

LUCIANA CERQUEIRA SOUZA

**RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO DO BRANQUEAMENTO PARA O
ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO DE POLPA KRAFT E SUA
CONSEQÜÊNCIA NO PROCESSO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2005

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

T

S729r
2005

Souza, Luciana Cerqueira, 1977-

Recirculação do filtrado alcalino do branqueamento para o estágio de deslignificação com oxigênio de polpa kraft e sua conseqüência no processo / Luciana Cerqueira Souza. – Viçosa : UFV, 2005.

xii, 206f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Branqueamento. 2. Resíduos industriais - Aspectos ambientais. 3. Indústria de celulose. 4. Água - Reaproveitamento. 5. Poluição industrial. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986117

LUCIANA CERQUEIRA SOUZA

**RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO DO BRANQUEAMENTO PARA O
ESTÁGIO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO DE POLPA KRAFT E SUA
CONSEQÜÊNCIA NO PROCESSO**

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

APROVADA: 29 de julho de 2005.

Prof. Luiz Cláudio de A. Barbosa
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof^a. Ana Márcia M. L. Carvalho

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A Deus
Aos meus amados pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus pais que sempre tiveram me apoiando e incentivando em todos os momentos.

Aos professores Jorge Luiz Colodette, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Rubens Chaves de Oliveira pela orientação e ensinamentos.

Ao professor Cláudio Mudado Silva e à Ana Márcia, pelo apoio e valiosas sugestões.

Ao Richard Berry, Jorge Saccharis, Roxare Thompson, Mike Paleologou e Guy Gjamen pela paciência, persistência e excelente acolhimento durante o ano que passei pelo Paprican. A todos do instituto que também contribuíram para a realização deste estudo, além das amigades que lá fiz.

À Cenibra, pela colaboração.

Aos colegas de laboratório de celulose e papel, pelas incontáveis colaborações e excelente convívio, principalmente aos amigos Dalton, Onel, Fred, Valéria, Claudinha, Adriana, Marquinhos e Carlos Henrique.

Aos grandes e velhos amigos que sempre me apoiaram e que apesar de distantes, sempre estiveram comigo no coração durante todo esse tempo. Às novas amigades que fui construindo durante essa longa jornada que também contribuíram para o meu contínuo aprendizado da vida e aperfeiçoamento profissional. Seus nomes não são aqui citados, pois, aqueles verdadeiros amigos entenderão minha mensagem.

À Universidade Federal de Viçosa e à Capes pela oportunidade em realizar este estudo, principalmente pela bolsa concedida para o programa de estágio no exterior durante a realização dos meus experimentos.

BIOGRAFIA

LUCIANA CERQUEIRA SOUZA, filha de Marcos Antonio Muniz Souza e Maria das Graças Cerqueira, nasceu no dia 31 de janeiro de 1977, em Itaperuna-RJ.

Em março de 1995, iniciou o curso de Química na Universidade Federal de Viçosa-MG, diplomando-se, em agosto de 1999, Bacharel e Licenciada em Química.

De agosto de 1996 a julho de 1999, desenvolveu trabalhos como estudante de iniciação científica, tendo como orientador o professor Cláudio Pereira Jordão.

Em setembro de 1999, iniciou o Programa de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em julho de 2001.

Iniciou o Programa de Doutorado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, participou do programa de doutorado sanduíche oferecido pela Capes, na qual realizou parte da sua pesquisa durante 13 meses no Paprican (*Pulp and Paper Research Institute of Canada*). Concluiu sua tese no ano de 2005, defendendo em agosto deste ano.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Fechamento de circuito dos filtrados de branqueamento.....	4
2.1.1 Recirculação do filtrado do estágio de extração.....	6
2.1.2 Recirculação do filtrado ácido do branqueamento.....	8
2.1.3 Recirculação do condensado contaminado.....	9
2.2 Impacto do fechamento de circuito no processo de produção de celulose.....	11
2.2.1 Consumo de reagentes químicos.....	11
2.2.2 Lavagem da polpa.....	12
2.2.3 Corrosão e incrustações nos equipamentos.....	18
2.2.3.1 Oxalato de cálcio.....	19
2.2.3.2 Constituintes inorgânicos.....	21
2.2.3.3 Tecnologias para remoção ou minimização dos inorgânicos....	23
2.2.3.3.1 Remoção de cloreto e potássio.....	26
2.2.4 Acúmulo dos extrativos da madeira.....	31
2.2.4.1 Comportamento dos extrativos durante a polpação kraft	33
2.2.4.2 Comportamento dos extrativos durante o branqueamento	34
2.2.5 Características do efluente gerado.....	37
2. REFERÊNCIAS	39

CAPÍTULO 1	
RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO PARA LAVAGEM DA PRÉ-O ₂ DE POLPA DE FIBRA LONGA COM A SEQUÊNCIA OD(EPO)DED	
1. INTRODUÇÃO.....	48
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	50
2.1 Material.....	50
2.1.1 Coleta e preparação da amostra.....	50
2.1.2 Caracterização da amostra de polpa e de filtrados.....	50
2.2 Métodos.....	53
2.2.1 Descrição do equipamento automatizado de branqueamento.....	53
2.2.2 Procedimento para execução do branqueamento.....	56
2.2.3 Validação do equipamento.....	61
2.2.4 Branqueamento utilizando a seqüência D(EPO)DED.....	62
2.2.5 Lavagem da polpa.....	63
2.2.6 Estratégia de recirculação do filtrado alcalino da seqüência D(EPO)DED.....	64
2.2.2 Procedimentos analíticos.....	66
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
3.1 Efeito da recirculação do filtrado alcalino no desempenho do branqueamento.....	67
3.1.1 Ciclos necessários para estabilizar os filtrados D e (EPO).....	67
3.1.2 Consumo de permanganato de potássio da polpa pré-O ₂ na presença de carryover do filtrado (EPO).....	69
3.1.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino (<i>carryover</i>) no consumo de reagentes químicos.....	71
3.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino na qualidade da celulose final.....	75
3.4 Acúmulo dos compostos inorgânicos no sistema.....	79
3.5 Efeito da recirculação do filtrado alcalino nos efluentes gerados....	85
4. RESUMO E CONCLUSÕES.....	88
5. REFERÊNCIAS	89
CAPÍTULO 2	
RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO PARA LAVAGEM DA PRÉ-O ₂ DE POLPA DE FIBRA CURTA COM A SEQUÊNCIA DE BRANQUEAMENTO A/D(EP)DP	
1. INTRODUÇÃO.....	93
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	95

2.1 Material.....	95
2.1.1 Coleta e preparação da amostra.....	95
2.1.2 Caracterização da amostra.....	95
2.2 Métodos.....	98
2.2.1 Plano experimental.....	98
2.2.1.1 Branqueamento utilizando a seqüência A/D(EP)DP.....	98
2.2.1.2 Lavagem da polpa.....	99
2.2.1.3 Estratégia de recirculação do filtrado alcalino da seqüência A/D(EP)DP.....	100
2.2.2 Condições dos estágios de branqueamento.....	101
2.2.2.1 Estágio ácido seguido de dióxido de cloro a quente sem lavagem (A/D).....	101
2.2.2.2 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP).....	101
2.2.2.3 Branqueamento com dióxido de cloro (D).....	102
2.2.2.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P).....	102
2.2.3 Procedimentos analíticos.....	102
2.2.3.1 Análise de ácidos hexenurônicos na polpa.....	103
2.2.3.2 Reversão de alvura da polpa final.....	104
2.2.3.3 Análise de hemicelulose na polpa.....	104
2.2.3.4 Análise dos extrativos na polpa.....	106
2.2.3.5 Análise de oxalato nos filtrados.....	106
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
3.1 Efeito da recirculação do filtrado alcalino no desempenho do branqueamento.....	107
3.1.1 Ciclos necessários para estabilizar os filtrados A/D e (EP).....	107
3.2.2 Consumo de permanganato de potássio da polpa pré-O ₂ na presença de carryover do filtrado (EP).....	108
3.2.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino (carryover) no consumo de reagentes químicos.....	110
3.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino na qualidade da celulose final.....	113
3.3.2 Propriedades químicas na polpa após o branqueamento.....	113
3.3.3 Propriedades físico-mecânicas da polpa após o branqueamento	115
4. RESUMO E CONCLUSÕES.....	121
5. REFERÊNCIAS	122

CAPÍTULO 3	
EFEITO DA RECICLAGEM DO FILTRADO (EP) PARA LAVAGEM DO ESTÁGIO O DA SEQUÊNCIA OA/D(EP)D, NO TEOR E COMPOSIÇÃO DE EXTRATIVOS DA POLPA E DO EFLUENTE	
1. INTRODUÇÃO.....	124
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	126
2.1 Material.....	126
2.1.1 Coleta e preparo das amostras.....	126
2.2 Métodos.....	126
2.2.1 Procedimentos analíticos.....	126
2.2.1.1 Metodologia para obtenção dos extrativos na polpa	126
2.2.1.2 Metodologia para obtenção dos extrativos nos filtrados.....	126
2.2.1.3 Análise dos extrativos por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM).....	127
2.2.1.3.1 Análise qualitativa dos extrativos.....	127
2.2.1.3.2 Análise semiquantitativa dos extrativos.....	128
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	129
3.1 Identificação por espectroscopia de massas.....	129
3.1.1 Ácidos carboxílicos de baixa e alta massa molecular.....	130
3.1.2 Esteróides.....	134
3.1.3 Compostos aromáticos.....	135
3.1.4 Álcool.....	136
3.1.5 Carboidratos.....	136
3.1.6 Hidrocarbonetos.....	137
3.1.7 Compostos clorados.....	137
3.2 Quantificação dos compostos identificados por espectroscopia de massas.....	138
3.3 Caracterização dos extrativos na polpa original pré-O ₂	140
3.4 Caracterização dos extrativos nos filtrados A/D e (EP) originais.....	144
3.5 Efeito do fechamento parcial do filtrado alcalino na característica dos extrativos na polpa branqueada.....	146
3.6 Efeito do fechamento parcial do filtrado alcalino na característica dos filtrados gerados.....	153
4. RESUMO E CONCLUSÕES.....	161
5. REFERÊNCIAS	163

CAPÍTULO 4 - EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO DE SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO ECF DE FIBRA CURTA NO CICLO DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

1. INTRODUÇÃO.....	165
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	168
2.1. Material.....	168
2.1.1 Coleta e preparação da amostra.....	168
2.1.2 Caracterização da amostra.....	168
2.2 Métodos.....	168
2.2.1 Plano experimental.....	168
2.2.1.1 Branqueamento utilizando a seqüência D(EP)DP e D _{HT} (EP)DP.....	169
2.2.1.3 Estratégia de recirculação do filtrado alcalino da seqüência D(EP)DP e D _{HT} (EP)DP.....	169
2.2.2 Condições dos estágios de branqueamento.....	171
2.2.2.1 Estágio dióxido de cloro convencional e a quente.....	171
2.2.2.2 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP).....	171
2.2.2.3 Branqueamento com dióxido de cloro (D).....	171
2.2.2.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P).....	172
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	173
4. RESUMO E CONCLUSÕES.....	178
5. REFERÊNCIAS.....	179
3. CONCLUSÃO GERAL.....	181
APÊNDICES.....	183
APÊNDICE - CAPÍTULO 1.....	184
APÊNDICE - CAPÍTULO 2.....	186
APÊNDICE - CAPÍTULO 3.....	192

LISTA DE SÍMBOLOS

tas = tonelada absolutamente seca

tsa = tonelada seca ao ar

carryover = arraste de matéria orgânica

A/D = estágio de branqueamento ácido seguido de dioxidação

(EPO) = estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio e oxigênio

(EP) = estágio de extração alcalina com peróxido de hidrogênio

ECF = seqüência de branqueamento isenta de cloro elementar

DCM = diclorometano

AcOEt = acetato de etila

CG/EM = cromatografia gasosa com espectrometria de massas

t_R = tempo de retenção

TMS = trimetilsilil

BSTFA = *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

TMCS = trimetilclorosilano

RRF = fator de resposta relativo

DQO = demanda química de oxigênio

DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio

COT = carbono orgânico total

CT = carbono total

AOX = alógenos orgânicos adsorvíveis

OX = alógenos orgânicos

ETE = estação de tratamento de efluentes

RESUMO

SOUZA, Luciana Cerqueira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, Julho, 2005.
Recirculação do filtrado alcalino do branqueamento para o estágio de deslignificação com oxigênio de polpa kraft e sua consequência no processo. Orientador: Jorge Luiz Colodette. Conselheiros: Luiz Cláudio A. Barbosa e Rubens Chaves de Oliveira.

Neste trabalho foi avaliado o efeito da recirculação do filtrado da extração alcalina para a lavagem da polpa deslignificada com O₂. Os resultados desse estudo estão apresentados em quatro capítulos, a saber: (1) recirculação do filtrado alcalino para lavagem da pré-O₂ de polpa de fibra longa com a seqüência OD(EPO)DED; (2) recirculação do filtrado alcalino para lavagem da pré-O₂ de polpa de fibra curta com a seqüência A/D(EP)DP; (3) efeito da reciclagem do filtrado (EP) para o estágio O da seqüência OA/D(EP)DP, no teor e composição dos extrativos da polpa e do efluente; (4) efeito da recirculação do filtrado alcalino de seqüências de branqueamento ECF de fibra curta no ciclo de recuperação química. No Capítulo 1, foi avaliado o efeito da recirculação do filtrado alcalino sobre a branqueabilidade da polpa e suas propriedades químicas e físico-mecânicas. As características químicas do filtrado recirculado, bem como do efluente gerado para ser encaminhado à estação de tratamento também foram estudados. Verificou-se que a recirculação afeta a branqueabilidade, para cada unidade de *carryover* do filtrado (EPO) recirculado, o consumo de dióxido de cloro aumenta 0,08 kg/tas. Também houve incremento no consumo de ácido sulfúrico e NaOH para ajuste de pH dos estágios. A viscosidade da polpa branqueada não foi alterada. As

propriedades físico-mecânicas da polpa branqueada refinada com e sem a recirculação do filtrado (EOP) não diferiram, segundo o teste estatístico de identidade de modelo aplicado. Os filtrados dos estágios de dioxidação e de extração aumentaram o nível de alguns íons, como o sódio, sulfato e cloreto, com a recirculação de 15kg/tas do filtrado alcalino. O aumento de cloreto foi mais significativo no filtrado ácido. Os efluentes gerados apresentaram menores concentrações de DQO, DBO₅, TOC, sólidos e cor, apesar da biodegradabilidade ter sido menor para o efluente proveniente da seqüência com *carryover*. No Capítulo 2, foi investigado o efeito da recirculação do filtrado da extração alcalina (EP) para lavar a polpa deslignificada com O₂, sobre o desempenho da seqüência A/D(EP)DP de fibra curta. As propriedades químicas e físico-mecânicas da polpa também foram estudadas. O consumo de ClO₂ aumentou 13,7% com a adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* do filtrado alcalino (EP) aplicado à polpa pré-O₂. Os principais efeitos do *carryover* do filtrado alcalino na polpa branqueada foram o aumento no teor de OX, na reversão de alvura, e no teor de cálcio. A viscosidade, os teores de hemicelulose e de ácidos hexenurônicos não foram alterados na polpa refinada. As propriedades físico-mecânicas da polpa refinada também não foram alteradas, com exceção do volume específico aparente. No Capítulo 3 foi avaliado o efeito do fechamento parcial de circuito, com a recirculação do filtrado alcalino da seqüência A/D(EP)DP para a lavagem da polpa pré-O₂, no tipo e na quantidade dos compostos extraíveis em diclorometano e acetato de etila. Foram analisados os extrativos retidos na polpa e nos filtrados A/D e EP gerados a partir do branqueamento. Alguns compostos específicos aumentaram seu conteúdo na polpa após a adição de 15 kg/tsa, principalmente os ácidos graxos de maior cadeia e alguns esteróides. A recirculação do filtrado alcalino para lavagem da polpa pré-O₂ mostrou ligeiro aumento na quantidade de extrativos detectados no filtrado A/D obtidos da extração com DCM seguido do acetato de etila. Os principais compostos identificados no filtrado (EP) foram diferentes dos encontrados no filtrado A/D, como o β -sitosterol, o β -sitostanol e o estigmasta-3,5-dien-7ona. No geral, a maioria dos compostos identificados no filtrado (EP) da seqüência controle foram reduzidos na seqüência com 15 kg/tas de *carryover*. No Capítulo 4 foi estudado o efeito da recirculação do filtrado (EP), provenientes de duas seqüências de branqueamento (D(EP)DP e

$D_{HT}(EP)DP$), para a lavagem da polpa pré- O_2 , no ciclo de recuperação química. O estágio D_{HT} provocou a redução do número kappa após o estágio de extração em 15%, redução da viscosidade de polpa em 22%, porém a alvura reduziu em 3,3% em relação ao estágio D_o convencional. O estágio D_{HT} permitiu uma geração menor de íons cloreto no filtrado alcalino em 10% em relação à seqüência com estágio D_o . Porém, a substituição de água pelo filtrado da extração proveniente do tratamento $D(EP)$ e $D_{HT}(EP)$ aumenta significativamente a entrada de cloreto para o ciclo de recuperação. Enquanto que para o teor de potássio, não houve alteração. Para que torne viável a recirculação do filtrado alcalino para o ciclo de recuperação química é essencial que exista um sistema de remoção de cloreto e potássio do sistema.

ABSTRACT

SOUZA, Luciana Cerqueira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, July, 2005.
Bleaching alkaline filtrate recycle to oxygen delignification stage from kraft pulp and its consequences in the process. Advisor: Jorge Luiz Colodette. Committee members: Luiz Cláudio de A. Barbosa and Rubens Chaves de Oliveira

It was evaluated the recycle of the extraction filtrate to POW pulp. The results are presented in four chapters: (1) alkaline filtrate recycle to POW softwood pulp using OD(EPO)DED bleaching sequence; (2) alkaline filtrate recycle to POW hardwood pulp using A/D(EP)DP bleaching sequence; (3) effect of the (EP) filtrate recycle to O stage using OA/D(EP)DP bleaching sequence at the pulp and filtrate extractives amount; (4) effect of the alkaline filtrate recycle from hardwood ECF bleaching sequences at the chemical recovery cycle. In chapter 1, it was evaluated the effect of the alkaline filtrate at the pulp bleaching efficiency, chemical and physical-mechanics characteristics. The chemistry characteristics of the recycled filtrate as well as the effluents that go to the biological treatment were studied also. The pulp bleaching efficiency was affected with the alkaline recycle; one unit of EOP filtrate carryover consumes 0.08 kg/tod of chlorine dioxide. The sulfuric acid and NaOH consumption were also increased to pH adjustments. The viscosities of the bleached pulp were not affected. It was not noticed any difference at the physical-mechanical properties of the refined bleached pulp when EOP filtrate was recycle or not, by the statistics method used. The sodium, sulphate and chloride levels were increased in the dioxide and extraction filtrates with

15kg/tod of alkaline filtrate, but this increase was more in the acid filtrate. The effluent generated from the recycled sequence presented less COD, BOD, TOC, solids and color; however the BOD/COD was worst. In chapter 2, it was evaluated the bleaching efficiency when the (EP) alkaline filtrate is recycled to POW hardwood pulp using A/D(EP)DP bleaching sequence. The chemical and physical-mechanical properties of the bleached pulp were also studied. The chlorine dioxide consumption increased 13.7% when 5 kg of EP COD/tod was added to the POW pulp. The main effects at the bleached pulp when the alkaline filtrate was recycled were: increase of OX, brightness reversion and increase in calcium concentration. The pulp viscosity, hemicellulose content and hexenuronic acids content were not affected. The physical-mechanical properties of the refined pulp were not affected, except for specific volume. In chapter 3, the effect of the (EP) filtrate recycle to O stage using OA/D(EP)DP bleaching sequence at the pulp and filtrate extractives amount was studied. The DCM and ethyl acetate extractives were analyzed at the pulp and A/D and EP bleaching filtrates. Some specific compounds increased at the pulp when 15 kg/tod of the alkaline filtrate was recycled, like the high molecular weight fatty acid and sterols. The alkaline filtrate recycle to POW pulp presented little increase at the A/D filtrate extractive amount. The compounds identified at the A/D filtrate were different from the one from (EP) filtrate, as β -sitosterol, β -sitostanol and stigmast-3,5-dien-7one. In general, most of the identified compounds at the (EP) filtrate during the control sequence were decreased during the 15 kg/tod carryover sequence. In chapter 4, the effect of (EP) filtrate recycle from two bleaching sequences (D(EP)DP e D_{HT} (EP)DP) to POW pulp at the chemical recovery were studied. The (EP) kappa number was reduced by 15% at D_{HT} stage; the viscosity reduced 22%, however the brightness decreased 3.3 % when compared with conventional Do. The Do stage generated 10 % less chloride ion at the alkaline filtrate comparing with Do stage. However, the substitution of water as POW showers by alkaline filtrate increase significantly the chloride level at the recovery cycle. The potassium concentration didn't change. The alkaline recycle strategy depends essentially of some technology to remove the chloride and potassium from the system.

