontrados por Costa *et al.* (1996) que notaram uma queda de alvura no processo de 90 para 88,5% ISO.

Tabela 20: Resultados do branqueamento D₀EPD₁ em diferentes níveis de recirculação de filtrado.

Estágio	Amostra	ClO ₂ (kg/adt)	H ₂ O ₂ (Kg/adt)	H ₂ SO ₄ (kg/adt)	NaOH (Kg/adt)	pH Final	Alvura (%ISO)	*L	*a	*b
D ₀	Referência	10	0	0	0,4	3,6	62,0%a	90,39a	1,84a	13,83a
	25% Filtrado	10	0	0	0,4	3,4	61,5%b	90,09b	1,98b	13,76a
	50% Filtrado	10	0	0	0,4	3,6	58,1%c	88,41c	2,34c	14,04b
	100% Filtrado	10	0	0	0,4	3,5	57,4%d	88,14d	2,39c	14,19c
EP	Referência	0	4,5	0	9	11,2	77,7%a	95,31a	0,03a	8,79a
	25% Filtrado	0	4,5	0	9	11,3	77,7%a	95,30a	0,01a	8,76a
	50% Filtrado	0	4,5	0	9	11,2	76,4%b	94,90b	0,19b	9,09b
	100% Filtrado	0	4,5	0	9	11,3	76,0%c	94,80b	0,18b	9,25c
D ₁	Referência	3	0	0,2	0	4,6	85,7%a	97,44a	-0,34a	5,45a
	25% Filtrado	3	0	0,2	0	4,6	85,7%a	97,39a	-0,32a	5,55a
	50% Filtrado	3	0	0,2	0	4,6	85,5%ab	97,22a	-0,28b	5,66b
	100% Filtrado	3	0	0,2	0	4,6	85,2%b	97,19a	-0,28b	5,69b

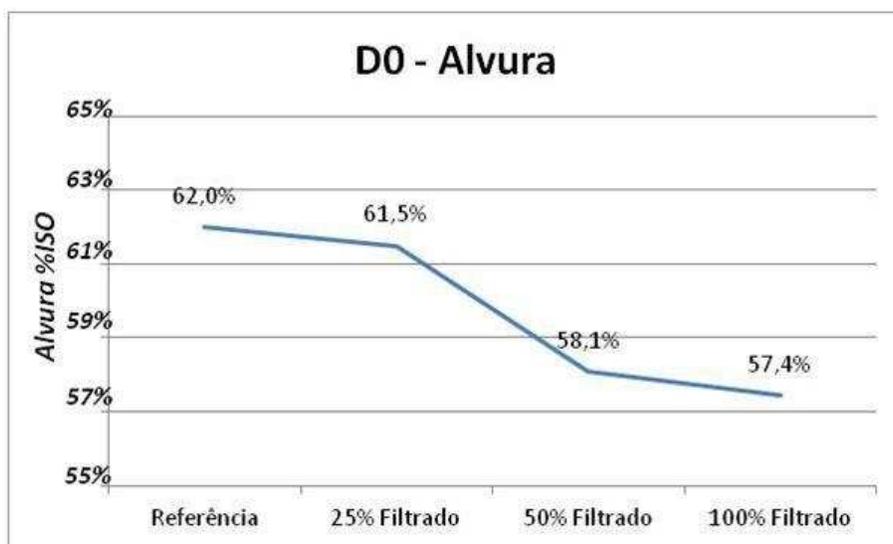


Figura 18: Alvuras alcançadas no estágio D₀ a diferentes níveis de recirculação do filtrado.