1. INTRODUÇÃO

As conseqüências da atividade industrial e do progresso tecnológico despertaram a consciência dos diversos setores da sociedade para a necessidade de preservar os recursos naturais do Planeta. Por isso, as indústrias buscam adequar-se às exigências legais destinadas a proteger o meio ambiente, por meio de ações, como modificações do processo, que reduzam a geração de efluentes na fonte e viabilizem o reaproveitamento de insumos (RIBEIRO et al., 2000).

As fábricas de celulose e papel são grandes consumidoras de água no seu processo e, conseqüentemente, geradoras de grande volume de efluentes. Por isso, esforços têm sido dedicados à redução do consumo de água, principalmente na operação de branqueamento, em que se gera a maior carga de efluentes da fábrica. Durante a década de 60, o consumo de água na operação de branqueamento de celulose era em torno de 70-100 m³/t_{sa}. Esse volume vem reduzindo drasticamente, chegando a atingir de 5 a 20 m³/t_{sa}. Valores maiores são encontrados em fábricas mais antigas ou naquelas em que há pouca preocupação com a disponibilidade de água fresca. Em fábricas mais modernas ou naquelas que apresentam limitações de captação e tratamento de água esses valores são bastante reduzidos.

Uma das formas de reduzir o consumo de água no processamento industrial é a substituição de equipamentos e/ou de processos que demandam grande quantidade de água. O fechamento do circuito das águas visa reduzir a poluição na fonte através do desenvolvimento de alternativas eficientes e de baixo custo para recuperar e/ou reutilizar mais água e mais fibras disponíveis, reagentes químicos e energia existentes nos efluentes. Ao mesmo tempo, há também uma preocupação com as conseqüências negativas que podem ocorrer ou já estejam ocorrendo quando se reduz o consumo de água por meio de estratégias de fechamento de circuito na planta de branqueamento.

Equipamentos que forneçam uma eficiente lavagem são essenciais para o sucesso de um sistema de circuito fechado, não só do ponto de vista de

aumento de consumo de reagentes químicos, mas também em termos de prevenção na formação de depósitos na planta de branqueamento. Um dos principais métodos de lavagem utilizados para reduzir o consumo de água é o de lavagem em contracorrente. Estratégias como a lavagem fracionada também podem auxiliar na redução do consumo de químicos. Esta lavagem proporciona a utilização de dois ou mais diferentes filtrados, separando-os em suas diferentes propriedades físicas num único lavador. Os filtrados podem ser utilizados separadamente, ou seja, a fração de filtrado mais contaminada pode ser removida do processo, e a mais limpa pode ser usada para lavar outros estágios do branqueamento (ALASTALO et al., 2000).

Novas tecnologias de cozimento, como deslignificação intensiva e deslignificação com oxigênio, facilitam os processos com circuito fechado. O material orgânico gerado nessas etapas retorna para o ciclo de recuperação do licor, aumentando a carga para a caldeira. Além disso, o número kappa da polpa é menor ao entrar no branqueamento e, conseqüentemente, o consumo de reagentes químicos é reduzido.

No entanto, a recirculação dos efluentes gera vários problemas no processo kraft, incluindo o acúmulo de contaminantes inorgânicos. Esses elementos são introduzidos aleatoriamente no processo por meio de madeira, água e/ou insumos químicos utilizados. Além disso, ocorre aumento considerável na concentração de cloretos. A presença de cloretos causa formação de incrustações, aumento na taxa de corrosão de equipamentos e tubulações e acúmulo no sistema de recuperação. Outro efeito deletério no acúmulo de inorgânicos é o aumento da taxa de decomposição de agentes de branqueamento, como o peróxido de hidrogênio; a presença desses elementos pode causar prejuízos na qualidade da polpa (THOMPSON et al., 1997).

Atualmente, a tendência é o uso de seqüências ECF e TCF. Essas seqüências são baseadas em agentes de branqueamento, como o dióxido de cloro, ozônio e peróxido, podendo teoricamente aumentar e facilitar o grau de reutilização da água.

Outro problema relacionado com o acúmulo de íons metálicos na linha de fibras e/ou no ciclo de recuperação como resultado do sistema fechado é o acúmulo dos extrativos nesses sistemas. Os ácidos graxos dos extrativos da madeira podem reagir com os íons metálicos, formando sabões insolúveis, o que pode resultar em depósitos viscosos no processo. A presença dessas substâncias no processo de produção de celulose kraft pode levar a vários problemas, como a formação do *pitch*, causando pintas no produto acabado; incrustações nos equipamentos e na máquina de secagem, provocando perdas de produção e afetando a qualidade do produto final; alto custo com uso de aditivos químicos para sua eliminação; e até perda de clientes (SILVESTRE, 1999).

Existem várias controvérsias quanto à redução ou eliminação dos efluentes da planta de branqueamento. A diminuição no uso de água na planta de branqueamento não necessariamente significa redução de contaminantes no efluente, impactando o desempenho da estação de tratamento, sendo questionável a redução do impacto ambiental.

Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da recirculação do filtrado alcalino de seqüências de branqueamento para lavagem da polpa deslignificada com O₂ na branqueabilidade de polpa de fibra curta e fibra longa, na qualidade da polpa final e dos efluentes, além do efeito no ciclo de recuperação química. O trabalho foi dividido em quatro capítulos: no Capítulo 1 foi abordada a recirculação do filtrado alcalino no branqueamento de polpa de fibra longa com a seqüência D(EPO)DED; no Capítulo 2, avaliou-se a recirculação do filtrado alcalino no branqueamento de polpa de fibra curta com a seqüência A/D(EP)DP; no Capítulo 3, foi destacada a identificação e quantificação dos extrativos durante a recirculação do filtrado alcalino no branqueamento de polpa de fibra curta com a seqüência A/D(EP)DP; e no Capítulo 4, foi avaliado o efeito da recirculação do filtrado alcalino, proveniente de seqüências de branqueamento ECF de fibra curta, para o ciclo de recuperação .

2. REVISÃO DE LITERATURA

Nesta revisão constam os principais aspectos relevantes em relação ao tema fechamento de circuito dos filtrados em seqüências de branqueamento, principalmente na recirculação do filtrado alcalino. As conseqüências do fechamento de circuito estão bem relatadas, incluindo o consumo de reagentes químicos no branqueamento, a importância na lavagem da polpa, corrosão e incrustação nos equipamentos, o acúmulo dos extrativos causadores de *pitch*, prejudicando a qualidade da polpa, e, finalmente, uma abordagem sobre a característica dos efluentes gerados.

2.1 Fechamento de circuito dos filtrados de branqueamento

A reutilização de águas e a conservação ou recuperação de substâncias no processo são conhecidas como fechamento de circuito. Em um sistema convencional, todo efluente gerado é lançado diretamente na estação de tratamento; com o fechamento de circuito, parte do filtrado, ou todo ele, é recirculada e o volume de efluentes reduzido. O processo de fechamento de circuito é de grande interesse, principalmente no branqueamento da celulose, pois nesta operação é gerado o maior volume de efluente líquido (50-60%) de uma fábrica de celulose kraft.

Em 1967, W. Howard Rapson propôs a recirculação de todo efluente gerado no processo, tendo como conseqüência a eliminação dos efluentes de uma fábrica. A primeira aplicação dessa idéia foi em Thunder Bay, Ontario, na antiga Great Lakes Forest Products Limited. Entretanto, essa experiência não obteve sucesso. Dentre os vários problemas observados, pode-se citar a corrosão, principalmente nos tubos do super-aquecedor da caldeira de recuperação, incrustações, etc. A operação da caldeira de recuperação se tornou ineficiente devido, em parte, à alta concentração de cloreto no circuito do licor negro, que reduziu o ponto de fusão do fundido. Além disso, ocorreram problemas de deposição de *pitch*, o qual afetou a qualidade da polpa produzida (REEVE, 1984).

Hoje em dia, a maioria das fábricas encontra-se numa situação muito mais favorável para a implantação de sistemas de fechamento de circuito de branqueamento. As modificações de processo têm permitido o maior fechamento do circuito, incluindo a deslignificação intensiva no cozimento (MCC, ITC, RDH, Low-solids); a deslignificação com O₂; a lavagem mais eficiente da polpa marrom e deslignificada com O₂; o uso de dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio no branqueamento; e a implantação de melhores equipamentos e sistemas de controle (NOREUS, 1990).

Apesar de as fábricas de polpa branqueada tentarem utilizar cada vez mais o processo de recirculação dos filtrados do branqueamento, ainda existem vários problemas estratégicos e operacionais causados por essa implementação (BLOMBÄCK et al., 1999).

O fechamento de circuito dos filtrados de branqueamento eleva a quantidade de matéria orgânica arrastada com a polpa para o branqueamento e consome uma quantidade apreciável de reagentes no branqueamento (HALINEN et al., 1994). Segundo Blomberg et al. (1990), o arraste de matéria orgânica aumenta a descarga da demanda química de oxigênio (DBO₅) e a formação dos compostos organoclorados (AOX) nos efluentes.

A escolha da seqüência de branqueamento e a forma de se realizar a lavagem contracorrente são de suma importância para otimizar o processo com o mínimo de consumo de água fresca. Barata e Marques (2002) mostraram problemas de incrustação gerados com a recirculação em contracorrente dos filtrados ácidos e alcalinos, separadamente, da seqüência D(EPO)D(EP)D de uma fábrica de polpa kraft de eucalipto. Foi reportado que houve perda na eficiência de lavagem devido a severas incrustações de carbonato de cálcio no difusor de lavagem do estágio (EPO) e de oxalato de cálcio no difusor de lavagem do primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro. As principais conseqüências no branqueamento da polpa foram: o aumento no consumo de reagentes e a dificuldade em atingir a alvura desejada.

O processo passou pelas seguintes alterações: redução do pH no primeiro estágio de dioxidação e utilização da água branca acidificada para

lavagem do estágio (EPO) em vez do filtrado do estágio (EP). Essas modificações acabaram com a incrustação por oxalato de cálcio no difusor do estágio, porém surgiram incrustações por sulfato de bário. O tipo de incrustação mudou, mas a perda na eficiência de lavagem permaneceu. Outra maneira de recirculação dos filtrados foi estudada, ou seja, o filtrado do (EP) passou a lavar o estágio D₁, o filtrado do D₁ passou a lavar o estágio (EPO) e o filtrado D₂ foi usado para a lavagem do filtrado D₀. Com essa mudança, eliminou-se o problema de incrustação por carbonato de cálcio no estágio (EPO), e a adição de quelante no primeiro estágio de dioxidação inibiu a formação de incrustação por sulfato de bário. Não houve mais a necessidade de acidificar a polpa antes do estágio D₁. Conseguiu-se ganho de 0,7% na alvura, redução do consumo de oxidantes em 7-8% devido à redução de 4% dos estágios D₁ e D₂, 25% do peróxido e aumento de 4% no consumo de O₂, embora o aumento no consumo de oxigênio não seja significativo, devido à pequena quantidade de oxigênio utilizada. A redução de reagente mais significativa foi no consumo de soda (25%) e o consumo de ácido sulfúrico foi de 40% (BARATA E MARQUES, 2002).

A recirculação dos filtrados nas seqüências de branqueamento deve ser feita de forma a reduzir o consumo de água na planta, assim como minimizar o volume de efluente a ser enviado para a estação de tratamento. O aproveitamento dos filtrados não deve prejudicar a branqueabilidade da polpa e nem aumentar o consumo de reagentes químicos e, principalmente, evitar o acúmulo de contaminantes no processo que causem corrosão e incrustação. Algumas tecnologias modernas são disponíveis para minimizar esse impacto.

2.1.1 Recirculação do filtrado do estágio de extração

O filtrado alcalino do estágio de extração do branqueamento pode ser adicionado diretamente ao ciclo do licor, preferencialmente para lavagem da polpa deslignificada com O₂. O nível de recirculação do filtrado alcalino pode ser aumentado com a melhora do sistema de lavagem da polpa marrom e com o aumento da capacidade dos evaporadores de múltiplo efeito (BLACKWELL e

HITZROTH, 1992). A recirculação do estágio de extração para a recuperação é potencialmente viável, podendo reduzir o volume de efluentes em 50% e a descarga de contaminantes, como cor e AOX, em 25%, bem como a DBO e a toxicidade no efluente.

Um estudo laboratorial realizado com os filtrados da seqüência D(EPO)D(EP)D mostrou que o filtrado alcalino apresenta 50 a 70% da DQO e da cor presente no efluente e que, em um sistema fechado, este filtrado pode ser queimado na caldeira de recuperação. Com a recirculação do filtrado alcalino, apenas 10 a 15% de AOX gerado, retornaram para a caldeira de recuperação. Baixo nível de compostos clorados significa baixo risco de corrosão. Houve um acréscimo de 5% de sólidos e aumento de 2,5% de calor na caldeira. Acredita-se que o poder calorífico do filtrado alcalino seja a metade do poder calorífico do licor preto (BASTA et al., 1998).

Algumas fábricas norte-americanas deram um grande passo em sistemas fechados, através da reciclagem do filtrado alcalino para a linha de fibras não branqueadas (MARTIN et al., 1996). Com isso, as fábricas diminuíram a concentração de material dissolvido no efluente (AOX, DBO, DQO e cor) enviando os compostos orgânicos alcalinos dissolvidos para a cadeia de recuperação. A reciclagem do filtrado alcalino também permite a recuperação de alguns compostos inorgânicos, como o sódio, que seria descartado com o efluente. No entanto, alguns fatores devem ser considerados quando se recircula o filtrado alcalino, como, por exemplo: o impacto do aumento do arraste de matéria orgânica na planta de branqueamento; o impacto do aumento de carga nos evaporadores do licor preto; o balanço de sódio e enxofre no ciclo de recuperação; a corrosão nos equipamentos e o controle de cloreto no ciclo de recuperação (PALEOLOGOU et al, 2001).

Segundo Paleologou et al (2001), uma recirculação de 47% do filtrado alcalino para a lavagem do segundo lavador após a pré-O₂ resultou em um aumento no consumo de ClO₂ devido ao aumento no número kappa da polpa e arraste dos sólidos alcalinos no estágio D₀. Os sólidos orgânicos consumiram 3,8% a mais de ClO₂ aplicado durante a recirculação do filtrado (EPO).

Estudos foram realizados para se tratar previamente o filtrado alcalino antes de ser enviado para o ciclo de recuperação. O filtrado alcalino pode ser tratado através de uma membrana de ultrafiltração para isolar uma grande quantidade de contaminantes, sendo esses contaminantes posteriormente adicionados ao licor preto fraco e o filtrado obtido, encaminhado ao efluente (BLACKWELL e HITZROTH, 1992). O tratamento da matéria orgânica proveniente do primeiro estágio alcalino do branqueamento através do uso de ultrafiltração foi estudado por Fälth (2001). Na ultrafiltração, a separação é feita pela passagem do líquido através de uma membrana porosa em elevada pressão hidrostática. Parte dos compostos passa através da membrana, e os compostos que possuem alto peso molecular ficam retidos na membrana. As substâncias menos biodegradáveis, ou seja, de alta massa molecular, são removidas do filtrado alcalino, concentradas e enviados para a caldeira de recuperação. Os compostos de menor massa são encaminhados para a estação de tratamento de efluentes.

2.1.2 Recirculação do filtrado ácido do branqueamento

A maior parte dos metais que entram no branqueamento com a polpa, se torna solúvel no filtrado do primeiro estágio ácido de branqueamento, sendo subsequenteiramente descarregada no filtrado. Para reciclar o filtrado ácido para a linha de fibras e/ou para o ciclo de recuperação, é necessário utilizar algumas tecnologias, como a remoção de metais, em algum ponto do ciclo kraft de recuperação. Os metais alcalinos terrosos (cálcio e magnésio), bem como os metais de transição (manganês, ferro e cobre), são introduzidos no processo através de madeira, água e reagentes químicos. Altas concentrações de metais alcalinos terrosos podem causar efeitos adversos na operação do processo através da formação de depósitos nos equipamentos, enquanto os metais de transição podem acelerar a decomposição de reagentes no branqueamento (PALEOLOGOU et al, 2001).

Uma resina trocadora de cátions pode ser usada para remover os metais do filtrado ácido da planta de branqueamento antes de ser reciclada para a linha

de fibras. Nesse sistema, uma parte do filtrado ácido passa através de um filtro, para remoção das fibras maiores, e posteriormente por três filtros (dois operando paralelamente e outro em contralavagem), para remoção dos sólidos suspensos. O filtrado então, passa através de duas unidades paralelas de troca de cátions (PALEOLOGOU, 2001). Esse sistema tem sido utilizado para purificar o filtrado do primeiro estágio de dioxidação antes de ser recirculado para o lavador do próprio estágio. Caron, citado por Paleologou (2001) relatou que apesar de alguns problemas iniciais que ocorreram na fábrica de celulose kraft da Champion, o sistema de remoção de metais removeu 85 a 90% da dureza (cálcio, manganês e magnésio) do filtrado do estágio D durante extensos períodos de tempo.

Diversas fábricas estão reciclando parte do filtrado D₀ como água de diluição do próprio estágio. Foi estudado o impacto dessa recirculação na eficiência do branqueamento no estágio D₀, quando havia o arraste de matéria orgânica dos filtrados dos estágios (EPO) e O₂. Quando combinado com a alta concentração do filtrado D₀ (32 kg DQO/t), o efeito do arraste de matéria orgânica do (EPO) sobre a eficiência de branqueamento do primeiro estágio de dioxidação foi reduzido, comparado com o arraste de matéria orgânica sem a recirculação do primeiro estágio de branqueamento com ClO₂. Já o arraste de matéria orgânica do filtrado O₂ teve impacto negativo mais pronunciado no primeiro estágio de dioxidação, reciclando parte do seu filtrado (PALEOLOGOU et al, 2001).

2.1.3 Recirculação do condensado contaminado

A evaporação do licor preto gera um grande volume de condensado, o qual pode ser reutilizado na lavagem da polpa marrom ou na caustificação (SYBERG et al., 1998). A reciclagem do condensado é muito importante em sistemas de circuito fechado, em que se deseja minimizar a geração de efluentes e o consumo de água fresca. Embora o condensado tenha sido usado em diferentes partes da fábrica, existe uma limitação quanto ao seu uso no

branqueamento da polpa kraft (VIIRIMAA, 2002). Segundo Annola et al., citado por Viirimaa (2002), testes laboratoriais mostram que o uso de condensado do licor preto para lavagem antes de um branqueamento TCF causa efeito negativo no branqueamento com peróxido e ozônio. Eles mostram que há pequeno aumento no consumo de reagentes e uma possível perda de viscosidade no estágio peróxido devido a contaminantes presentes no condensado. Tanto o peróxido como o ozônio oxidam os compostos orgânicos presentes no condensado.

Alguns contaminantes típicos presentes nos condensados são os álcoois, principalmente metanol, cetonas, ácidos orgânicos, terpenos e gases dissolvidos como metano e eteno. Os condensados também são contaminados por compostos mal cheirosos, como sulfeto de hidrogênio, e outros compostos reduzidos de enxofre, como dimetilsulfeto, dimetildisulfeto (TRS), além do arraste do licor preto (Sebbas, citado por VIIRIMAA, 2002). A fim de evitar certos problemas na reutilização do condensado, como o aumento no consumo de reagentes químicos e o mau cheiro, este deve passar em colunas de destilação para remover os gases de TRS e os contaminantes alcoólicos. Emilsson et al., citados por Viirimaa (2002), reportaram que 90% da DQO presente no condensado pode ser removida através da destilação.

Segundo estudo realizado por Viirimaa et al. (2002), não houve efeito muito claro nas propriedades da polpa, como número kappa, viscosidade ou alvura, quando a polpa foi tratada com compostos orgânicos voláteis (metanol, etanol), apesar de estes compostos serem responsáveis por grande parte da DQO. Apenas o ácido acético e o ácido propiônico causaram pequenos efeitos na polpa. No entanto, quando a polpa foi tratada com condensado para avaliar a possibilidade do seu reuso, a carga de DQO do condensado provocou efeitos negativos no branqueamento do primeiro estágio de dioxidação. Com o aumento da carga de DQO, a alvura da polpa diminuiu e o número kappa aumentou, devido ao material oxidável no condensado, porém nenhum efeito em relação à viscosidade da polpa foi encontrado. A maior parte da DQO do condensado é constituída de metanol e ácido fórmico, mas não foram esses compostos que

afetaram o branqueamento, e sim os compostos à base de enxofre, como dimetildisulfeto (DMDS) e dimetilsulfeto (DMS), que também causam DQO no condensado.

2.2 Impacto do fechamento de circuito no processo de produção de celulose

2.2.1 Consumo de reagentes químicos

Estudos mostram aumento no consumo de químicos com a recirculação dos filtrados de branqueamento. Segundo Caron e Delaney (1998), a total recirculação dos filtrados do primeiro estágio de branqueamento com ClO_2 (D_0) e o primeiro estágio de extração (EPO) aumenta de 2 a 3 vezes o *carryover* do material orgânico dissolvido nos estágios. Entretanto, o material orgânico já se apresenta oxidado, e portanto ocasiona pequeno aumento no requerimento de reagentes químicos no branqueamento. Para um fechamento de mais que 80% nos estágios D_0 e (EPO), o consumo de ClO_2 aumentou em 3,4 kg/tas. Houve pequeno aumento no consumo de NaOH, porém não foi alterado o consumo de H_2O_2 e do H_2SO_4 .

Um estudo realizado pelo *Pulp and Paper Research Institute of Canada* (Paprican) examinou os efeitos de vários filtrados da fábrica (O_2 , (EPO), condensado), como arraste de matéria orgânica, no desempenho do estágio D_0 e estimou o aumento do consumo de dióxido de cloro (Chen citado por PALEOLOGOU et al, 2001). Para um arraste de matéria orgânica de 10 kg DQO/t do filtrado O_2 , o consumo de ClO_2 no primeiro estágio de dioxidação aumentou em 15%, baseando-se no número kappa da polpa D_0E . Entretanto, quando a fonte de matéria orgânica recirculada foi de 10 kgDQO/tas do filtrado (EPO) e do condensado, o consumo de ClO_2 foi bem menor (9%), devido a presença de compostos orgânicos mais oxidados (PALEOLOGOU et al, 2001).

O acúmulo de íons metálicos como manganês, ferro e cobre aumenta o consumo de reagentes químicos e reduz a branqueabilidade da polpa, principalmente nos estágios com peróxido de hidrogênio (JEEMA et al, 1999).

2.2.2 Lavagem da polpa

O principal objetivo da operação de lavagem é remover os materiais solúveis e insolúveis da polpa. As substâncias dissolvidas carregadas com a polpa para os estágios de deslignificação e branqueamento podem ser prejudiciais, consumindo reagentes químicos de branqueamento e afetando a qualidade da polpa, por meio da redução de alvura e resistência (TURNER et al, 1996). Uma lavagem eficiente melhora a recuperação química e reduz o consumo de reagentes químicos e, consideravelmente, a descarga de efluente no branqueamento.

A suspensão licor-polpa que sofre a lavagem é constituída de duas fases: a fase líquida do licor livre e a fase das fibras. Essa última inclui as fibras da madeira, o licor impregnado dentro das fibras e o licor em contato próximo às fibras. A fase líquida livre do licor é facilmente removida durante a lavagem, mas o licor impregnado às fibras pode ser removido apenas por difusão ou pela força capilar. Esses dois processos são demorados e são dependentes de tempo, temperatura e composição dos compostos presente na água e/ou licor utilizado para lavar a polpa (SILLANPÄÄ, 2005).

A lavagem é baseada em cinco princípios básicos: diluição, mistura, desaguamento, difusão e deslocamento. As principais tecnologias de lavagem são os filtros lavadores atmosféricos e pressurizados, as prensas e os difusores atmosféricos e pressurizados. A maneira mais simples de lavagem é feita através da diluição da suspensão licor-polpa com água ou filtrado, mistura da suspensão e finalmente, a filtração ou a prensagem do licor para fora da suspensão. A outra maneira de lavagem é baseada no deslocamento do licor livre, da manta de polpa com água ou filtrado.

Para atingir baixo consumo de água no branqueamento, o requerimento de equipamentos específicos e que forneçam uma lavagem eficiente é essencial, como por exemplo, o uso de prensas lavadoras (GERMGARD e STEFFES, 1996). Isso é de fácil comprovação, já que a consistência da suspensão da polpa saindo da prensa é em torno de 30-35%, ao contrário

daquela dos filtros lavadores, que é de 10-16%. A principal diferença entre a média e a alta consistência está na quantidade de licor carregado de um estágio para o seguinte. Além disso, os estágios de branqueamento consecutivos possuem diferentes valores de pH e temperatura, em que os requerimentos de álcali ou ácido são maiores em média consistência (SCHEINKMANN et al., 2005). A variação das condições de branqueamento nos estágios sucessivos requer da lavagem condições mais apropriadas de pH, temperatura e teor de metais para o estágio de branqueamento seguinte. Uma menor quantidade de *carryover* de substâncias orgânicas dissolvidas requer consumo menor de reagentes químicos no branqueamento.

Quando um nível de consumo de água atinge 5-20 m³/t_{sa} nas plantas de branqueamento, os problemas causados pela reutilização cada vez maior dos filtrados se tornam significantes. Algumas alternativas tecnológicas são necessárias para prevenir maiores problemas. Equipamentos que forneçam uma eficiente lavagem são essenciais para o sucesso de um sistema de circuito fechado, não só do ponto de vista de aumento de consumo de reagentes químicos, mas também em termos de prevenção na formação de depósitos na planta de branqueamento. Uma das principais metodologias de lavagem utilizadas para reduzir o consumo de água são os métodos de lavagem em contracorrente, como apresentado na Figura 1.

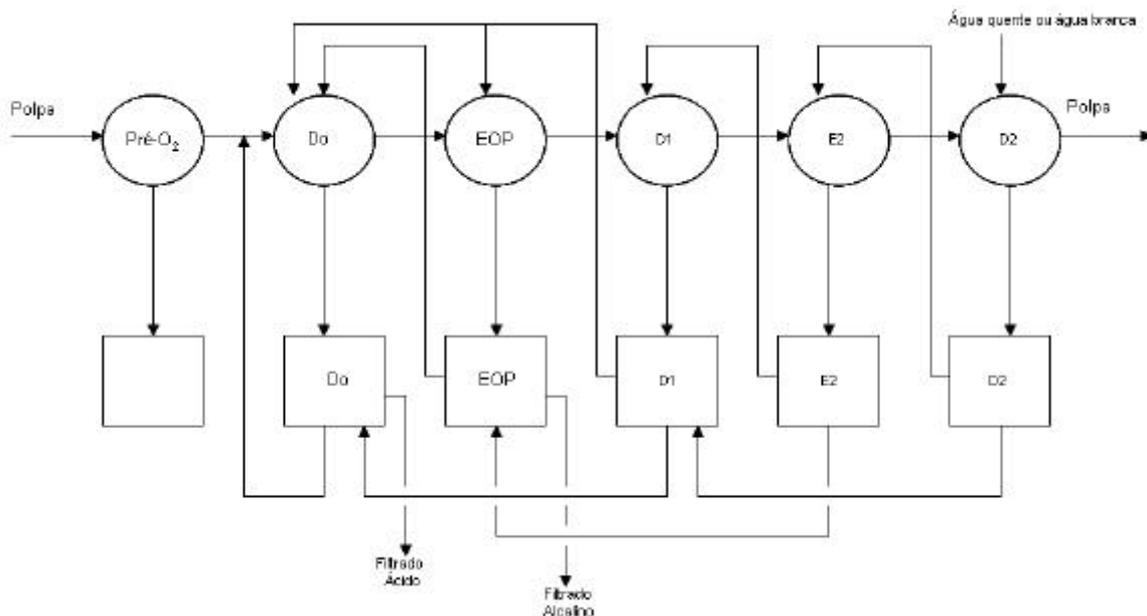


Figura 1 - Representação do sistema de lavagem em contracorrente (HISTED et al, 1996).

Durante a lavagem em contracorrente, o filtrado mais limpo do último lavador é utilizado para lavar o estágio anterior. O fluxo dos filtrados de lavagem e o da polpa se movem em direções opostas. Os principais sistemas de lavagem em contracorrente no branqueamento de polpa kraft envolvem três diferentes sistemas de recirculação na lavagem: contracorrente direto (*direct counter-current*), *jump-stage* e/ou lavagem com fluxo do filtrado dividido (*split flow washing*) (HISTED et al, 1996).

A lavagem em contracorrente *jump-stage* se baseia utilizar os filtrados dos estágios subseqüentes para a lavagem do estágio anterior, de acordo com sua característica ácida ou alcalina. A Figura 2 mostra um exemplo deste tipo de lavagem.

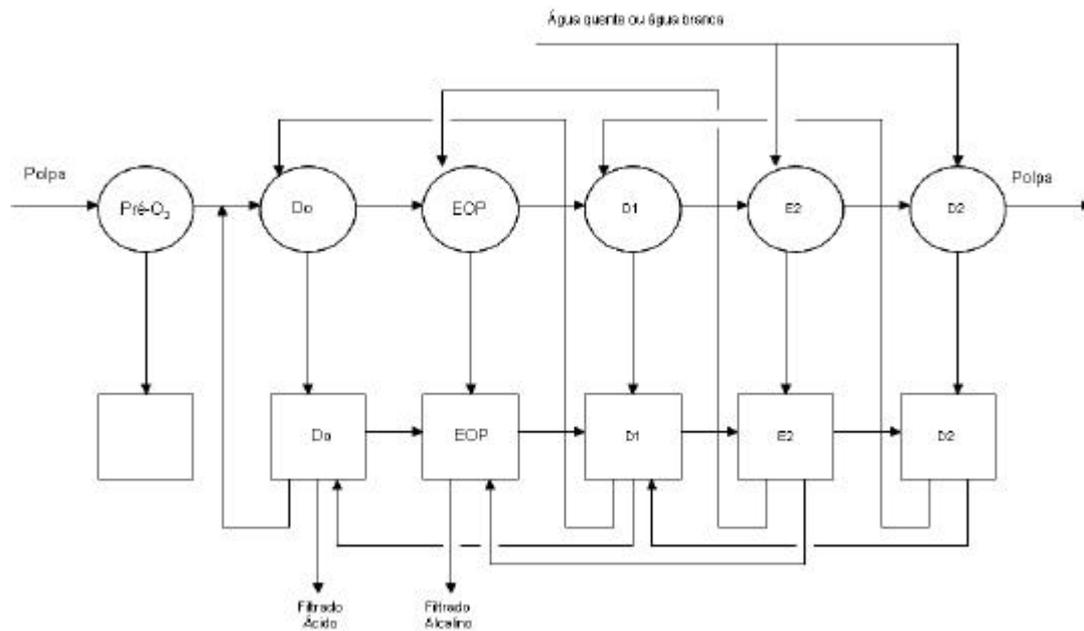


Figura 2 - Representação do sistema de lavagem *jump-stage* (HISTED et al, 1996).

O princípio de lavagem do sistema *split-flow*, a polpa é lavada com ambos os filtrados ácidos e alcalinos. Neste sistema, a polpa é lavada primeiramente com filtrado de características similares ao do próprio estágio e por último, com filtrado de característica similar ao estágio subsequente em que a polpa será submetida (Figura 3).

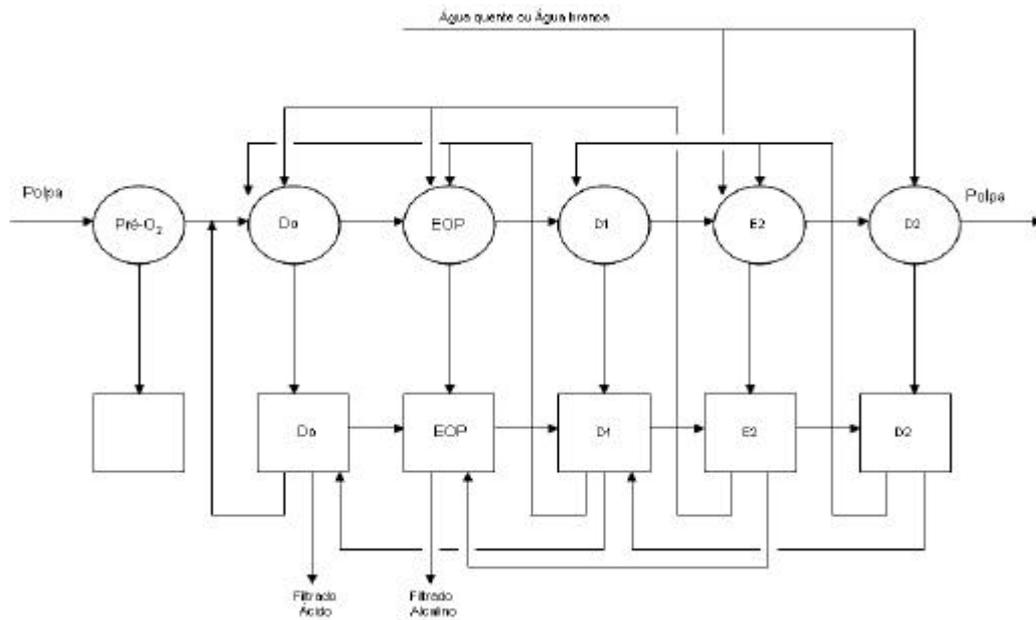


Figura 3 - Representação do sistema de lavagem split-flow (HISTED et al, 1996).

Uma combinação da lavagem *jump-stage* e *split-flow* são os princípios mais utilizados atualmente (Figura 4). A lavagem em contra corrente direta produz a mesma carga de efluentes, entretanto este método pode promover incrustações, o que pode ser evitado utilizando os princípios de *split-flow* e *jump-stage* combinados.

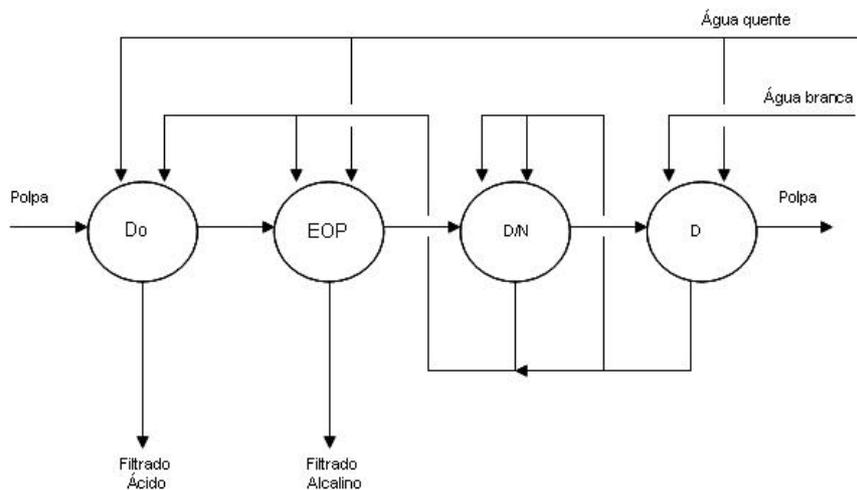


Figura 4 - Representação do sistema de lavagem combinado *jump-stage* e *split-flow* (HISTED et al, 1996).

Estratégias modernas de lavagem como a lavagem fracionada pode melhorar a remoção de metais, possibilita a redução do consumo de água fresca e energia e auxilia na redução do consumo de reagentes químicos. Essa técnica permite a separação dos filtrados em duas ou mais frações com propriedades diferentes em um mesmo lavador e utilizá-los nos estágios anteriores do branqueamento (ALASTALO et al., 2000; ALA-KAILA e POKKA, 2003). Na Figura 5 está representado uma das configurações estudadas por ALAKAILA e POKKA (2003). Os fluxos estão representados por números e descritos em detalhe no Quadro 1.

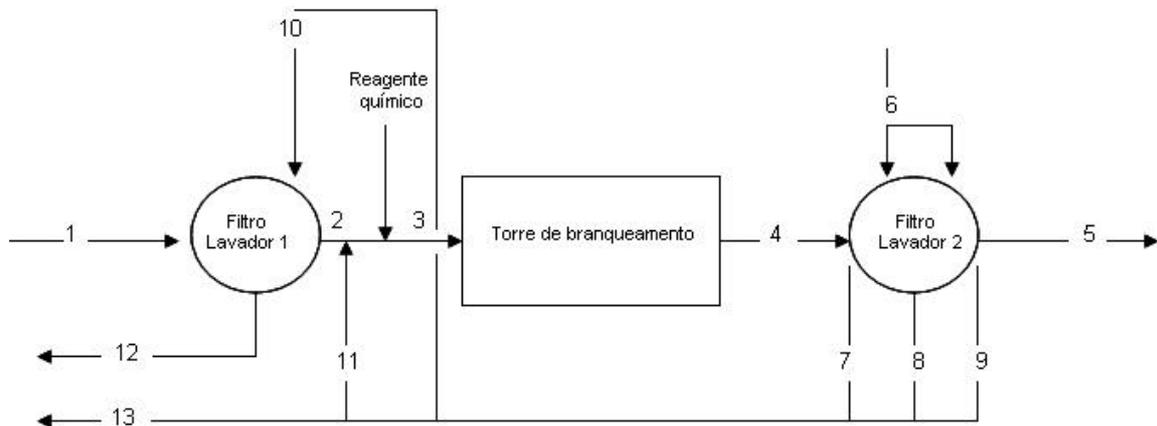


Figura 5 - Representação do sistema de lavagem fracionada (ALA-KAILA e POKKA, 2003).