Figura 19: Alvuras alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

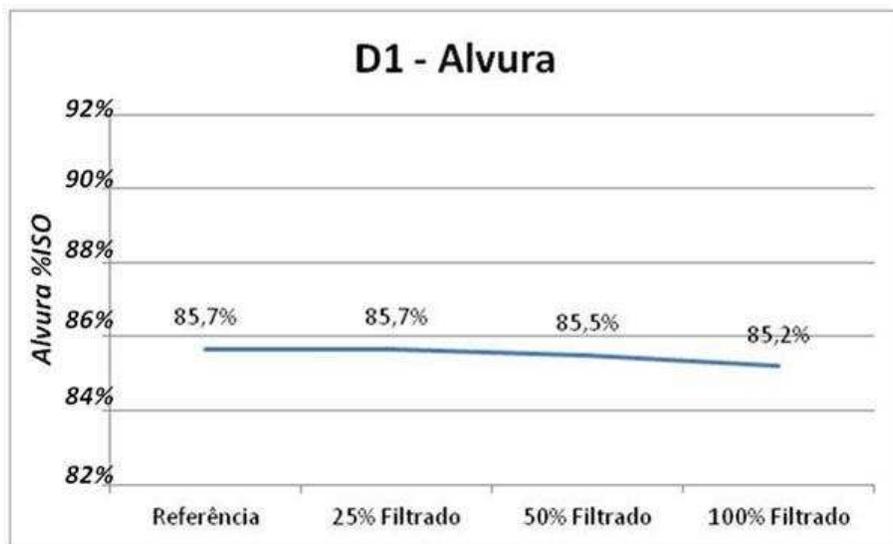


Figura 20: Alvuras alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

É importante salientar que o espaço de cor *L *a *b representa os contrastes cromáticos, onde no eixo *L há uma representação da luminosidade (que varia de 0-preto ao 100-branco), e os eixos *a e *b que informam a cor. Em *a, valores positivos indicam magenta e negativos verdes, enquanto *b, valores positivos indicam azul e negativos amarelo.

As Figura 21 a Figura 23 mostram o comportamento da cor *L para cada nível de recirculação de filtrado no final de cada estágio do branqueamento. Tal parâmetro apresenta comportamento semelhante ao apresentado pela alvura, com resultados mais discrepantes nos estágios iniciais que no estágio final, e com os níveis de recirculação de 0%, 25% e 50% iguais.

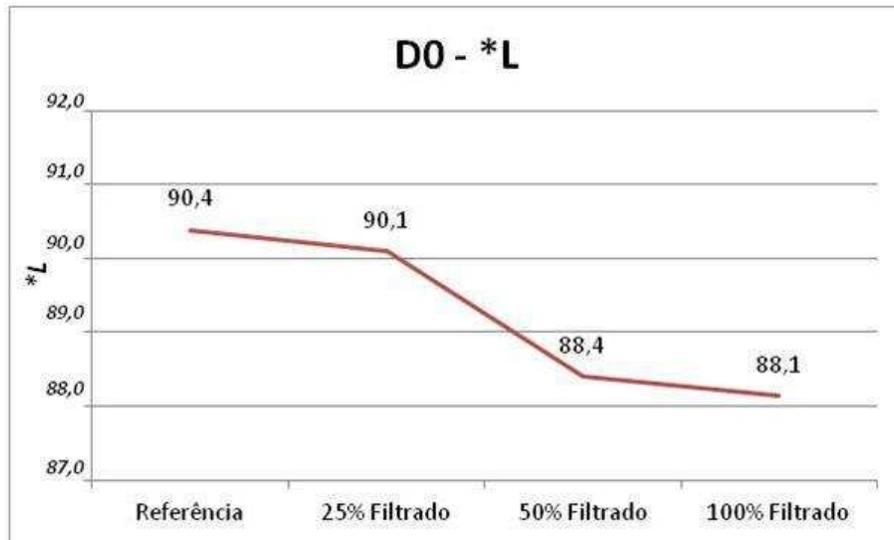


Figura 21: Cor *L alcançadas no estágio D0 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.