Quadro 1 - Descrição dos fluxos apresentados na Figura 5

1	Alimentação no primeiro filtro
2	Descarte do primeiro filtro
3	Alimentação da torre de branqueamento
4	Alimentação do segundo filtro
5	Descarte do segundo filtro
6	Água do segundo lavador
7	Filtrado concentrado
8	Filtrado da primeira zona de deslocamento
9	Filtrado da segunda zona de deslocamento
10	Licor para lavar o primeiro filtro
11	Licor para diluição
12	Filtrado do primeiro filtro
13	Efluente

Desenvolver e otimizar equipamentos, principalmente aumentando o requerimento dos lavadores, são as tendências para o uso de sistemas de circuitos fechados no branqueamento (FUHRMANN et al, 2001).

2.2.3 Corrosão e incrustações nos equipamentos

Problemas com incrustação podem gerar perda de produção, perda do controle operacional, aumento do consumo de reagentes, custos com sistemas mecânicos de limpeza e, até mesmo, sujeira na polpa branqueada.

Os principais compostos insolúveis que podem precipitar e causar problemas na planta de branqueamento são o carbonato de cálcio, oxalato de cálcio, sulfato de cálcio e sulfato de bário. Entretanto, a precipitação depende de muitos fatores, como pH, temperatura, orgânicos dissolvidos e força iônica. Os depósitos de oxalato de cálcio são encontrados em estágios de branqueamento ácido ou neutro (D, Z ou Q), sendo de difícil remoção. Os depósitos de CaCO_3 tendem a se formar nos estágios alcalinos (E e P). Depósitos de BaSO_4 tendem a se formar em fábricas com seqüências de branqueamento ECF, em que o pH do primeiro estágio de branqueamento com ClO_2 é mais alto que o convencional (JEMAA et al., 1999). A deposição de oxalato de cálcio ocorre na faixa de pH entre 2 e 8; a de carbonato de cálcio, entre 8 e 12; e a de sulfato de bário, entre 2 e 12 (Ulmgren, citado por JÖNSSON et al, 1999).

Cálcio e bário são provenientes principalmente da madeira. Grande quantidade do cálcio é dissolvida na fase inicial do cozimento, porém é reprecipitado, como carbonato, nas superfícies das fibras e dos sistemas de aquecimento. A maioria do cálcio é carregada com a polpa para a planta de branqueamento, sendo grande parte dessa fração eliminada nos estágios ácidos de branqueamento, como dióxido de cloro, ozônio, o que também é o caso do bário (ULMGREN e RADESTORM, 1997).

Depósitos coletadas do tanque de filtrado ácido de fábricas kraft contém oxalato de cálcio monohidratado e/ou dihidratado com material orgânico e sulfato de bário. Há diferentes espécies químicas, tanto orgânica como

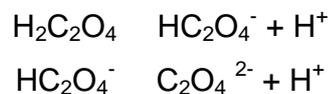
inorgânica, presentes nos filtrados de branqueamento que podem afetar a formação de depósitos (ULMGREN, 1996). Em algumas espécies de árvores, o ácido oxálico e o oxalato de cálcio já estão presentes nas suas formas cristalinas (Lidén, citado por GREER et al, 2001). Os íons sulfato estão presentes nos processos de branqueamento ECF, quando se utiliza ácido sulfúrico para ajuste de pH. Em pH alcalino, os íons carbonato, também presentes no processo proveniente da má clarificação do licor branco, estão disponíveis para combinar com o cálcio (GREER et al, 2001).

É importante conhecer a distribuição dos elementos inorgânicos numa fábrica de celulose kraft, porém esses dados variam dependendo das condições operacionais de fábrica e devem ser determinados sob condições reais. A interação dos íons metálicos com os compostos orgânicos presentes na polpa deve ser considerada (JÖNSSON et al, 1999).

2.2.3.1 Oxalato de cálcio

O uso de um estágio ácido a quente parece ser uma maneira eficiente de remover os grupos de ácidos hexenurônicos, sem que haja a formação de ânions oxalatos (VUORINEN et al., 1996).

Durante o estágio de dioxidação, pH < 4,0, os íons oxalatos se tornam protonados, aumentando a sua solubilidade, de acordo com as equações abaixo:



O risco de formação do oxalato de cálcio é maior em pH entre 4,0 e 8,0. Acima de pH 8,0, a presença de íons carbonato compete com o oxalato para se ligar ao cálcio, como é o caso nos estágios de extração, o que também causa incrustações (ELSANDER et al, 1997).

Segundo Ullgren (2001), a solubilidade do oxalato de cálcio pode ser atribuída à formação de complexos solúveis entre os íons cálcio e os grupos carboxílicos das substâncias orgânicas dissolvidas. Esse autor mostra que pequenas quantidades de ácidos carboxílicos, como os ácidos fórmico, acético e 3-hidroxipropiônico, presentes nos filtrados de branqueamento formam complexos muito fracos com o cálcio. Entretanto, os ânions orgânicos de grupos carboxílicos e hidroxicarboxílicos, como os ácidos galacturônicos, podem formar complexos mais estáveis com o cálcio e magnésio (Martell, 1989, citado por ULLGREN, 2001). O aumento da solubilidade do oxalato de cálcio nos filtrados D pode ser atribuído à formação de complexos entre os íons cálcio e os grupos carboxílicos presentes nas substâncias orgânicas dissolvidas.

Depósitos de cálcio são normalmente encontrados como consequência do aumento de fechamento de circuito (BERGKVIST e SÄVELIN, 1997), sendo formados nas paredes dos reatores, bombas e filtros lavadores. Os depósitos de oxalato de cálcio são de difícil remoção, já que é necessário um ácido forte para dissolver o precipitado. A lavagem com alta pressão (hidro-jateamento) é utilizada normalmente para remover esses depósitos (ULLGREN, 2001).

Buchert et al. (1995) demonstraram a existência de grupos de ácidos hexenurônicos em polpas produzidas por processos alcalinos. Estes contribuem significativamente para o número kappa e para o fenômeno de retenção de metais pela polpa por complexação. Os ácidos hexenurônicos são formados por meio de um rearranjo na estrutura química dos ácidos 4-o-metilglucurônicos, que existem como cadeias laterais nas xilanas, principalmente em madeira de fibra curta.

Vuorinen et al. (1996) demonstraram que esses grupos ácidos consomem reagentes de branqueamento, como cloro molecular, dióxido de cloro, ozônio e perácidos. Os reagentes que agem em meio alcalino, como o peróxido de hidrogênio e oxigênio, não são capazes de remover os grupos de ácidos hexenurônicos das polpas kraft. Quando estes grupos são oxidados, sua dupla ligação é rompida, dando origem aos sais de oxalato. Estes sais podem causar problemas de incrustação em tubulações e equipamentos em fábricas com

circuito fechado de águas. O uso de um estágio ácido à quente parece ser uma maneira eficiente de remover esses grupos ácidos, sem que haja a formação de ânions oxalatos. Ratnieks et al. (1997), avaliando o efeito do estágio ácido a quente na branqueabilidade de polpa kraft de eucalipto, reportaram que a hidrólise ácida é uma maneira simples de reduzir a quantidade de reagentes químicos no branqueamento, apesar de o processo não ser muito seletivo.

Segundo Reid e Hinck (2001), a lavagem em contracorrente na planta de branqueamento e o pH do estágio do primeiro estágio de dioxidação são alguns fatores que influenciam a ocorrência de incrustação por oxalato de cálcio. Esses autores também mostraram que um valor alto de pH no trocador de calor da planta de branqueamento aumenta a precipitação de oxalato. Isso ocorre porque a temperatura do filtrado é reduzida a 38° C no trocador, tornando o oxalato de cálcio menos solúvel.

Ulmgren e Radeström (1997) estudaram a solubilidade do oxalato de cálcio sob diferentes condições de branqueamento. Em temperatura mais alta, a solubilidade do oxalato de cálcio é maior. A solubilidade do oxalato de cálcio é maior em pH menor do que 5; entre pH 5 e 8, ela é constante; e acima de pH 8, normalmente, o carbonato de cálcio é formado, em vez do oxalato.

Os íons oxalato são formados não apenas durante o branqueamento, mas também quando os filtrados ácidos são estocados em alta temperatura. A solubilidade do oxalato de cálcio aumenta com o aumento da força iônica, com o aumento da temperatura e também com a diminuição do pH (< 4), devido à formação de íons oxalatos hidrogenados (HC_2O_4^-) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

A solubilidade do oxalato de cálcio é maior na presença de substâncias orgânicas, como no filtrado de branqueamento, em virtude da formação de uma solução coloidal (tamanho da partícula < 0,01 μm) e também da formação complexa entre os íons cálcio e os grupos carboxílicos das substâncias orgânicas (ULMGREN, 1996).

2.2.3.2 Constituintes inorgânicos

Os constituintes inorgânicos incluem potássio, cloreto, magnésio, manganês, bário, ferro, sílica, alumínio, cobre, níquel, cromo, nitrogênio e zinco. Até mesmo alguns elementos essenciais na polpação, como o enxofre e o sódio, quando em concentração elevada, podem ser prejudiciais ao processo. O controle desses elementos é crítico em sistema de circuito fechado, pois se acumulam no sistema e alteram a operação (ULMGREN, 1996).

Esses elementos são introduzidos com os cavacos de madeira, reagentes, água e degradação dos equipamentos, sendo a madeira a principal fonte. O conteúdo dos inorgânicos na madeira depende da localização geográfica, da disponibilidade de nutrientes no solo e da espécie da madeira. As concentrações desses elementos variam de fábrica pra fábrica, dependendo da matéria-prima e do grau de fechamento de circuito de água da fábrica (JEMAA et al., 1999).

Os metais de transição comportam-se de diferentes maneiras na suspensão da polpa. A solubilidade da maioria dos metais aumenta quando o pH e a temperatura diminuem. O metal de transição mais prejudicial é o ferro, o qual ocorre principalmente na forma de Fe^{3+} no branqueamento, devido a condições oxidativas. O íon Fe^{3+} é solúvel apenas quando o pH é menor que 3 (Baes (1976) citado por SILLANPÄÄ, 2001). Entretanto, alguns autores acreditam que o ferro não pode ser removido adequadamente da polpa com o tratamento ácido. Outro metal de transição que causa problema é o manganês, o qual ocorre principalmente na forma de Mn^{2+} . O manganês em pequenas concentrações não é apreciavelmente hidrolisado antes que a precipitação ocorra a pH perto de 8. Assim, o manganês deve ser removido da suspensão água-polpa quando o pH da água de lavagem for menor que 8 (SILLANPÄÄ, 2001). A presença de metais de transição afeta as seqüências de branqueamento TCF que utilizam oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio. Esses íons aceleram a decomposição do peróxido em espécies que degradam a celulose, deixando menos reagente para efeito de branqueamento. É sabido

também que a estabilidade do ozônio diminui na presença de metais. Durante o estágio de deslignificação com dióxido de cloro, a presença de altos níveis de Fe^{2+} decompõe o ClO_2 e reduz a deslignificação e a viscosidade da polpa (JEMAA et al., 1999).

Altas concentrações dos metais alcalinos terrosos, como o cálcio, consomem grande quantidade dos quelantes que são adicionados para complexar os metais de transição. A alta concentração de cálcio na deslignificação com oxigênio é prejudicial, pois aumenta a perda de viscosidade e diminui o conteúdo de magnésio. Traços de metais que parecem não ter efeito nas seqüências de branqueamento podem causar problemas quando acumulados. O magnésio tem efeito positivo no branqueamento com peróxido, pois aumenta a alvura e a viscosidade da polpa. A concentração de bário é muito menor que a de cálcio, porém, quando se utiliza ácido sulfúrico para controlar o pH, o bário combina com o sulfato, formando os depósitos (JEMAA et al., 1999).

2.2.3.3 Tecnologias para remoção ou minimização dos inorgânicos

O acúmulo dos inorgânicos com o do fechamento do circuito provoca causa uma série de problemas operacionais, como incrustações, reduz a eficiência do branqueamento e até mesmo pode alterar a qualidade do produto final.

Antes do uso de seqüências ECF, muitos cátions metálicos (Ca^{2+} , Ba^{2+}) associados às fibras eram deslocados pelos íons hidrogênio sob condições de branqueamento com cloro, a pH <2. Assim, esses metais eram descartados da polpa no filtrado de lavagem do estágio de cloração. Já no estágio de dióxido de cloro, em que o pH varia entre 2,5 e 4,0, os cátions metálicos podem permanecer associados com a polpa, aumentando a possibilidade de eles combinarem com os ânions ao longo do processo (oxalato, carbonato, sulfato) para formar incrustação (GREER et al, 2001). Seqüências de branqueamento que não utilizam cloro facilitam o fechamento de circuito de águas na planta de

branqueamento, devido à ausência de altas concentrações de cloretos para o ciclo kraft de recuperação.

Em seqüências ECF com fechamento de circuito, é necessária a remoção suficiente dos inorgânicos para atingir níveis que não causem incrustação nos equipamentos. No caso das seqüências TCF, o manejo é mais crítico. Além do problema de incrustação, reagentes utilizados, como o peróxido, são decompostos na presença de metais de transição. O acúmulo de compostos orgânicos dissolvidos na planta de branqueamento é inevitável quando os filtrados são recirculados. Segundo Canovas e Maples (1995), o aumento na concentração de material orgânico carreado para o estágio D com o aumento do fechamento de água, não acarreta um aumento significativo no consumo de dióxido de cloro. O dióxido de cloro parece ser bem seletivo em relação à lignina e não ataca o material orgânico dissolvido. Entretanto, em seqüências TCF, o ozônio é muito mais reativo com a matéria orgânica dissolvida que o dióxido de cloro.

O acúmulo de material inerte dissolvido aumenta com o nível de fechamento de circuito de água, chegando a formar sais insolúveis. O processo de caustificação promove a purga de vários constituintes inorgânicos, porém, o acúmulo desses compostos diminui a eficiência da caustificação. (JEMAA et al., 1999).

Muitos inorgânicos são removidos na clarificação do licor. A clarificação do licor verde é eficaz na remoção de cálcio, magnésio, manganês e ferro e menos eficaz na de alumínio e silício. Esta clarificação talvez seja o mecanismo mais importante na remoção dos inorgânicos insolúveis em álcali (GLEADOW et al, 1998).

A presença de EDTA em certos efluentes do branqueamento aumenta o conteúdo de cálcio e magnésio no ciclo da caustificação, e a eficiência da filtração do licor verde fica prejudicada. Esse problema pode ser resolvido através do controle da concentração de alumínio no licor verde. A adição de alumínio visando balancear a relação entre magnésio e alumínio melhora a capacidade de filtração do licor verde (WIMBY, 1996). Um excesso de magnésio

precipita como hidróxido de magnésio, o qual possui tamanho de partícula pequeno, prejudicando as características do licor verde. Se a concentração de alumínio for suficientemente alta, o alumínio precipita juntamente com o magnésio, formando uma partícula de tamanho maior, sendo removido mais facilmente com o lodo do licor verde (dregs). A formação desse sal pode ser usada para remover o magnésio do sistema pela adição de alumínio, bem como reduzir a concentração de alumínio no licor pela adição de magnésio. Isso pode ser usado para evitar problemas de incrustação por aluminossilicato de sódio no digestor e na evaporação do licor preto (BJÖRK e ENGSTRÖM, 2002).

O ajuste do pH dos filtrados em torno de 10 e 12 pode precipitar e facilitar a purga de alguns inorgânicos. A precipitação química envolve a adição de reagente químico, que combina com os íons metálicos para formar complexos insolúveis e é usada para remoção dos metais tóxicos, como Ag, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg e Zn. Metais pesados, com o arsênio, cádmio, mercúrio, zinco e chumbo, evaporam na caldeira de recuperação e seguem com os gases. Quando os gases são resfriados, os metais são condensados e enriquecem as cinzas do precipitador eletrostático (ESP). Esses metais podem ser retirados das cinzas do ESP através da dissolução saturada das cinzas em água, mantendo os metais insolúveis e retirados por sedimentação por controle de pH. Pode ser usado também um polímero para melhorar a separação (BJÖRK e ENGSTRÖM, 2002).

A remoção dos compostos inorgânicos dos cavacos da madeira antes de entrar no processo kraft é uma boa alternativa. Lindgren e Berglin (2002) estudou três tipos de pré-tratamento: lixiviação com água, lixiviação ácida com ácido sulfúrico diluído (pH final de 2,1) e quelação utilizando EDTA (0,4 g/L). Esse estudo mostrou uma remoção de mais de 70% de cálcio através da lixiviação ácida. O pH durante a lixiviação ácida é de grande importância: quanto mais baixo ele for, mais grupos carboxílicos dos componentes da madeira ficam protonados, facilitando a liberação dos íons metálicos. O uso de EDTA para remover o conteúdo de manganês da polpa atingiu remoção de 60%. A quantidade de alumínio, cádmio, cobalto, cobre e zinco também foi

significativamente reduzida (entre 50 e 60%). Não houve grande redução do conteúdo de cálcio e bário.

Existe certa preocupação quando a madeira está sob condições ácidas, pois pode ocorrer a hidrólise ácida dos carboidratos. A hidrólise ácida intensiva antes do cozimento pode resultar em redução do rendimento da polpa e em propriedades de resistência inferiores da polpa, embora trabalhos citados por Lindgren e Berglin (2002) mostrem que as propriedades de resistência da polpa podem ser mantidas.

O pré-tratamento dos cavacos também possibilita a redução do volume de efluentes gerado na planta de branqueamento, pois a lixiviação pode ser feita utilizando o filtrado do estágio ácido. Apesar de o filtrado ácido apresentar pH adequado para a lixiviação, ele contém certa quantidade de inorgânicos que pode afetar na eficiência do tratamento. Para assegurar o desempenho do tratamento, é necessário que o filtrado do branqueamento seja previamente limpo (LINDGREN e BERGLIN, 2002).

2.2.3.3.1 Remoção de cloreto e potássio

O dióxido de cloro (ClO_2) reage rapidamente com a lignina fenólica durante o branqueamento a pH menor que 6, formando o clorito (ClO_2^-) e o ácido hipocloroso (HClO), enquanto a lignina não-fenólica também reage com o dióxido de cloro e forma clorito e ácido hipocloroso. O ácido hipocloroso reage posteriormente com o clorito e regenera o dióxido de cloro, o qual reage com a lignina. A formação de clorato (ClO_3^-) pode ocorrer através de vários passos oxidativos, porém, em baixo pH, resulta na formação desproporcional do ácido cloroso. O cloreto (Cl^-) é formado apenas através da oxidação do clorito (SVENSON et al., 1999). Em pH baixo, há pouco resíduo de clorito e, proporcionalmente, alta formação de cloreto. Pequena quantidade de clorato pode ser detectada nos efluentes de branqueamento (SILLANPÄÄ et al., 2000). A Figura 6 ilustra as mudanças nos estados de oxidação e a formação de intermediários durante o branqueamento com dióxido de cloro.

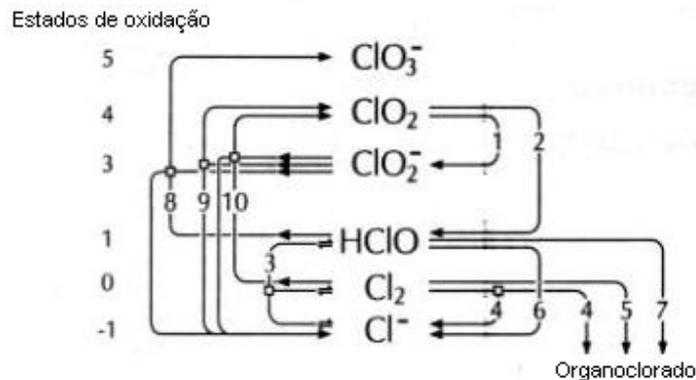


Figura 6 – Reações do dióxido de cloro com a polpa durante a deslignificação e branqueamento (DENCE e REEVE, 1996)

O dióxido de cloro reage com a polpa, transferindo um elétron produzindo o íon clorito (1). O dióxido de cloro reage com a polpa para formar o ácido hipocloroso, o qual é convertido parcialmente ao Cl_2 por hidrólise (3). O ácido hipocloroso e o cloro reagem com a polpa produzindo o cloreto e os compostos orgânicos clorados (4 a 7). O cloro reage com clorito, regenerando o dióxido de cloro (10), enquanto o ácido hipocloroso reage com o clorito para formar o clorato (8). Sob condições ácidas, o clorito se decompõe em dióxido de cloro e cloreto.

Experiências industriais mostram que a metade da carga que constitui o filtrado e a polpa lavada proveniente da lavagem do primeiro estágio de dioxidação é cloreto, que é encaminhado para os estágios seguintes. Os compostos clorados são indesejáveis, pois são os principais causadores de problemas com corrosão. De acordo com Sillanpää et al. (2000), a quantidade de cloreto depende principalmente da qualidade da água de lavagem, da carga de dióxido de cloro utilizada no estágio e da consistência da polpa lavada. Quanto maior o número kappa da polpa, maior será a carga de dióxido de cloro e, conseqüentemente, maior será a quantidade de compostos de cloro no efluente. Uma parte do cloro fica inserida na fibra e não é removida durante a lavagem. A proporção de compostos orgânicos clorados aumenta durante a

lavagem, ao passo que os compostos inorgânicos diminuem (SILLANPÄÄ et al., 2000).

Com o aumento do fechamento de circuito, há o acúmulo de cloreto e potássio no ciclo de recuperação kraft e, em particular, nas cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação. O cloreto e o potássio diminuem a temperatura do ponto de fusão das cinzas da caldeira de recuperação, levando à formação de depósitos e obstruindo as passagens dos gases. O cloreto tem características similares às do potássio no que diz respeito ao acúmulo nos sistemas, porém seus efeitos são mais sérios que os do potássio, eles podem reduzir em até 400 °C a temperatura de fusão das cinzas (Skrifvars, 1991, citado por THOMPSON et al., 1997). Assim, ocorre redução na capacidade e disponibilidade da caldeira, podendo aumentar o risco de corrosão. Quando isso ocorre, as fábricas são forçadas a aplicar várias medidas para remover e/ou minimizar a formação de depósitos indesejáveis (PALEOLOGOU et al, 2001).

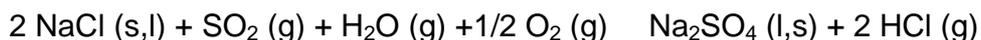
A formação do material pegajoso proveniente do cloreto e potássio e suas interações na caldeira são bastante complexas. Por exemplo, a temperatura desse material é significativamente reduzida quando o aumento de cloreto varia de 0 a 5% moles de Cl/(Na+K). Por outro lado, o efeito do potássio, é muito menos dramático, particularmente quando o conteúdo de cloreto é menor que 1,5 % moles de Cl (Na+K) (TRAN, 2004).

Algumas plantas de polpa kraft simplesmente descartam parte da cinza coletada no precipitador eletrostático como forma de controlar as concentrações desses inorgânicos no ciclo de recuperação. Isto causa perdas significativas de sulfato de sódio e carbonato de sódio, resultando em custos adicionais de reposição de químicos.

Além da purga da cinza do precipitador eletrostático, há vários métodos propostos para seu tratamento: lixiviação das cinzas, lavagem do HCl, métodos eletroquímicos, troca iônica, separação por membrana (ultrafiltração, osmose inversa), evaporação do licor branco e cristalização de NaCl, evaporação e

eletrodiálise do filtrado de branqueamento (ULMGREN, 1996). Alguns desses processos serão melhores descritos a seguir.

Na lavagem do HCl, o ácido clorídrico formado pela reação mostrada a seguir que ocorre na caldeira de recuperação pode ser removido por lavagem dos gases da chaminé da caldeira (TEDER et al., 1990).



O processo de lixiviação das cinzas do precipitador se baseia na diferença entre as solubilidades de sulfato de sódio e cloreto de sódio. As cinzas do precipitador são completamente dissolvidas e o sulfato de sódio é recristalizado primeiro (MAPLES et al., 1994). Alguns métodos foram desenvolvidos e a seguir estão descritos alguns deles.

Em um sistema de recuperação de sulfato, a cinza é transportada para o tanque de lixiviação onde é misturada com condensado da caldeira formando uma lama. Após um determinado tempo de residência, a lama é bombeada para uma centrífuga onde ocorre à separação dos cristais de sulfato, do licor rico em cloreto e potássio. O sulfato então, segue para o tanque de mistura com o licor preto, o qual é enviado para ser queimado na caldeira de recuperação. O licor rico em cloretos e potássio é descartado.

Em um outro processo, a cinza do precipitador da caldeira de recuperação é dissolvida completamente no tanque de dissolução das cinzas; essa solução de sais alimenta o tanque de filtrado de sulfato e, em seguida, a solução de sais é bombeada para o cristalizador. A solução de sais é cristalizada num evaporador-cristalizador e os sais são encaminhados para um filtro a vácuo. Os cristais removidos do filtro são misturados no tanque de licor preto e retornados ao sistema de recuperação, e o concentrado de cloreto e potássio é enviado para a estação de tratamento de efluentes. O processo mostrado na Figura 7, consiste de um tanque de mistura, tanque de precipitação e um separador sólido/líquido. Cinzas do precipitador eletrostático são misturadas com quantidades equivalentes de água e dissolvidas a 40 - 45°C.

Simultaneamente, é adicionado ácido sulfúrico e uma parte do Na_2CO_3 é convertido a Na_2SO_4 . Esta mistura segue para o tanque de precipitação onde gelo é adicionado para controle da temperatura $10 - 15^\circ\text{C}$, e cristais de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ são formados. Os cristais são separados da solução pelo separador sólido/líquido, e Na_2SO_4 é coletado. A solução contendo K e Cl é descartada (ALVES, 2004).

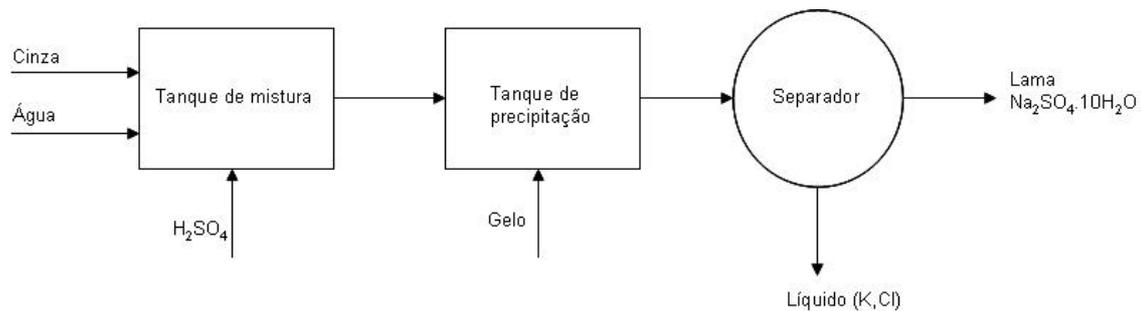


Figura 7 - Sistema de recuperação de sulfato (Tateishi, citado por ALVES, 2004).

De acordo com Thompson et al. (1997), uma membrana bipolar de eletrodiálise (BME), incorporada a membranas seletiva a íons, pode ser usada para separar o cloreto de sódio das cinzas do ESP em hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Esse sistema pode recuperar também o sódio do precipitador eletrostático. Conseguiu-se uma remoção de mais de 50% do cloreto sem nenhuma perda significativa de sulfato.

Tecnologias de trocadores de íons para a remoção do cloreto de sódio do licor branco também foram desenvolvidas por Jemaa et al. (2002). Esse sistema é interessante em fábricas que reciclam os efluentes de branqueamento. Apenas o tratamento das cinzas dos precipitadores eletrostáticos podem não ser suficientes para reduzir a concentração de cloreto a níveis desejados para o ciclo de recuperação kraft. O sistema de resina trocadora de íons atingiu eficiência de 99% por 444 dias com desempenho satisfatório.

Um sistema utilizando evaporação, cristalização e filtração foi estudado por Koskiniemi et al (1999). Neste sistema, as cinzas recicladas da caldeira são dissolvidas em água quente. Essa solução é enviada para evaporador, que

opera sob vácuo. À medida que a água é evaporada, os cristais de Na_2SO_4 são precipitados, formando uma suspensão cristalina. Esta suspensão é alimentada para um filtro a vácuo rotatório, no qual os cristais de Na_2SO_4 são removidos do líquido rico em cloreto. Os cristais de Na_2SO_4 são novamente dissolvidos em um evaporador secundário e retornam para o ciclo de recuperação. Parte do filtrado rico em cloreto é recirculada de volta ao evaporador, e o restante, contendo cloreto e potássio solúvel, é descartado. Os resultados mostram que a cristalização do potássio é dependente da temperatura. Os testes não mostraram nenhum sintoma de incrustação nas superfícies de transferência de calor e a eficiência da remoção de cloreto foi de 90%. O conteúdo de sódio a ser retornado para o ciclo de recuperação foi de 80%. A escolha do processo de remoção de cloreto depende de requerimentos específicos de cada fábrica.

2.2.4 Acúmulo dos extrativos da madeira

A presença de extrativos de madeira no processo pode ser um fator importante na eficiência de branqueamento da polpa, principalmente na qualidade final do produto, desde que este possa ser carregado para a secagem da celulose e do papel, formando depósitos que causam pontos escuros na formação da folha de celulose e/ou papel. Os extrativos da madeira são compostos por uma mistura de diferentes substâncias químicas, incluindo glicerídeos, ácidos graxos, terpenos, esteróides, fenóis de alta massa molecular e álcoois (TURNER et al, 1996). A presença de pontos escuros representa um significativo custo nas fábricas de celulose e papel, devido à queda no preço de venda e ao aumento no consumo de aditivos para o controle de *pitch*.

Esses depósitos indesejáveis, principalmente provenientes dos extrativos da madeira, se aglomeram em conjunto com seus sais inorgânicos e óleo advindo dos antiespumantes, formando os denominados *pitch*. Este pode se acumular nas superfícies dos equipamentos, causando entupimento das telas dos lavadores e das peneiras, havendo assim necessidade de paradas para limpeza, o que dificulta o controle do processo e compromete a produtividade.

Esses depósitos podem, no entanto, passar para o produto final, aumentando o teor de sujeira, perdendo sua qualidade. Muitas vezes, o problema não é bem evidente na linha de fibras, mas sim posteriormente, na máquina de papel (JIMENEZ e SEPULVEDA, 2001). Esse problema tende a agravar com o fechamento de circuito das águas no branqueamento, diminuindo a saída desses contaminantes para o efluente, acumulando no processo.

O *pitch* é composto basicamente de material orgânico presente na madeira, como os ésteres graxos, insaponificáveis e ácidos graxos, sendo a proporção maior dos insaponificáveis. O cálcio encontrado nesses depósitos se apresenta como carbonato de cálcio e/ou sais insolúveis e também seqüestra o material orgânico, aumentando seu grau de depósito.

A quantidade e o tipo de extrativo presente no sistema dependem exclusivamente da espécie de madeira que está sendo processada. As madeiras de fibra longa possuem quantidade muito maior de extrativos que as de fibra curta, porém a tendência de formar depósitos em processos que utilizam fibra curta é maior. Os ácidos graxos presentes na madeira se saponificam durante o cozimento e, dessa forma, têm menos tendência de formar depósitos (JIMENEZ e SEPULVEDA, 2001).

Uma análise dos compostos orgânicos extraídos em diclorometano revelou a presença de hidrocarbonetos, diversos ésteres e cetonas (Nowicki et al., citados por DE VASCONCELOS DIAS et al, 1984). Segundo este autor, as substâncias extraídas em diclorometano de madeira de eucalipto e de polpas estão relacionadas aos problemas do *pitch* tanto na fábrica de celulose como na de papel.

Ao final do processo, cerca de 40% dos extrativos pouco polares originalmente presentes na madeira parecem permanecer na polpa branqueada, enquanto a maior parte dos compostos polares é retirada. Usando solventes de polaridades bastante diferentes, pode-se observar o comportamento dos diversos grupos químicos durante o processamento da madeira. Assim, a tentativa de melhoria na redução do conteúdo de extrativos em polpa deve-se concentrar na eficiência de dissolução dos compostos pouco polares, apesar de

a presença de substâncias polares ser fundamental para a estabilidade físico-química das micelas de extrativos nas águas de processo (Sumimito, citado por DE VASCONCELOS DIAS et al, 1984).

Alguns compostos como os ácidos graxos presentes no *pitch*, são facilmente identificados por cromatografia líquida ou gasosa. No entanto, as misturas são normalmente complexas e contêm material orgânico, que não são definidos facilmente. A extração em diclorometano é um método que extrai compostos do tipo lignina de baixo peso molecular, como as lignanas, alguns tipos de polímeros, surfactantes e antiespumantes, além de ácidos graxos, e triglicerídeos graxos (ZHENG et al, 2002).

2.2.4.1 Comportamento dos extrativos durante a polpação kraft

A remoção dos extrativos inicia-se no descascamento da madeira, classificação dos cavacos e continua na polpação e lavagem da polpa kraft. As reações durante a estocagem da madeira e polpação mudam a solubilidade dos componentes dos extrativos e conseqüentemente, a quantidade extraída com diferentes solventes. Durante a fase de impregnação do licor negro na polpação kraft, os compostos saponificáveis são solubilizados, reduzindo o conteúdo de extrativos nas fibras da polpa. Os sabões remanescentes no licor negro ficam na faixa de 1% para madeira *pinus*. Na maior parte do cozimento, quando a temperatura do licor aumenta para 135-150 °C ou mais, a maioria dos extrativos da madeira se tornam fluidas; contudo, no final do cozimento a viscosidade é baixa.

As seguintes reações ocorrem na polpação alcalina com os compostos dos extrativos da madeira:

Ácidos graxos livres Sabões de sódio (K₁)

Graxos (di-triglicerídeos) Sabões de sódio + Glicerol (K₂)

Ésteres (graxos) Sabões de sódio + esteróis (K₃)

Essas reações ocorrem na seguinte ordem de taxa de reação: $K_1 \gg K_2 > K_3$ (BACK e ALLEN, 2000). A concentração de álcali e a temperatura são fatores importantes para que ocorram as reações. A taxa de impregnação do licor e o tamanho do cavaco também afetam as taxas de reação.

Sob condições de força iônica e concentração de metais não muito altas, os sabões de sódio de ácidos graxos são solúveis em álcali. Os principais responsáveis pela força iônica são os sais de sódio, como os carbonatos, sulfetos e sulfatos no licor. A presença de quantidades de ácidos orgânicos de baixa massa molecular também é significativa.

A solubilidade dos extrativos, dos ácidos graxos e dos metais de transição variam com a temperatura, o pH e o tempo. O pH afeta predominantemente a distribuição física dos extrativos e a lavagem desse material. Particularmente, os extrativos e os ácidos graxos tendem a precipitar em pHs baixos (<6), mas são facilmente removíveis em condições alcalinas. Logo, quando o material orgânico é lavado das fibras da polpa, o pH deve ser alcalino e a temperatura de lavagem deve ser alta (SILLANPÄÄ, 2001).

2.2.4.2 Comportamento dos extrativos durante o branqueamento

Os extrativos insolúveis em água encontram-se na fase aquosa da suspensão da polpa, entrando no branqueamento na forma de partículas hidrofóbicas de vários tamanhos. Essas partículas de extrativos podem apresentar-se dispersas na água ou adsorvidas nas fibras. Os extrativos também podem permanecer encapsulados nas células de parênquima. Devido ao processo de deslignificação das células de parênquima no branqueamento, as células são quebradas mais facilmente e os extrativos liberados.

A maioria dos reagentes de branqueamento observados na fase aquosa pode reagir apenas na superfície das partículas de extrativos. Entretanto, a área superficial das partículas dos extrativos determina a taxa de reação dos componentes dos extrativos com os reagentes químicos (HOLMBOM, 2000).

Os extrativos insaturados podem a princípio reagir com o oxigênio, produzindo uma mistura complexa de produtos oxidados. Segundo Laamanan, citado por Holmbom (2000), estudos mostram que o oxigênio não é capaz de penetrar nos agregados de extrativos lipofílicos. A composição dos extrativos permanece praticamente a mesma antes e após o branqueamento com oxigênio. Porém, o branqueamento com oxigênio pode resultar em uma alta remoção dos extrativos, devido à dissolução e dispersão dos extrativos durante o tratamento alcalino combinado com a lavagem eficiente. Uma quantidade de 50-90% dos extrativos pode ser removida na deslignificação com oxigênio, principalmente em polpas de fibra longa.

Ao contrário de outros agentes de branqueamento, o cloro elementar tem a habilidade de penetrar nos agregados lipofílicos e reagir com a extrativos residual. O cloro se adiciona às duplas ligações dos compostos insaturados dos ácidos graxos e triglicerídeos, tornando-os mais hidrofóbicos e pegajosos; os triglicerídeos tornam-se também mais resistentes à hidrólise. Esses componentes graxos clorados são dificilmente removidos em estágios de branqueamento e lavagem; todavia, a metade dos ácidos permanece sem reagir.

O dióxido de cloro também reage com os componentes de extrativos insaturados, favorecendo as reações de oxidação, porém a formação de produtos clorados é pequena. O dióxido de cloro promove apenas reações superficiais com as partículas resinosas, sendo as reações muito mais lentas que com o cloro elementar. Germgard citado por Holmbom (2000) mostra que a quantidade de extrativos em DCM em polpa kraft de bétula reduziu em 30% a substituição total do cloro por dióxido de cloro. Os produtos de reação dos extrativos com o dióxido de cloro geram uma mistura complexa de produtos oxidados contendo hidroxilas, carbonilas ou grupos carboxílicos. Os produtos de reação são mais hidrofílicos e mais facilmente lavados da polpa.