Figura 22: Cor *L alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

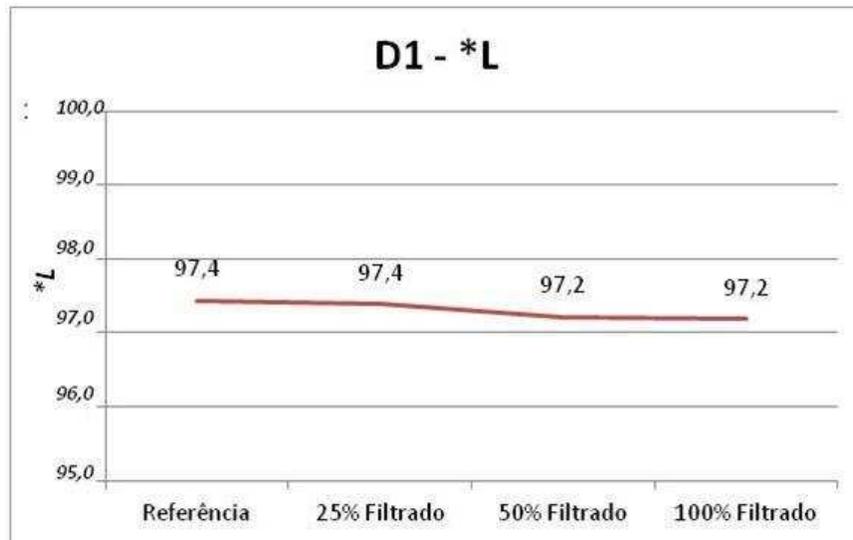


Figura 23: Cor *L alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

As Figura 24 a Figura 29, mostram comportamento da cor *a e *b para cada nível de recirculação de filtrado no final de cada estágio do branqueamento. O ligeiro aumento verificado na coordenada a* pode ser explicado através do retorno de grupos cromóforos juntamente ao filtrado recirculado. Tais grupos introduzem um matiz vermelho às polpas, o que pode explicar o comportamento da coordenada a* conforme exposto por Andradyet *al.* (1999).

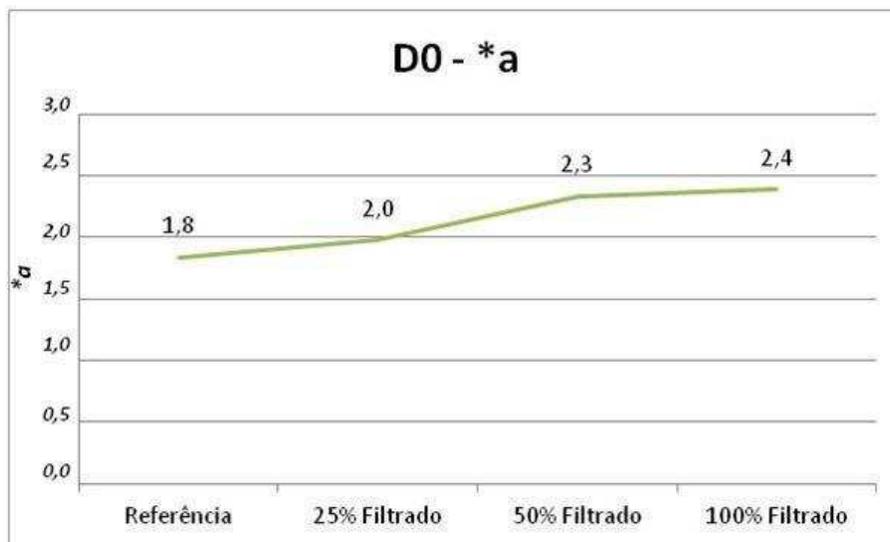


Figura 24: Cor *a alcançadas no estágio D0 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