Como o oxigênio, o peróxido não penetra nos agregados dos extrativos e as reações ocorrem essencialmente com os compostos dissolvidos. O peróxido reage com as ligações duplas conjugadas, e o ácido tipo ácido abiético (ácidos

abiético, palústrico, levopimárico e neoabiético) é extremamente oxidado no branqueamento oxidativo com peróxido. Os ácidos graxos mesmo os polinsaturados, os quais possuem ligações duplas isoladas são menos reativos. Além disso, mesmo na forma de sais de sódio, os ácidos graxos têm as suas cadeias de hidrocarboneto com partículas de extrativos lipofílica e são, conseqüentemente, não acessíveis aos reagentes em meio aquoso.

O ozônio tem potencial de oxidação muito maior que o dos agentes de branqueamento comuns. Os extrativos em forma de filme fino reagem com ozônio, aumentando a geração de substâncias polares. O estágio de ozonização causa considerável oxidação dos esteróis, ácidos graxos, escaleno, betuprenol e sistosterol (HOLMLBOM, 2000).

O tratamento de extração remove as ligninas cloradas ou oxidadas, bem como os extrativos clorados e oxidados. Os compostos de extrativos clorados são parcialmente desclorados, isso contribui para uma hidrofilição dos extrativos e, posteriormente, promove a remoção dos extrativos. O tratamento alcalino também dissolve o residual dos ácidos graxos, como sabões de sódio, os quais agem como dispersantes e agentes solubizantes, que promovem a remoção dos extrativos da polpa.

A remoção dos extrativos no branqueamento é geralmente alcançada por dois mecanismos: a) dispersão e dessorção dos extrativos das fibras e quebra das células de parênquima, seguida pela remoção dos extrativos dispersa nos licores de lavagem; e b) degradação ou modificação dos componentes dos extrativos por oxidação para uma forma solúvel em água. A dispersão e dessorção é mais efetiva nos estágios alcalinos, como os estágios de oxigênio e de extração. A eficiência dos processos de dispersão, bem como a estabilidade da dispersão formada, é promovida pela presença de agentes como os surfactantes. A adição de surfactantes pode também prevenir a aglomeração de extrativos dispersas, na qual ocorre especialmente nos estágios de dioxidação ou ácidos, seguidos de um estágio alcalino.

Nos estágios ácidos de branqueamento, pouco ou quase nenhum extrativo está disperso e a remoção dos extrativos é ineficiente. Extrativos

saponificáveis dissolvidas estão presentes nos licores em pH acima de 4,6. O valor de pH é o fato mais crítico. Acima de pH 8, existe a máxima dissolução e dispersão das extrativos e conseqüentemente, menor quantidade de extrativos grudada na fibra (HOLMBOM, 2000).

Alguns dos compostos presentes nos extrativos são prejudiciais à biota aquática. Embora, estudos reportam remoção em torno de 40 a 60% desses compostos na estação de tratamento biológica de efluentes (Junna et al.,1982, citados por Back e Allen (2000).

2.2.5 Características do efluente gerado

Os efluentes gerados em fábricas de celulose kraft são misturas complexas contendo grande número de compostos químicos com características diversas. Um melhor conhecimento da natureza e biodegradabilidade da matéria orgânica dissolvida nos diferentes tipos de filtrados de branqueamento de celulose kraft de eucalipto fornece subsídios para melhor gerenciamento dos sistemas de tratamento biológico de efluentes industriais e minimiza o impacto dos efluentes nos ecossistemas aquáticos.

Holtinger, citado por Germgard et al (2003) mostrou que os carboidratos, o metanol e os ácidos de baixa massa molecular provenientes de filtrados da seqüência de branqueamento QPaaQ(PO) são mais biologicamente degradados que a lignina e os extrativos. Germgard (2003), estudou maneiras de reduzir a formação de DQO e a distribuição da massa molecular dos compostos formados, modificando as condições de branqueamento da seqüência D(EP)DD de polpa de fibra longa.

Há várias controvérsias quanto à redução ou eliminação dos efluentes da planta de branqueamento. A redução no uso de água na planta de branqueamento não necessariamente significa diminuição de contaminantes no efluente; contudo, isso afetará o desempenho da estação de tratamento, sendo questionável a redução do impacto ambiental.

O aumento na recirculação dos filtrados do branqueamento pode resultar em aumento no nível da demanda química de oxigênio dos filtrados encaminhados para a estação de tratamento de efluentes.

A distribuição da massa molecular dos compostos orgânicos nos filtrados varia dependendo da origem. Fiskari (2001, 2002) concluiu que, numa seqüência TCF, o filtrado do estágio de ozônio apresenta compostos de menor massa molecular os do filtrado do estágio de peróxido de hidrogênio. Numa seqüência ECF, os filtrados do estágio de dióxido de cloro apresentam compostos de menor massa molecular que os dos filtrados dos estágios de extração. Com a recirculação, a diferença entre os filtrados se torna menos pronunciada. Vários autores têm observado que a fração de DQO ou AOX de efluentes de branqueamento com $MM < 1.000$ dáltons (Da) é mais rapidamente degradada do que a fração $MM > 1.000$ Da fazendo com que a proporção da matéria orgânica com massa molecular maior que 1.000 Da aumente após o tratamento de efluentes (BRYANT et al., 1992; DAHLMAN et al., 1995; MARTIN et al., 1995; SONNENBERG et al., 1995). No entanto, foi demonstrado que a matéria orgânica de alta massa molecular (>3.000 Da) de efluentes de branqueamento TCF é facilmente degradada (MOUNTEER et al., 2002). Portanto, a biodegradabilidade da matéria orgânica de massa molecular alta dissolvida no efluente depende do tipo de branqueamento praticado (HERTSTAD-SVARD et al., 1997; MOUNTEER, 2000).

A presença de compostos organoclorados nos corpos receptores causam danos à biota aquática, alguns desses compostos são cancerígenos e teratogênicos. Em muitos casos são persistentes e lipofílicos, sendo acumulados em tecidos gordurosos de animais. Através do sistema de tratamento biológico dos efluentes, parte dos compostos organoclorados pode ser removida, entretanto os de alta massa molecular são mantidos e lançados no corpo receptor (DAHLMAN, 1995). As principais formas de remoção de AOX são: adsorção na biomassa, e biodegradação (JACOBSEN, 1996).

2 REFERÊNCIAS

ALASTALO, J.; VEHMAA, J.; PIKKA, O.; GULLICHSEN, J. Improved bleaching by means of fractional washing. In: 2000 TAPPI PULPING/PROCESS AND PRODUCT QUALITY CONFERENCE. **Proceedings...** Boston: USA, 2000.

ALA-KAILA, K.; POUKKA, O. Possibilities of fractional filtrate configurations case: bleaching of wood pulp fibres. **Chemical Engineering Journal**. v.95, 2003. p.187-197.

ALVES, L.J.L. Otimização dos parâmetros de controle do processo de lixiviação das cinzas dos precipitadores. **Monografia do curso de pós-graduação *Lato sensu* em tecnologia em celulose e papel**, UFV. 2004. 55p.

BACK, E.; ALLÉN, L. **Pitch Control, wood resin and deresination**. 1^a ed. Atlanta, USA: Tappi Press, 2000. 392 p.

BARATA, P.; MARQUES, I.S. Scaling and bleaching chemicals consumption: a mill case. In: 2002 TAPPI INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** Oregon, 2002. p.299-304.

BASTA, J.; WANE, G.; HERSTAD-SVARD, S.; LUNDGREN, P.; JOHANSSON, N.; EDWARDS, L.; GU, Y. Partial Closure in modern bleaching sequences. **Tappi Journal**, v.81, n.4, p.136-140, 1998.

BJÖRK, M. E.; ENGSTRÖM, I. Handling of non-process elements for improved runnability and reduced environmental impact. **Pulp and Paper Canada**, v.103, n.4, p.40-43, 2002.

BLACKWELL, B.; HITZROTH, A. Recycle of bleach plant extraction stage effluent to the kraft liquor cycle: a theoretical analysis. In: INTERNATIONAL

CHEMICAL RECOVERY CONFERENCE. **Proceedings...** TAPPI: Seattle, 1992. p.329-350.

BLOMBÄCK, S et al. Trends in Sweden for closed cycle recovery of TCF bleach filtrates in intergrated kraft paper production. **Tappi Journal** v.82, n.10, p.131-135, 1999.

BLOMBERG, L.; JÄRVINEN, R.; TALKKA, E.; VÄLTILÄ, O. Organic carry-over in kraft pulp and bleaching discharges. In: PULPING CONFERENCE. **Proceedings...**TAPPI:, 1990. p.217-226.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine pulp kraft pulp. **Tappi Journal**. V.78, n.11, p.125, 1995.

BRYANT, C.W., et al. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. **Water Science Technology**, v.26, n.1-2., p. 417-425, 1992.

CANOVAS, R.V.; MAPLES, G. Champion's BFR process offers progress in bleach plant closure. **Pulp and Paper International**. v.37, n.6, 1995. p.60-63.

CARON, J.R.; DELANEY, G. Initial learnings from the BFR demonstration. In: 84th ANNUAL MEETING, TECHNICAL SECTION CPPA. **Proceedings...** CPPA:, 1998. p.379-384.

DAHLMAN, O., et al. High-molecular-weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. **Tappi Journal**, v.78, n.12, p.99-109, 1995.

DE VASCONCELOS DIAS, R.L.; DE SOUZA, C.; CISCONETTI, J.A.; CLAUDIO-DA-SILVA, JR. E. Uma nova abordagem para o estudo de resinas – O uso de

cromatografia gasosa. In: XVII CONGRESSO ANUAL DA ABTCP. **Proceedings...** São Paulo, 1984. p.491-511.

DENCE, C.; REEVE, D. **Pulp Bleaching. Principles and practice.** Atlanta, USA: Tappi Press, 1996. 868p.

FÄLTH, F.; PFROMM, P.H.; BRYANT, P.S. Ultrafiltration of E₁ stage effluent for partial closure of the bleach plant. **Pulp and Paper Canada**, v.102, n.1, 2001. p.46-47.

FISKARI, J. On the dissolved organic material in the closed-cycle bleaching: molar mass distributions in the TCF bleaching filtrates. In: PULPING CONFERENCE. **Proceedings...** TAPPI: Seattle, 2001.

FISKARI, J. On the dissolved organic material in the closed-cycle bleaching: Part 2: molar mass distributions in the ECF bleaching filtrates. In: FALL CONFERENCE & TRADE FAIR. **Proceedings...** TAPPI, 2002.

FUHRMANN, A.; LIIAS, P.; ÖHLIN, A. Closure of softwood and hardwood bleaching loops. In: 7th BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOODS COMPONENTS. **Proceedings...** UFV: Belo Horizonte, 2001. p.241-248.

GERMGARD, U.; STEFFES, F. Pulp washing in a closed bleach plant. In: Minimum Effluent Mills Symposium. **Proceedings...** TAPPI: Atlanta, 1996. p.115-118.

GERMGARD, U.; BORÉN, I.; ALEKSIC, S. Formation of dissolved high molecular organic substances in the bleaching of softwood kraft pulp. **Tappi Journal**, v.2, n.12, 2003. p.16-20.

GLEADOW, P.; HASTINGS, C.; RICHARDSON, B.; TOWERS, M.; ULOTH, V. Toward closed-cycle kraft – Canadian mill case studies. **Tappi Journal**. v.81, n.9, 1998. p.199-205.

GREER, C.; SHEVCHENKO, S.; DUGGIRALA, P. Inorganic scale in ECF bleach plants: rapid test method for prediction and control. In: PULPING CONFERENCE. **Proceedings...** TAPPI: Seattle, 2001.

HALINEN, E. ; LINDHOLM, C.-A. ; GULLICHSEN, J. ; HENRICSON, K. Effect of dissolved organic material from various sources on the efficiency and selectivity of MC ozone bleaching. In: 1994 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceeding...** Vancouver, 1994.

HERTSTAD-SVARD, S., et al. Caracterização comparativa dos efluentes de modernas plantas de branqueamento (ECF) – celulose de eucalyptos e de fibra longa. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 30, 1997, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABTCP, 1997. p.49-62.

HOLMBOM, B. Resin reactions and deresination in bleaching. In: BACK, E.L.; ALLEN, L.H. **Pitch control, wood resin and deresination**. Tappi Press, Atlanta, 2000. p.231-244.

HISTED, J.; McCUBBIN, N.; GLEADOW, P.L. Water reuse and recycle. In: DENCE, C.W. e REEVE, D.W. **Pulp bleaching, principles and practice**. Tappi Press, Atlanta, 1996. p.660-666.

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

JEMAA, N.; PALEOLOGOU, M.; THOMPSON, R.; BROWN C.; SHEEDY, M. Sodium chloride removal from oxidized white liquor using a fixed resin bed system. **Pulp and Paper Canada**, v.103, n.3, 2002. p.28-31.

JIMENEZ, A.; SEPÚLVEDA, J. Variáveis para o controle de *pitch* em plantas de polpa e experiência industrial em Celulosa Arauco e Constitucion planta Arauco. Hercules – Technical Paper.

JÖNSSON, T.; RÅDESTRÖM, R.; TOMANI, P. E ULMGREN, P. A method for decreasing the risk of calcium oxalate scaling in bleach plants: mill trials and flow sheet simulations. In: SPCI 6th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW AVAILABLE TECHNOLOGIES. **Proceedings...** Stockholm, Sweden, 1999.

KOSKINIEMI, J.; VAKKILLAINEN, E.; PAJU, R.; HÄNNIEN, E. Removal of chlorides from chemical circulation in the kraft pulp mill. **Appita Journal**, v.52, n.6, p.460-463, 1999.

LINDGREN, K.; BERGLIN, N. Effects of the use of on NPE chip kidney in a closed bleach plant. In: International Pulping Bleaching Conference. **Proceedings...**TAPPI: Oregon, 2002.

MAPLES, G.; AMBADY, R.; CARON, J,R.; STRATTON, S.; VEGA CANOVAS R. BFR: A new process toward bleach plant closure. 1994 International Pulp Bleaching Conference. **Proceedings...** Vancouver, 1994. p.263-272.

MARTIN, F.; NEPOTE, J.; GIRARD, K.; JAEGEL, A.; GUO Y.; EDWARDS L. Towards mill closure: Lessons learned. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. **Proceedings...** TAPPI: Atlanta, 1996. p.167-176.

MARTIN, V.J.J., et al. Chlorophenolics from high molecular weight chlorinated organics isolated from bleached kraft mill effluent. **Holzforschung**, v.49, n.5, p.453-461, 1995.

MOUNTEER, A. Caracterização de lodos ativados e de efluentes de branqueamento ECF e TCF de polpa kraft de eucalipto. **Tese, D.S.**, UFV, 2000. 114p.

MOUNTEER, A.; COLODETTE, J.L.; BRITO, A.S.C.H. O conceito da fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes – uma revisão. Parte II: Aspectos tecnológicos. **O papel**, v., n. p. , 199?.

NOREUS, S. The closed cycle mill concept : reality by turn of century ? **Paper Journal**. p.27-29, 1990.

PALEOLOGOU, M. ; MAHMOOD, T. ; VOSS, R. ; BERRY, R. Progressive system closure: A Canadian perspective. In: 7th BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOODS COMPONENTS. **Proceedings...** UFV: Belo Horizonte, 2001. p.229-240.

PATRICK, T.; RYHAM, R. Comparison of ECF and TCF – based solutions for a minimum mill (MIMTM). In: 1994 NON-CHLORINE BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** Amelia Island, 1994. Artigo n^o 12.3.

RATNIEKS, E.; FOELKEL, C.; SACON, V.; SAUER, M. Improved eucalyptus pulp bleachability via high temperature acid treatment. In: INTERNATIONAL EMERGING TECHNOLOGIES CONFERENCE. **Proceedings...**Orlando, 1997.

REEVE, D.W. The effluent-free bleached kraft pulp mill - Part XIII: The second fifteen years of development. **Pulp and Paper Canada**, v.85, n.2, p.24-27, 1984 .

REID, D. W.; HINCK, M.L. Factors contributing to calcium oxalate scale at the Simpson Tacoma kraft mill. In: PULPING CONFERENCE. **Proceedings...**TAPPI: Seattle , 2001.

RIBEIRO, V.M. et al. Fechamento do circuito de águas do processo de fabricação de papel. **O papel**. v.LXI, n.10, p.79-85, 2000.

SEISTO, A.; TOMANI, P.; JÄRVINEN, R.; RASMUSON, A. Removal of NPE's from neutral and acidic bleach filtrates by combining evaporation and precipitation. IN: INTERNATIONAL BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** Canada, 2000.

SCHEINKMANN, L.; RAGNAR, M.; LEITE, M.; SNEKKENES, V. Fractional washing scrutinized – on the relation between water consumption and COD content in a bleach plant. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** Stockholm, 2005. p.223-226.

SILLANPÄÄ, M.; ALA-KAILA, K.; NIINIMÄKI, J.; DAHL, O. Towards closed cycles – Focus on fractional washing in bleaching. In: 7th BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOODS COMPONENTS. **Proceedings...** UFV: Belo Horizonte, 2001. p.277-285.

SILLANPÄÄ, M.; ALA-KAILA, K.; VIIRIMAA, M.; DAHL, O. Behaviour of certain components in the vacuum drum washer after the D₀ stage in ECF bleaching: mill tests. In: PULPING/PROCESS AND PRODUCTS QUALIFY CONFERENCE. **Proceedings...** TAPPI: Boston, 2000.

SILANPÄÄ, M. Studies on washing in kraft pulp bleaching. **Tese, Ph.D.** University of Oulu , 2005. 42p.

SILVESTRE, A.J.D.; PEREIRA, C.C.L.; NETO, C.P.; EVTUGUIN, D.V.; DUARTE, A.C.; CAVALEIRO, J.A.S. E FURTADO, F.P. Chemical composition of pitch deposits from na ECF Eucalyptus globules bleached kraft pulp mill: its relationship with wood extractives and additives in process streams. **Appita**. v.52, n.5, p.375-382, 1999.

SVENSON, D.R.; JAMEEL, H.; CHANG, H.; KADLA, J. F. Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. In: PULPING CONFERENCE. **Proceedings...** TAPPI: Orlando, 1999.

SYBERG, O.; SWANEY, J.; VICE, K.; RUSSEL, W. Water reduction strategies for existing bleach plants. **Pulp and Paper Canada**, v.88. n.7, 1998. p.80-83.

SONNENBERG, L.B., et al. Transformations of wastewater during biological treatment. In: INTERNATIONAL ENVIROMENTAL CONFERENCE, 1995. Tappi Proceedings..., Atlanta: Tappi Press, 1995. p.219-231

TEDER, A.; ANDERSSON, U.; LITTECKE, K.; ULMGREN, P. The recycling of acidic bleach plant effluents and their effect on preparing whit liquor. **Tappi Journal**. v.2, 1990. p.113-120.

THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. Sodium recovery with chloride removal from electrostatic precipitator catch at coast and/or closed-cycle mills using bipolar membrane electrodialysis. **Tappi Journal**, 1997. p.154-160

TURNER, P.A.; ALLEN, L.H.; ALLEN, S.; CLARKE CUNNINGTON, R.W.; DYLKE, E.; HASTINGS, C.; PICARO, T.; POIRIER; REID-BICKNELL, R.C. Washing and Washers. Capítulo 3 do livro do Dence, 1996.

ULMGREN, P. Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with increased system closure. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. **Proceedings...** TAPPI: Atlanta, 1996. p.17-26.