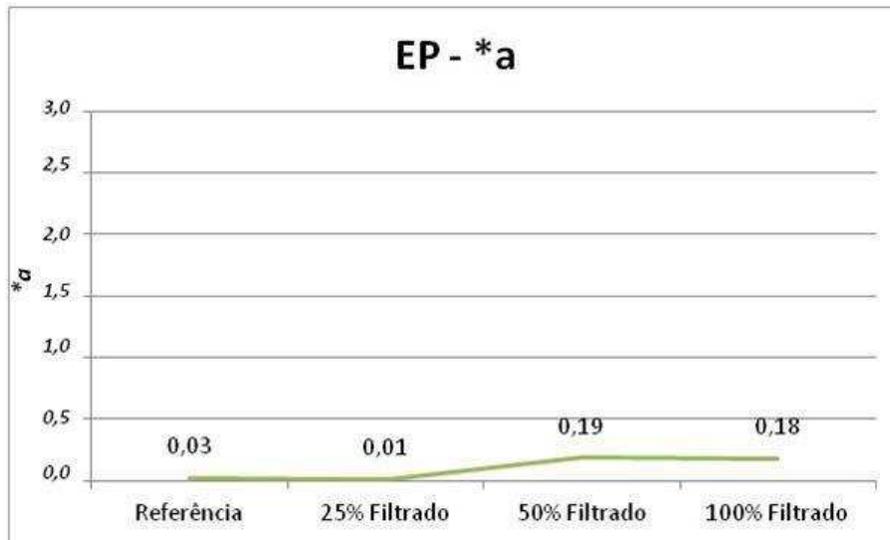


Figura 25: Cor *a alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

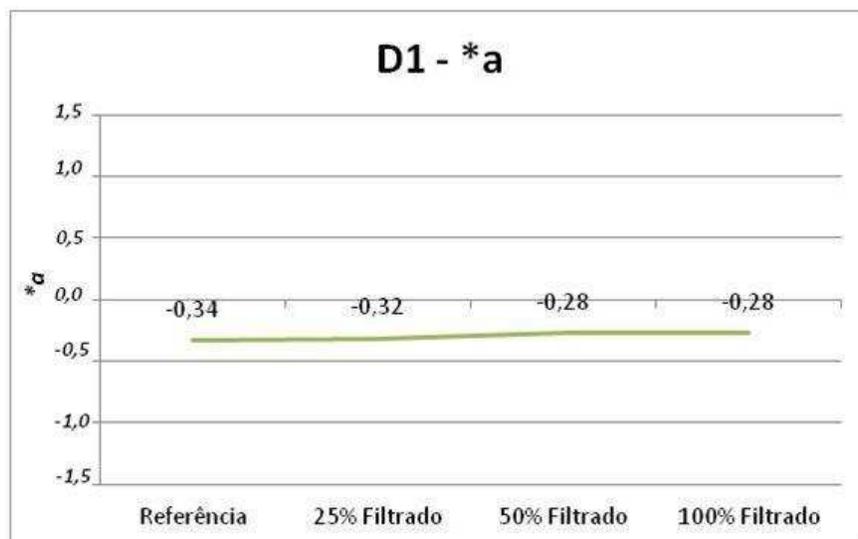


Figura 26: Cor *a alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

A coordenada de cor b^* , mostra uma tendência de aumento de acordo com os níveis de recirculação aplicados. Apesar do ligeiro aumento para os níveis de recirculação de 50 e 100%, a análise estatística nos mostra que com o aumento da recirculação há o amarelamento da polpa. Este resultado pode ser explicado através do retorno de compostos capazes de interferir na reação química dos agentes de branqueamento, e assim provocar o incremento do matiz amarelo às polpas (ANDRADY *et al.*, 1999).

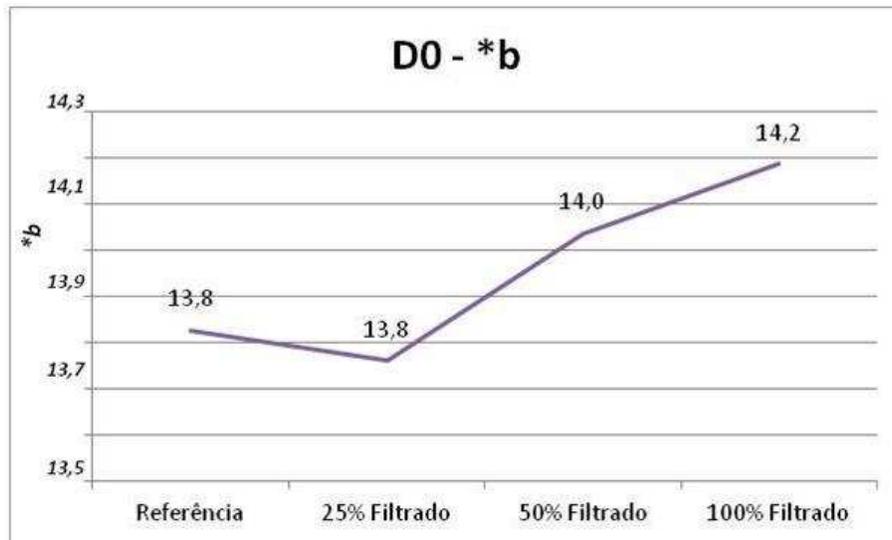


Figura 27: Cor *b alcançadas no estágio D0 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

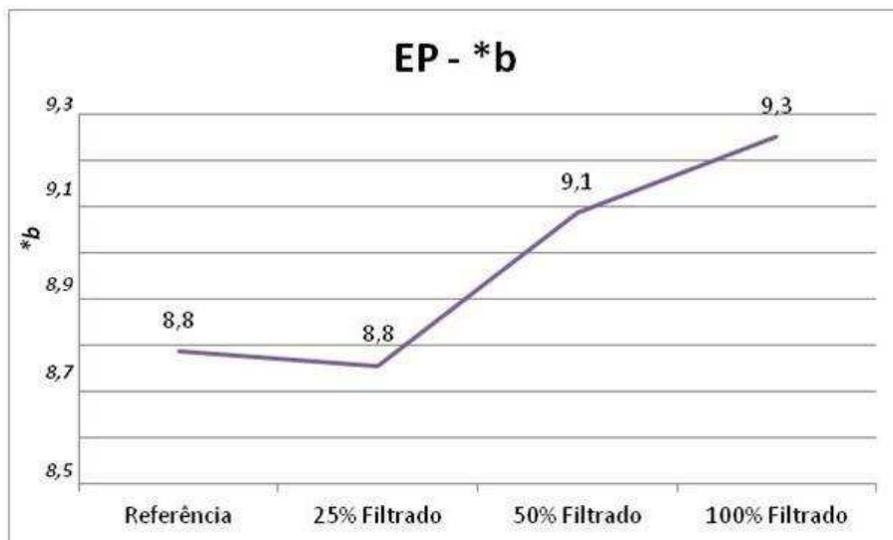


Figura 28: Cor *b alcançadas no estágio EP a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

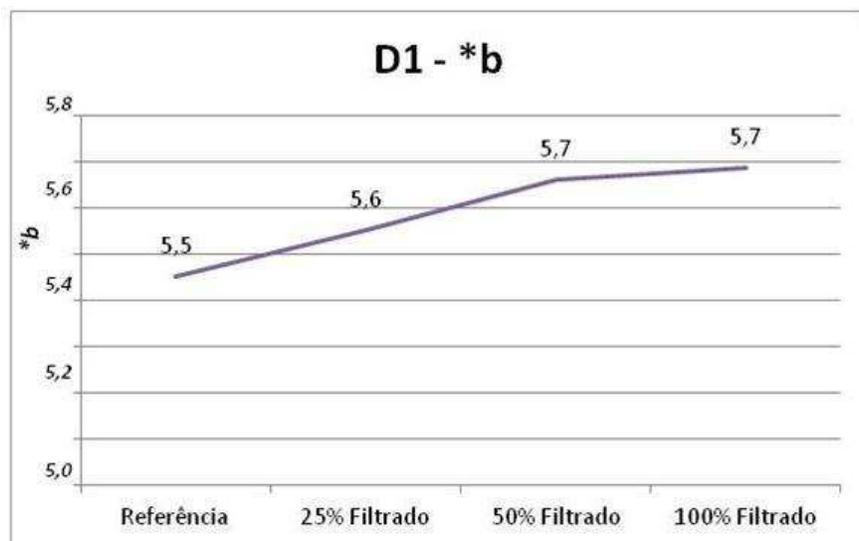


Figura 29: Cor *b alcançadas no estágio D1 a diferentes níveis de recirculação do filtrado.

A Tabela 21 apresenta os resultados dos testes físicos obtidos nos diferentes níveis de recirculação, e dessa maneira permite-nos comparar o efeito de cada um destes níveis nas propriedades físicas da polpa branqueada. A análise estatística dos resultados foi avaliada através do teste de Tukey em 95% de confiança.

Tabela 21: Efeito dos diferentes níveis de recirculação nas propriedades físicas da polpa branqueada.

AMOSTRA	Índice de tração (N.m/g)	Elongação (%)	Tea (J/m ²)	Índice de rasgo (mN.m ² /g)	Viscosidade (cm ³ /g)
Referência	19,51 a	1,68 a	24,33 a	4,72 a	713 a
25% Filtrado	18,72 b	1,69 a	23,21ab	4,49 b	714 a
50% Filtrado	18,32 b	1,61 a	21,80 c	4,40 b	693 a
100% Filtrado	18,14 b	1,63 a	22,17bc	4,45 b	703 a

A análise dos resultados demonstrou que para a viscosidade e alongação, os valores apresentam resultados estatisticamente iguais a um nível de confiança de 5%.

A alongação está intimamente ligada à superfície específica das fibras, ou seja, ao grau de fibrilação destas que, por sua vez, representaria um número maior de interligações interfibrilares e consequente aumento da capacidade da fibra em sofrer deformações. Já a viscosidade, uma das propriedades mais discutidas como referência da qualidade das polpas, é adotada para representar o grau de degradação química da celulose causada pelos processos de cozimento e de branqueamento (CARNEIRO *et al*, 1995).