ULMGREN, P.; RADESTRÖM, R. Calcium oxalate solubility in bleach plant filtrates. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. **Proceedings...** TAPPI: San Francisco, 1997. p.51-62.

SANKARI, M.; SILLANPÄÄ, M.; ALA-KAILA, K.; DAHL, O. Use of secondary condensates from black liquor evaporation as process water in D₀ bleaching. **Pulp and Paper Canada**. v.105, n.5, 2004. p.36-40.

VIIRIMAA, M.; DAHL, O.; NIINIMÄKI, J.; ALA-KAILA, K.; PERÄMÄKI, A.P. Identification of the wash loss compounds affecting the ECF bleaching of softwood pulp. **Appita Journal**, v.55, n.6, 2002. p.484-488.

VUORINEN, T.; BUCHERT, J.; TELEMAN, A., et al. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996. Washington. **Proceedings...** Washington: TAPPI, 1996. p.43-51.

WIMBY, M. Returning bleach plant waste to the recovery cycle – effects of chelating agents and increased concentrations of magnesium and manganese. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. **Proceedings...** Washington, 1996. p. 347-352.

ZHENG, H.; UHING, M.C.; COSPER, D.R. A new method of analyzing pitch deposits in pulp and paper process. **JPPS**, v.28, n.6, 2002. p.204-210.

CAPÍTULO 1

RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO PARA LAVAGEM DA PRÉ-O₂ DE POLPA DE FIBRA LONGA COM A SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO OD(EPO)DED

1. INTRODUÇÃO

O fechamento de circuito visa à redução da geração de cargas poluidoras na fonte por meio de tecnologias eficientes e economicamente viáveis para recuperar e/ou reutilizar mais a água processual, além de fibras, reagentes químicos e energia. A redução do consumo de água na operação de branqueamento é ponto crítico para minimizar a descarga de efluente de fábricas de celulose kraft, já que essa é a operação que mais consome água na fábrica. O fechamento de circuito pode oferecer algumas vantagens, como a redução do consumo de água e do custo advindo de regulamentações cada vez mais restritivas.

Potencialmente, é possível recircular o filtrado alcalino do branqueamento para o ciclo de recuperação, já que este possui características similares às do material normalmente enviado para a caldeira de recuperação. A recirculação do

filtrado alcalino do branqueamento é mais fácil de implantar que a do filtrado ácido. O filtrado alcalino contém menor concentração de cloreto e metais do que o filtrado ácido, o que torna mais viável o seu retorno para a recuperação. Além disso, os filtrados alcalinos contêm alta concentração de sódio, que pode ser recuperado, além de altas concentrações de cor, demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e demanda química de oxigênio (DQO) (BLACKWELL, 1992; MARTIN et al., 1996).

Entretanto, o acúmulo de contaminantes no processo pode causar aumento no consumo de reagentes químicos no branqueamento, além de problemas de incrustação e corrosão. Em sistemas de circuito fechado, condições específicas são exigidas para que os problemas sejam mínimos. É essencial que haja capacidade nos evaporadores de múltiplo efeito, e principalmente, uma boa lavagem da polpa marrom, para que proporcione um aumento mínimo no consumo de químicos no branqueamento (TOWERS et al., 2002).

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da recirculação de parte do filtrado da extração alcalina (EPO) carregada para o branqueamento, sobre a branqueabilidade da polpa, características químicas e físico-mecânicas da polpa final e características dos filtrados gerados. Foram avaliados níveis de recirculação de filtrado do estágio (EPO) equivalentes a 5, 10 e 15 kgDQO/tas de polpa para o último estágio de lavagem da deslignificação com oxigênio.

Foi utilizada a seqüência D(EPO)DED a partir de uma polpa pré-O₂ de fibra longa. A simulação do branqueamento foi realizada em um equipamento totalmente automatizado de branqueamento, desenvolvido pelo *Pulp and Paper Research Institute of Canada* (Paprican). O reator permitiu realizar a recirculação de filtrados do branqueamento com o mínimo manuseio da polpa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

2.1.1 Coleta e preparação da amostra

Amostras de polpa deslignificada com O₂ (pré-O₂) e filtrados do branqueamento foram coletados em uma fábrica de celulose kraft de uma mistura de fibras longas (*Picea* spp., *Pinus* spp. e *Douglas fir*) localizada no oeste do Canadá. A amostra de polpa foi lavada com excesso de água, para que suas características se mantivessem constantes durante todo o experimento e para que fosse removido o máximo de material orgânico (*carryover*) impregnado na polpa. Após esse tratamento, a amostra de polpa foi caracterizada e mantida refrigerada até a execução do branqueamento. As amostras de filtrados foram caracterizadas, armazenadas em câmara fria e utilizadas de acordo com o andamento do experimento.

2.1.1 Caracterização da amostra de polpa e de filtrados

A polpa pré-O₂ foi caracterizada por meio das análises de pH, consistência, número kappa, alvura, viscosidade, teores de sólidos totais, sódio, potássio, cálcio e cloreto. As características estão apresentadas no Quadro 1 e as metodologias, descritas no Quadro 8.

Quadro 1 - Características da polpa da pré-O₂ original lavada em excesso

Propriedades	Polpa pré-O ₂ lavada em excesso
Número kappa	21,1
pH	8,7
Viscosidade (mPa.s)	28,7
Alvura (%ISO)	30,64
Sólidos totais (mg/kg)	448
K ⁺ (mg/kg)	226
Na ⁺ (mg/kg)	2063
Cl ⁻ (mg/kg)	64
Ca ²⁺ (mg/kg)	2968

NA = não analisado

Os filtrados foram caracterizados quanto a pH, demanda catiônica, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), carbono total (CT), alógenos orgânicos adsorvíveis (AOX), sólidos dissolvidos e totais, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cor, oxalato total e solúvel, cloreto, clorato, sulfato, carbonato, acetato, formato, carboidratos, e extrativos em DCM, de acordo com as metodologias descritas no Quadro 9. As características dos filtrados estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Característica dos filtrados D e (EPO) originais

Análises	D	(EPO)
pH	2,9	11,0
Condutividade (μmho)	2520	2550
Demanda catiônica ($\mu\text{eq/g}$)	0,39	5,21
AOX (mg/L)	26,7	8,98
DBO ₅ (mg/L)	515	382
DQO (mg/L)	1383	2060
COT (mg/L)	539	761
Carbono Total (TC) (mg/L)	562	897
Turbidez (UNT)	21	8,9
Cor (UC)	774	1107
Sólidos Fixos (mg/L)	1050	1820
Sólidos Totais (mg/L)	1810	2990
Acetato (mg/L)	6,1	14,2
Formato (mg/L)	178	131
Carboidratos (mg/L)	159	149
Oxalato total (mg/L)	41	66
Oxalato solúvel (mg/L)	34	57
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	12,8	452
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	149	60,4
Cl ⁻ (mg/L)	362	121
ClO ₃ ⁻ (mg/L)	183	49,69
K ⁺ (mg/L)	15,6	3,5
Mg ²⁺ (mg/L)	18	6,3
Na ⁺ (mg/L)	285	727
Ca ²⁺ (mg/L)	64,9	20,5

2.2 Métodos

2.2.1 Descrição do equipamento automatizado de branqueamento

Um equipamento automatizado de branqueamento desenvolvido pelo Paprican foi utilizado para simular o branqueamento da polpa kraft de fibra longa, através da seqüência D(EPO)DEP. Os componentes principais que constituem o equipamento são células de reação, um banho para controle de temperatura, bombas dosadoras, frascos para armazenamento dos reagentes químicos e filtrados para a lavagem (Figura 1). Além disso, o sistema também possui sensores de pressão, pH e fluxo.



Figura 1 - Equipamento automatizado de branqueamento construído pelo Paprican.

O detalhamento de cada unidade do equipamento pode ser mais bem entendido através do esquema apresentado na Figura 2, e todas as unidades estão descritas no Quadro 3.

Quadro 3 – Descrição das unidades que constituem o equipamento automatizado de branqueamento

Unidades do equipamento	Descrição na Figura 2
Banho para controle de temperatura (modelo Julabo, número F70)	T2
Células reatoras	Cell 1 e 2
Célula de armazenamento	Buffer
Bombas dosadoras	P1, P2 e P3
Válvulas que permitem a circulação do fluxo	RV1, RV2 e W4
Válvulas de 4 caminhos para seleção da célula de reação	PV1, PV2
Válvulas solenóides para circulação do banho	SV1 a SV8
Válvulas solenóides de 7 caminhos para seleção dos filtrados	7B e 7C
Válvulas solenóides de 7 caminhos para seleção de químicos	7 ^a
Válvulas solenóides para adição de oxigênio	GS1 a GS4
Válvula na adição de reagentes químicos	Check valve
Válvulas solenóides de três caminhos para adições extras	S7 e S8
Medidor de fluxo na linha de químicos e filtrados	F1 e F2
Medidor de pressão no sistema de circulação da célula reatora	PI
Medidor de temperatura no sistema de circulação da célula reatora	T1
Medidores de pH no sistema de circulação da célula reatora, dos filtrados antes e após a lavagem	pH1, pH2 e pH3
Frascos para armazenagem dos reagentes químicos	C1 a C6
Frascos para armazenagem dos filtrados	ST1 a ST6
Frasco para armazenagem de para água para lavagem dos tubos	ST7

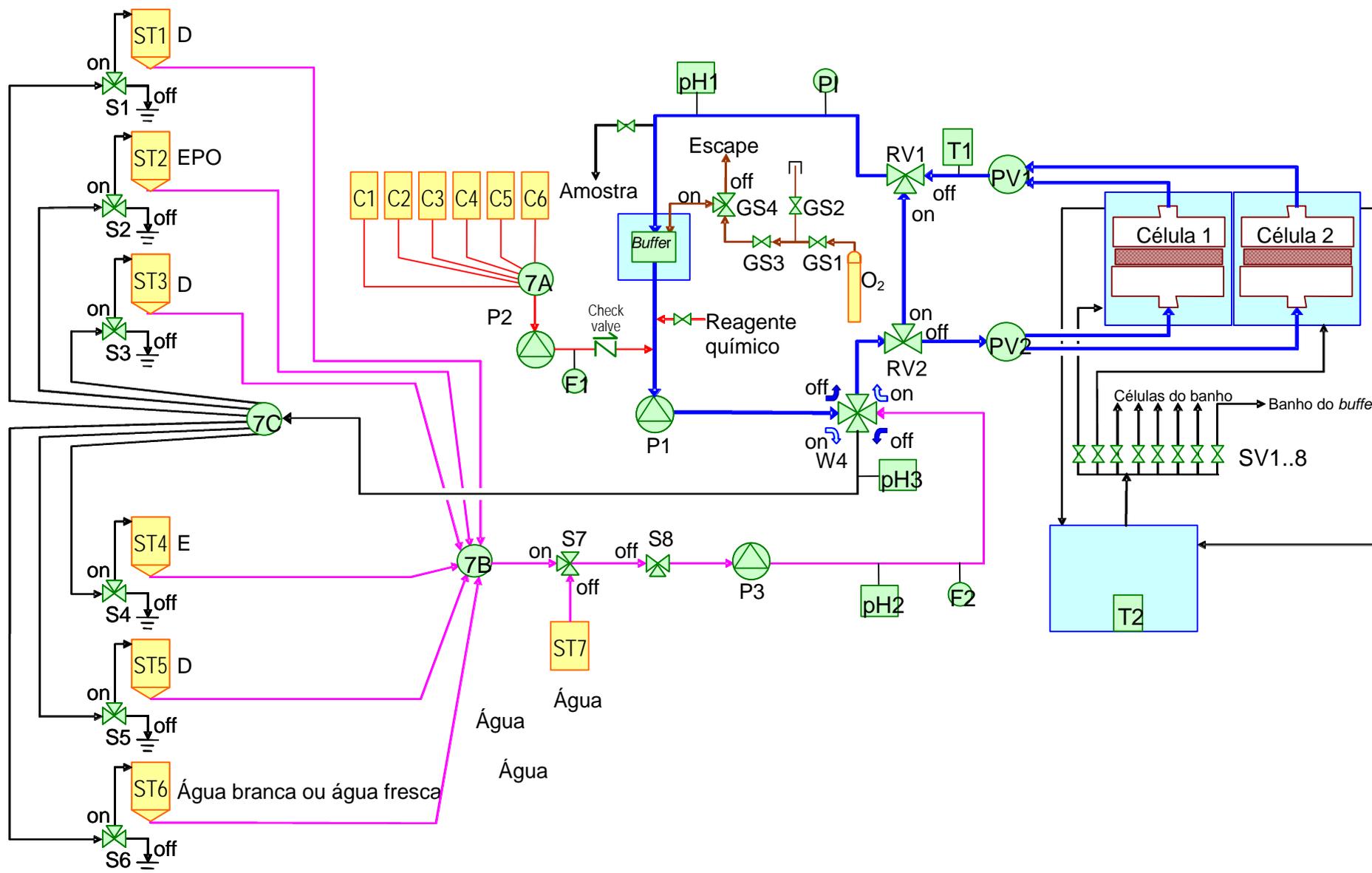


Figura 2 - Esquema geral do equipamento automatizado de branqueamento.

2.2.2 Procedimento para execução do branqueamento

O preparo da amostra a ser inserida na célula reatora é muito importante, de modo que fique homogênea e que as reações durante os estágios de branqueamento ocorram uniformemente em todas as fibras que compõem a amostra. Primeiramente, a polpa foi desagregada a 1,5% de consistência em um desagregador britânico por 15 minutos e, então, pressionada para a célula de reação revestida de teflon, utilizando um cilindro pneumático através de um funil (Figura 3). A amostra a 13% de consistência (30 g a.s.) foi colocada entre dois blocos cilíndricos de teflon, protegidos por telas de polietileno.

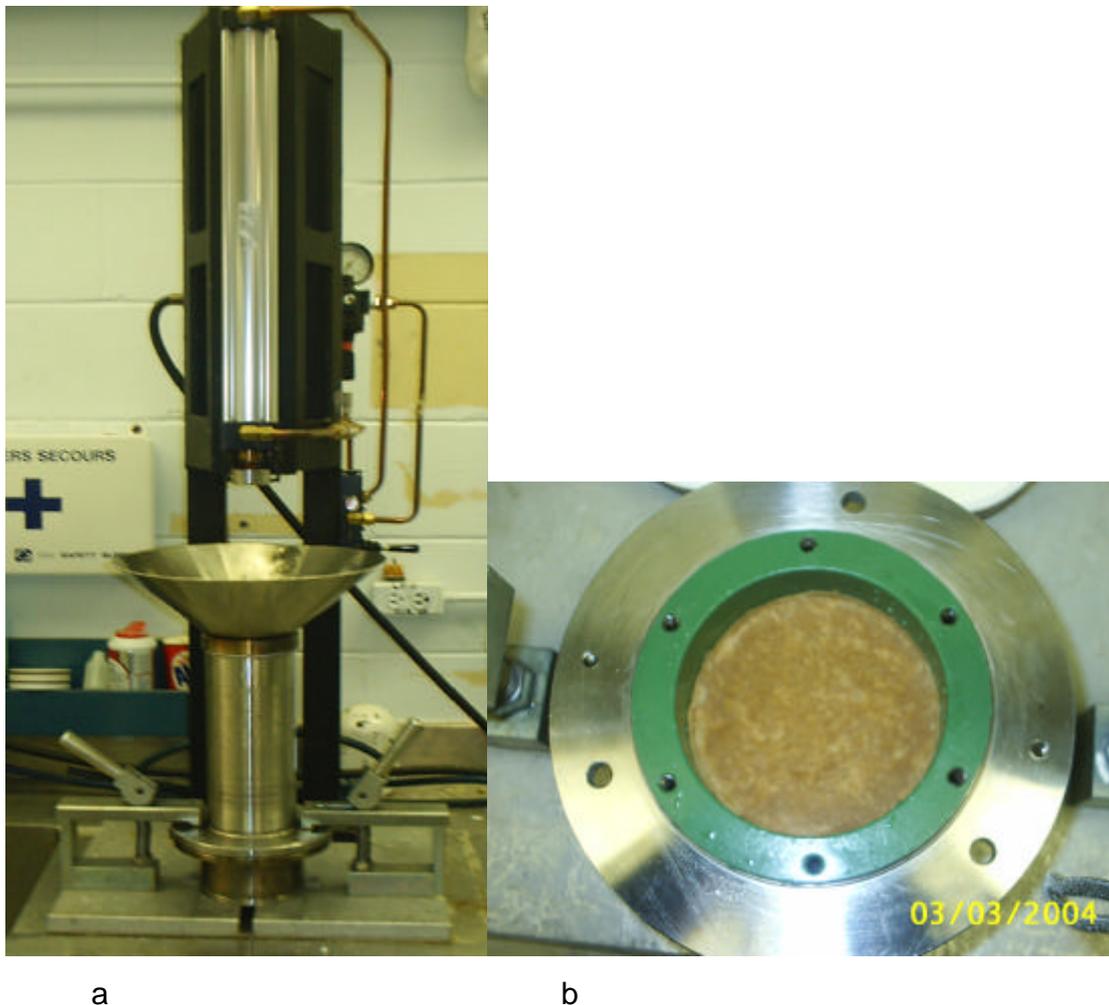


Figura 3 – Representação do preparo da amostra (a); e amostra no interior da célula reatora (b).

A célula reatora foi inserida dentro de um banho com temperatura controlada e conectada ao sistema através de pequenos tubos de teflon de 3 mm. As superfícies dos blocos de teflon possuíam fluxos determinados para uniformizar a distribuição dos reagentes químicos e filtrados de lavagem através da polpa. O banho contendo a célula estava conectado ao reservatório central para controle da temperatura (T2), que supria água quente para controle da temperatura de reação.

Todos os reagentes químicos foram conectados a uma válvula múltipla (7A) e uma bomba dosadora (P2). O volume de reagentes químicos a ser adicionado foi controlado pela medida de fluxo da bomba e pelo tempo de adição do reagente químico. Os reagentes químicos foram adicionados ao sistema de circulação em torno da célula reatora, juntamente com a quantidade de água necessárias para obter a consistência do estágio. A bomba de circulação de fluxo positivo e velocidade variável (P1) permitiu que durante os estágios com dióxido de cloro, principalmente o primeiro, houvesse uma velocidade maior para garantir sua rápida distribuição até a célula reatora sem que ele sofresse decomposição. O volume total do sistema de circulação (licor dentro da célula reatora, volume dentro dos tubos e volume dentro da célula de armazenamento) forneceu a consistência do estágio. O esquema da Figura 4 representa claramente o fluxo de circulação durante os estágios de branqueamento.

Durante as etapas de lavagem da polpa, após cada estágio de branqueamento, os filtrados foram bombeados dos frascos de armazenamento (ST1 a ST6) para a célula reatora, utilizando uma bomba (P3). A lavagem foi feita através do processo de deslocamento do licor apropriado no reator. A consistência da etapa de lavagem foi determinada pelo volume total do fluxo de circulação, como mostrado na Figura 5. Este volume incluiu o licor dentro da célula reatora, o volume dos filtrados na célula de armazenamento, o volume nos tubos e o volume total nos frascos de filtrados.