Ao analisar a variabilidade das propriedades analisadas, percebe-se que apesar da viscosidade permanecer estável nos diferentes tratamentos, outras propriedades físicas sofreram variação. Tal fato vem de encontro ao comentado por Carneiro *et al.* (1995) indicando que o valor da viscosidade isoladamente é um fraco indicativo da resistência da polpa.

Ao analisar o Índice de Tração e o Índice de Rasgo da polpa branqueada, percebe-se que ao inserir filtrado no sistema, em ambos os casos há queda no valor dos parâmetros. Porém, não foi identificada diferença significativa entre os 3 níveis de tratamento.

O índice de tração é expresso pela força necessária para causar a ruptura da amostra em relação à sua gramatura, assim, tal resistência é favorecida pela intensidade das ligações interfibrilares ocorridas durante a formação da folha, pela fibrilação externa e pelo colapso da folha. Já a resistência ao rasgo é definida como o trabalho executado por um pêndulo para rasgar um conjunto de folhas, após realizar um corte inicial nas amostras, de comprimento específico. É o resultado da divisão da força média necessária para rasgar uma folha, por sua gramatura, e por isso é influenciado pela resistência intrínseca, pelo comprimento, e pela espessura de parede das fibras e pelas ligações interfibras.

Ao analisar o TEA, percebe-se que ao inserir 25% de filtrado não houve variação significativa no resultado obtido. Já ao elevar a dosagem para 50 e 100% percebe-se uma queda do valor apresentado, porém sem diferença significativa entre tais níveis. A energia absorvida em regime de tração (T.E.A) está associada à morfologia das fibras e sua conformabilidade na formação do papel.

É importante salientar que a análise das propriedades físicas foram realizadas sem a refinação da polpa celulósica. Dessa maneira, a queda apresentada em propriedades como os índices de tração e rasgo, podem ser absorvida em processos subsequentes de refinação, uma vez que estes possuem a capacidade de aumentar a interação interfibrilar da polpa celulósica.

Através dos dados obtidos é possível inferir que a inserção de filtrado no sistema interferiu na intensidade das ligações interfibrilares das fibras, uma vez que caso a fibrilação tivesse ocorrido, a influência seria percebida nos valores de alongação. Assim, a diminuição do valor do índice de tração da polpa pode ser atribuído à possíveis partículas e/ou metais carregados junto com o filtrado recirculado.

6. CONCLUSÕES

- O modelo desenvolvido através do Aspen-Plus®, para a simulação do estágio de filtrados do estágio D₀, é aderente ao panorama evidenciado na realidade da planta.
- Na situação atual, (sem nenhuma recirculação do filtrado em estudo), o sistema indica sub-saturação, ou seja, uma condição onde a incrustação não é provável no sistema de filtrado.
- A recirculação de filtrado do D₀ em substituição à água quente influencia gradativamente o índice de saturação do sistema de filtrados a medida em que a proporção de filtrado é aumentada.
- O aumento no percentual de recirculação aumenta o potencial de incrustação e deposição nas linhas do sistema.
- A substituição de 100% de água por filtrado não é capaz de provocar a incrustação no sistema, uma vez que o Is ainda permanece menor que 1.
- A recirculação de filtrado quando realizada em níveis superiores a 50% provoca a queda da alvura final da polpa branqueada, o mesmo comportamento é verificado em relação às coordenadas de cor $L^* a^* b^*$.
- A substituição total da água quente por filtrado do estágio D₀ acarretaria em um consumo maior de químicos no branqueamento para alcançar a alvura final de 84% ISO.
- Em um nível de recirculação de até 50%, o filtrado não afeta as características óticas e físicas da polpa Kraft branqueada.
- Não foram verificados alterações na viscosidade e alongação da polpa.
- A inserção de filtrado no sistema afeta o índice de tração e rasgo, apesar de não apresentar diferenças entre os três níveis de tratamento.

Assim, o presente trabalho permite afirmar que é possível a substituição da água quente por filtrado do estágio D_0 no controle de consistência, sem que haja a aceleração do processo de incrustação em tubulações e reatores, e também sem a perda das propriedades óticas e físico-mecânicas da polpa branqueada. Todavia a substituição deve ser realizada gradativamente e até o nível de 50%, com ligeiras perdas na resistência físico-mecânica da polpa (índice de rasgo e tração). Tal fato é materializado em uma economia potencial de $55\text{m}^3/\text{h}$ no consumo de água da fábrica, e conseqüentemente na redução da mesma vazão na emissão de efluentes.

7. BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, A.A. Redução do consumo de água na etapa de branqueamento da celulose via reutilização de efluentes industriais. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas - SP, 2006.

ANDRADY, A.L.; PARTHASARATHY, V.R.; SONG, Y.; FUEKI, K.; TORIKAI, A. Photo yellowing of mechanical pulp: part 1- examining wavelength sensitivity of light-induced yellowing using monochromatic light. **TAPPI Journal**, Atlanta, v.74, p.162-168, 1991.

APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association WWA,. Washington, D.C. 1998.

BERECHE, R.P. Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas - SP, 2011.

BOIM, J. M. Modelagem semi-analítica para incrustação de sulfato de bário em reservatórios heterogêneos. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo - LENEP. Macaé, RJ, 2003.

BOMBARDELLI, C.; FRANCO, A. T.; ABUGDERAH, M. M.; NEGRÃO, C. O. O processo de incrustação por coque na indústria do petróleo. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, **Anais ...2004**.

CARNEIRO C J G WEHR T R MANFREDI V. Efeito da viscosidade nas propriedades físico/mecânicas de polpas branqueadas. In: Congresso Anual de Celulose e Papel 28, **Anais ...1995.p 227 234**.

COLODETTE, J.L.A.; SILVA, M.R.; BRITO, A.C.H. Sequencia de branqueamento ideal para um processo em circuito fechado. In: Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIADICYP), **Anais ...2000. p1-11**.

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

DEL GRANDE, M. H. Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso da Bahia Pulp. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2004.

DEVENYNS, J.; CHAUVEHEID, E.; MÅRTENS, H. Uronicacidsandmetalscontrol. In: Internationalpulpbleachingconference. **Proceedings** ...1998. p. 151-157.

FERNANDES, M.R.; LIMA, A.M.; MELO, H.N.S. Determinação do índice de laron e de saturação em uma lagoa poluída com efluentes oriundos da produção de petróleo. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.**Anais** ...2003.

GALLOWAY, L. Closed-cycle technologies for bleached kraft pulp mills. CSIRO for NationalPulp Mills ResearchProgram, 1994.

EMUNDS, R. L. Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 2010.

GLEADOW, P. ; HASTINGS, C. ; BARYNIN, J. ; SCHRODERUS, S.. Towards closed-cycle kraft: ECF versus TCF case studies. **Pulp Paper Canadian**, v.98, n.4, p. T100-179, 1997.

HOGLUND, O. Environmental technology in pulp and paper industries. Kvaerner Pulping AB. Markaryd, Sweden.May 1999.

HUNTER, R. J. Introduction to moderncolloid science. New York: OxfordUniversity Press, 1993.

IPPC - Integrated pollution prevention and control. Reference document on best available techniques in the pulp and paper industry.Sevilha.Espanha.European Commission. 2000.

Jemaa, N.; Thompson, R.; Paleologou, M.; Berry, R.M.; Non-process elements in the Kraft cycle, part I: Sources,levels and process effects.**Pulp and Paper Canada**; 1999;

KEITTAANNIEMI O.;VIRKOLA N.; Amounts and behaviour of certainchemical elements in kraft pulp manufacture: Result of a Mill ScaleStudy. **PaperijaPuu**, 1978.

LACORTE, S.; LATORRE, A.; BARCELÓ, D.; RIGOL, A.; MALMQVIST, A.; WELANDER, T. Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. **Trends in analytical chemistry**.vol. 22, n10, pp 725-737. 2003.

LINDBERG, H.; ENGDAHL, H.; PUUMALINEN, R. Strategies for metal removal control in closed cycle mills. In: International Chemical Recovery Conference, 1994. **Proceedings**... Vancouver: 1994.

MAGNUSSON, H. Process simulation in Aspen Plus of an integrated ethanol and CHPplant, 2005.44p. Master thesis in Energy Engineering. Department of Applied Physics and Electronics. Umea University, Sweden.

MARKHAM, L. D.; Bryce, J.R.G.; "Formation of calcium carbonate scale in a continuous digester"; **TAPPI**. Abril 1980.

MIELI, J. C. A. Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel. TESE (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Florestal. Viçosa - MG, 2007.

MOREIRA, A. S. Sistemas laboratoriais para estudos de incrustação de sulfato de bário em reservatórios de petróleo. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Macaé - RJ, 2006.

MOREIRA, L. J. minimização de efluentes em uma fábrica de polpa kraftlo-solids branqueada de eucalipto. DISSERTAÇÃO (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Florestal. Viçosa - MG, 2010.

PARK, H.; ENGLEZOS, P. Precipitation conditions of aluminosilicate scales in the recovery cycle of kraft pulp mills. **Pulp and Paper Canada**, v. 102, p. 20-24, 2001.

PARTHASARATHY, G.; KRISHNAGOPALAN. Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill. **Advances in Environmental Research**. vol. 5, pp 61-79. 2001.

PIOTTO, Z.C. Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, Escola Politécnica - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo - SP, 2003.

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

REEVE, D.W.; SILVA, C.M. Closed cycle systems for manufacture of bleached chemical wood pulp. 47p. 1997.

RENON, H.; PRAUSNITZ J. M. Local compositions in thermodynamic excess function for liquid mixtures, **AIChE Journal**, v.14, p. 135-144, 1968.

RUDIE, A. W. Calcium in pulping and bleaching. **TAPPI Journal**. Dezembro 2000.

RUDIE, A. W.; HART, P. W. Fundamental chemistry of precipitation and mineral scale formation. **Proceedings...** 2005 TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference. Philadelphia, PA. 2005.

SANDLER, S.I. **Chemical and engineering thermodynamics**, 3^a ed. New York; Chichester, John Wiley & Sons, 1999.

SEVERTSON, S.J.; DUGGIRALA, P.; CARTER, P.W.; REED, P.D.; Mechanism and chemical control of CaCO₃ scaling in the kraft process, **TAPPI Journal**, Junho 1999.

SILVA, J.N.; SILVA, S.K.; MONTEIRO, G.S.; FERREIRA, W.B.; FRANÇA, M.I.C.; FRANÇA, K.B. Estudo e análise do potencial de incrustação por carbonato de cálcio em águas do semi-árido paraibano para sistemas de dessalinização via osmose inversa. XLVI Congresso Brasileiro de Química. **Anais ...** Salvador-BA. 2006.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp** - Vol II. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1352p, 2006.

SHI, B. Crystallization of solutes that lead to scale formation in black liquor evaporation. Tese apresentada para a obtenção do título de Phd em Engenharia Química pelo Georgia Institute of Technology, Abril de 2002

TESTER, J.W.; MODEL, M. **Thermodynamics and its applications**, 3^a ed.; Prentice, Hall, Upper Saddle River, 1997.

TRAN, H.N.; BARHAM, D.; REEVE, D.W. Chloride and potassium in the kraft mill with a high degree of system closure-state of the art. **Pulp Paper Canadian**, v.91, n. 5, p. T185-190, 1990.

ULGREN, P. Non-Process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure-state of the art. **Nord Pulp Paper Research Journal**, v.12, n.1, p.32-41, 1997.

ULGREN, P. Non-Process elements in a bleached kraft mill with increased system closure. In: Tappi Minimum Effluent Mills Symposium, 1996, Atlanta, 1996. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1996. pp.17-26.

VÄLTTILÄ, O. Removal of Silica from bleach plant filtrates. In: TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, 1996. **Proceedings** ... Atlanta: TAPPI, 1996. p.309-315.

VERRILL, C.L., LIEN, S.J., KAZEM, B., ARMSTEAD, D., MANCOSKY, D. Heating black liquor by partial oxidation with controlled cavitation as a means to reduce evaporator fouling. **Proceedings** ... Fall Technical Conference, 2003

WANNENMACHER, P.N.; KIMURA, S.; FREDERICK W. J. The solubility of aluminosilicates in kraft green and white liquors. **Proceedings** ... International Chemical Recovery Conference, 1998.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of American Chemical Society**, v.86, p.127-130, 1964.

ZAMORA, P.P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**. v.20, n.2, p186-190. 1996.