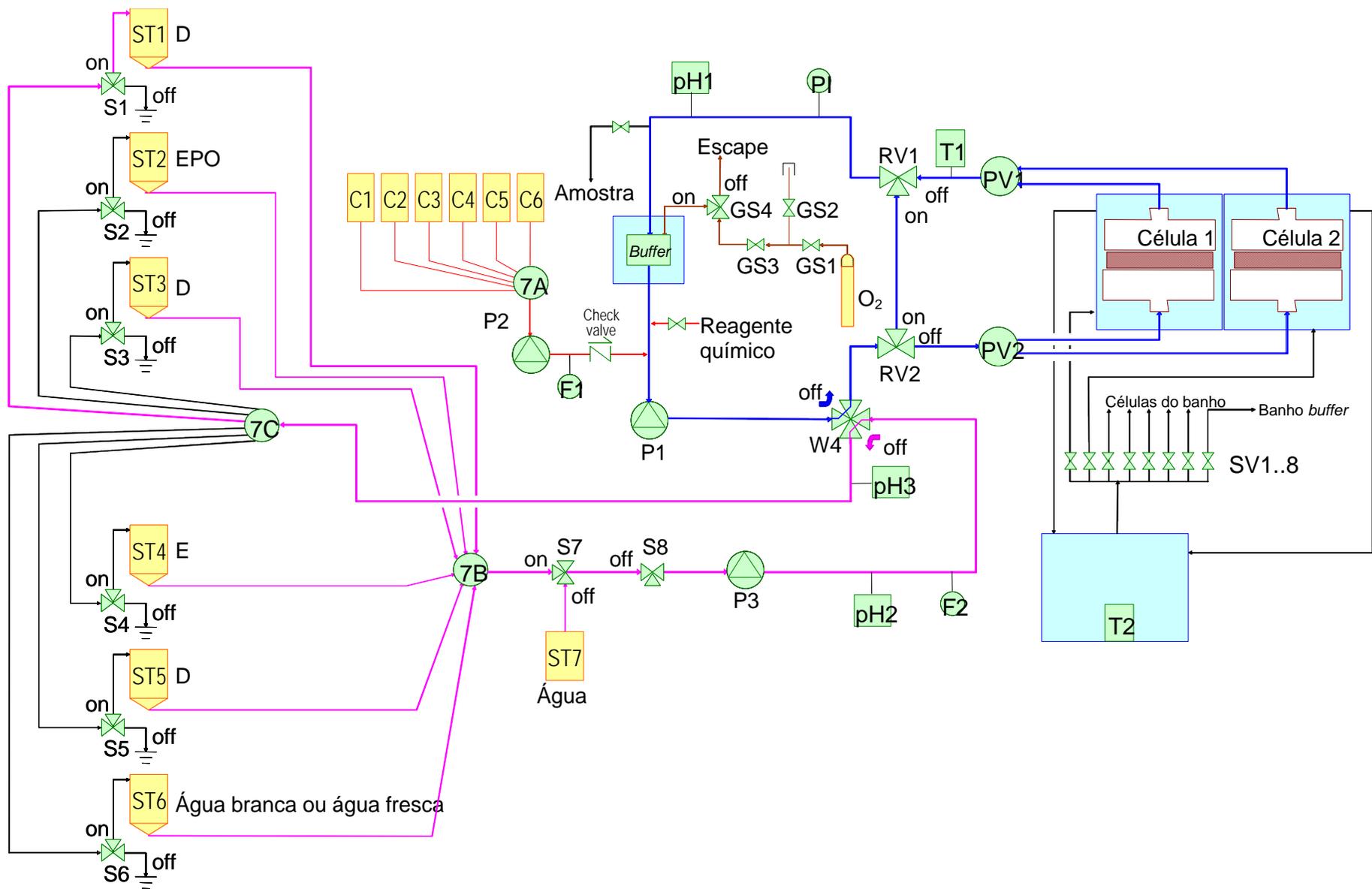


Figura 4 – Esquema do fluxo de circulação durante os estágios de branqueamento (válvula W4 na posição off).

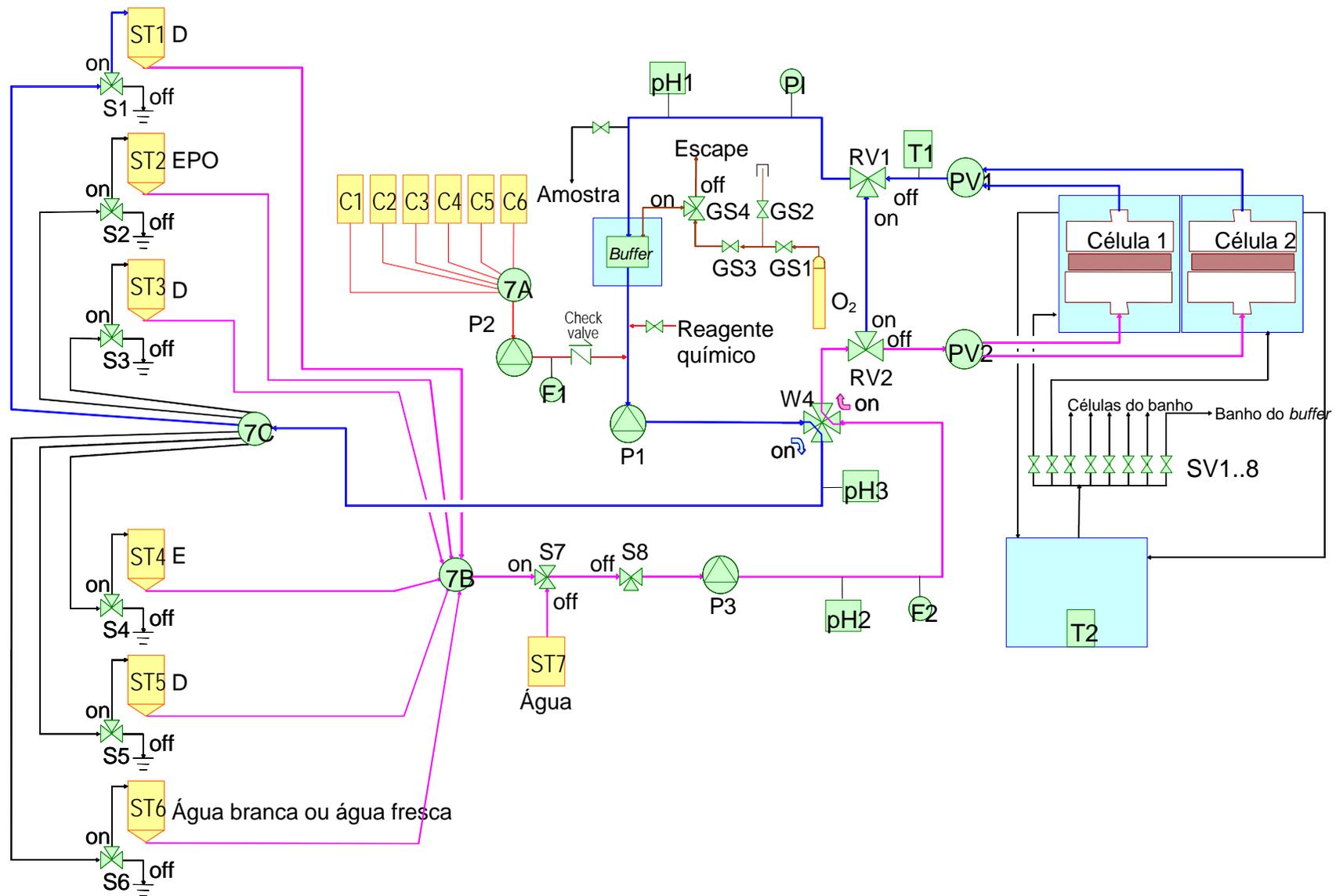


Figura 5 - Esquema do fluxo de circulação durante a lavagem após os estágios de branqueamento (válvula W4 na posição *on*).

O equipamento possuía uma interface computacional e eletrônica de todas as conexões elétricas dos vários componentes do equipamento. O *software* utilizado foi programado em linguagem de programação C, utilizando o compilador Lab/Windows CVI[®]. Dependendo da seqüência de branqueamento é necessário construir um programa específico que define todas as etapas a serem executadas, e daí o sistema funciona automaticamente. Alguns parâmetros de operação podem ser alterados, como temperatura, tempo de reação e tempo para adição dos reagentes químicos. A adição depende da carga que se deseja aplicar, sendo baseada na sua concentração e no fluxo da bomba, que deve ser calibrada antes de se iniciar o branqueamento. É possível que o equipamento seja controlado manualmente, o que permite a calibração das bombas, a limpeza do fluxo de circulação, a checagem das válvulas, etc. Todos os dados operacionais e os resultados de pH, temperatura e fluxo durante o branqueamento foram estocados e gravados em um arquivo de texto.

Para conhecer a dosagem exata de reagente aplicado e o balanço de água durante os estágios de branqueamento, os frascos com os reagentes químicos e filtrados foram pesados após cada etapa em que foram utilizados. A seqüência de branqueamento D(EPO)DED completa pôde ser executada pelo equipamento automatizado por um período de 12 horas sem nenhuma intervenção. O equipamento está preparado para operar sem interrupção por 36 horas.

O equipamento foi construído principalmente para simular estudos de branqueamento que requerem o mínimo de manuseio da polpa, como rendimento dos estágios e fechamento de circuito, garantindo o balanço de massa e de filtrados.

2.2.3 Validação do equipamento

Uma das maiores preocupações em utilizar um equipamento ainda não trabalhado era a validação da sua reprodutibilidade. Os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata e os resultados comprovam a excelente resposta do equipamento automatizado de branqueamento. Os Quadros 4 e 5 mostram os resultados, com os devidos desvios padrões. Observa-se que o desvio padrão é maior na amostra de polpa pré-O₂ que as amostras branqueadas. O desvio encontrado é devido apenas a erro de análise e não de má distribuição dos reagentes químicos na polpa dentro da célula reatora.

Quadro 4 - Comprovação da reprodutibilidade do equipamento automatizado de branqueamento através do número kappa do estágio (EPO)

Repetições	Polpa pré-O ₂	Número kappa (EPO)		
		0 kgDQO/tas	10 kgDQO/tas	15kgDQO/tas
1	21,1	5,1	4,5	5,1
2	20,6	5,4	4,8	5,1
3	21	5,1	4,5	NA
Media ± DP	20,9 ± 0,30	5,2 ± 0,20	4,6 ± 0,19	5,1 ± 0,04

NA = não analisado

Quadro 5 - Comprovação da reprodutibilidade do equipamento automatizado de branqueamento através da alvura final da polpa branqueada

Repeticoes	Polpa pre-O ₂	Alvura final da polpa		
		0 kgDQO/tas	10 kgDQO/tas	15kgDQO/tas
1	30,6	89,1	89,5	89
2	31,5	89,5	89,4	89,3
3	31,4	88,9	88,9	88,6
Media ± DP	31,2 ± 0,48	89,2 ± 0,32	89,3 ± 0,29	89 ± 0,34

2.2.4 Branqueamento utilizando a seqüência D(EPO)DED

A seqüência de branqueamento utilizada foi D(EPO)DED (Figura 6), sob as condições mostradas no Quadro 6.

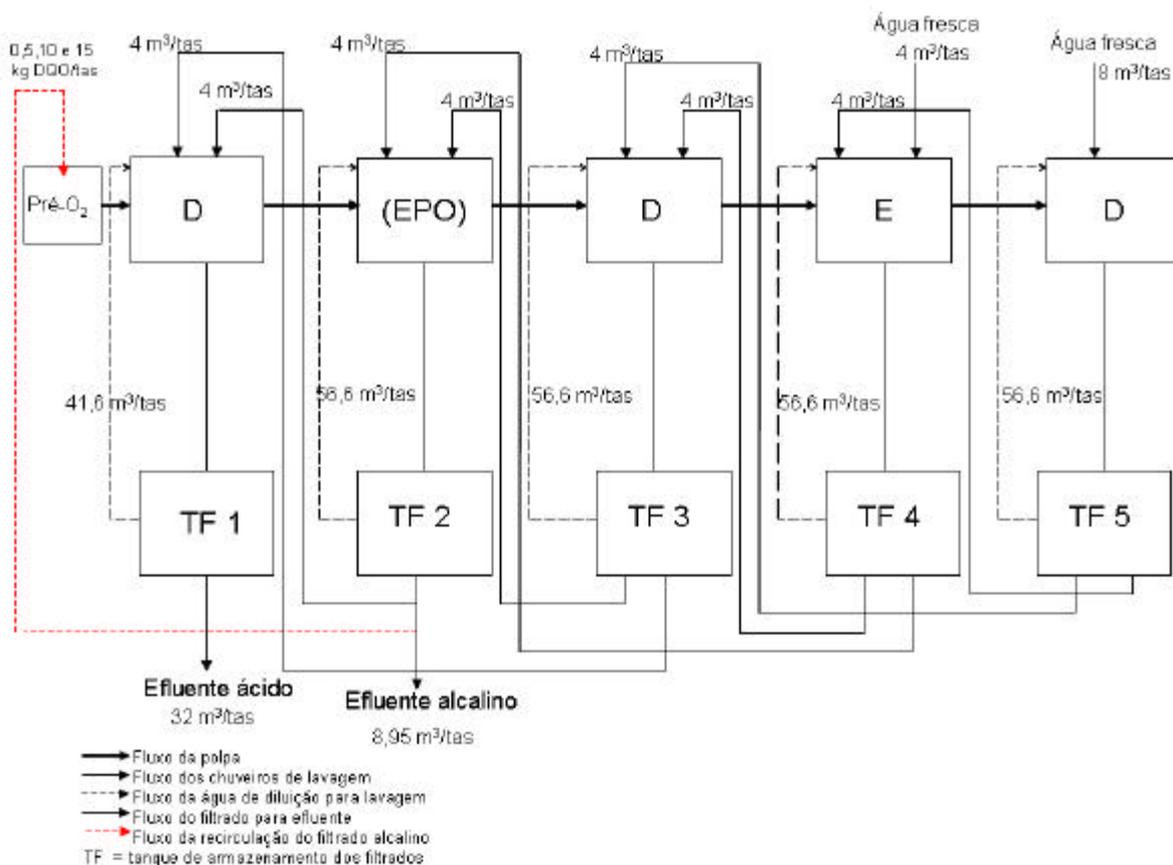


Figura 6 – Esquema do branqueamento e fluxo de lavagem da seqüência D(EPO)DED.

Quadro 6 - Condições dos estágios de branqueamento da seqüência D(EPO)DED – seqüência controle

Estágios	D	(EPO)	D	E	D
Fator kappa	0,16	-	-	-	-
ClO ₂ (kg/tas)	—	—	10	—	5
NaOH (kg/tas)	—	12,8	—	5	—
O ₂ (psi)	—	45	—	—	—
H ₂ O ₂ (kg/tas)	—	5	—	2,5	—
Tempo de retenção (min)	45	30 + 60	120	60	180
Consistência (%)	4	10	10	10	10
Temperatura (°C)	60	75	70	75	75
pH final	2,8-3,2	10,0-10,5	3,0-3,5	9,5-10,0	3,5-4,5

2.2.5 Lavagem da polpa

A lavagem da polpa foi feita de forma a se aproximar daquela dos filtros a vácuo existentes nas fábricas de celulose, ou seja, uma diluição em baixa consistência seguida de extração por deslocamento e da adição de água pelos chuveiros, para retirada dos sólidos dissolvidos da polpa. A polpa proveniente do estágio de branqueamento a 4 ou 10% de consistência foi diluída com o filtrado do próprio estágio, para atingir 1,5% de consistência. Essa diluição foi feita recirculando todo o filtrado do próprio estágio pelo sistema de circulação em volta da célula, conforme explicado anteriormente e mostrado na Figura 5. Os dois chuveiros, equivalente a 4 m³/tas cada, dos devidos filtrados, como apresentado na Figura 6, foram adicionados à polpa por deslocamento. O volume dos chuveiros na lavagem dos estágios foi encaminhado para o filtrado do próprio estágio e, no final de cada ciclo, foi feita a transferência de filtrados, para manter os níveis dos frascos de armazenagem. Foi denominado de ciclo o final de cada seqüência de branqueamento. Os ciclos foram repetidos o necessário, até que os valores de DQO dos filtrados D e (EPO) se estabilizassem. A lavagem foi feita em contracorrente com fluxo dividido (*split-flow countercurrent washing*), conforme mostra a Figura 6 (Histed, citado por DENCE e REEVE, 1996). No último estágio de lavagem foi utilizada água fresca nos chuveiros. A polpa do último estágio foi armazenada em câmara fria, para posteriores testes.

Para iniciar a seqüência, 2 L dos filtrados coletados em uma fábrica de celulose kraft ECF de fibra longa, localizada no oeste do Canadá, foram colocados em frascos de teflon e utilizados nas lavagens. Os filtrados gerados a partir de então foram armazenados nesses frascos, obedecendo ao balanço dos filtrados, conforme Quadro 7.

Quadro 7 - Transferência dos filtrados ao final de cada ciclo

Filtrados	D ₀ p/ ETE*	(EPO) p/ ETE*	D ₁ p/ D ₀	D ₂ p/ D ₁	E ₂ p/ (EPO)
Volume (m ³ /tas)	32	8,95	5,7	2,3	3,3

* Filtrados a serem encaminhados para a estação de tratamento de efluentes.

2.2.5.1 Estratégia de recirculação do filtrado alcalino da seqüência D(EPO)DED

Inicialmente, as condições de branqueamento foram ajustadas para se atingir alvura de $89,5 \pm 0,5$ %ISO, sem qualquer interferência de arraste de matéria orgânica – seqüência controle. Em seguida, iniciou-se a adição de diferentes cargas orgânicas do filtrado alcalino (EP) à polpa da pré-O₂, medidas como DQO. As cargas de DQO aplicadas foram de 5, 10 e 15 kg/tas. O esquema da adição do filtrado alcalino nas diferentes cargas é apresentado na Figura 7. Essa estratégia de recirculação do filtrado alcalino visa sua utilização como água de lavagem no último lavador da polpa após o estágio de deslignificação com O₂. A escolha da quantidade de matéria orgânica a ser recirculada foi feita de acordo com os valores normalmente encontrados nas polpas pré-O₂ de fábricas de celulose kraft, embora o arraste de matéria orgânica para o branqueamento possa variar de acordo com o filtrado que se utiliza para lavagem da polpa pré-O₂, o tipo e a eficiência dos lavadores existentes.

Não foi realizada a lavagem da polpa pré-O₂ com o filtrado EOP, apenas foi adicionado diferentes carga deste filtrado à polpa, conforme descrito anteriormente. Logo, não tem como estimar quanto de recirculação do filtrado alcalino representa a adição da carga aplicada. A carga aplicada significa apenas a fração da matéria orgânica que ficaria na polpa após sua lavagem com certo volume do filtrado alcalino.

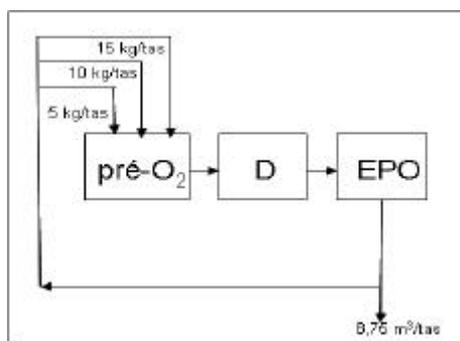


Figura 7 – Esquema representativo da simulação na adição das cargas de *carryover* aplicadas.

Para simulação do *carryover* do filtrado alcalino, o filtrado foi adicionado à polpa, mantendo em circulação por um tempo necessário para que este ficasse saturado na polpa antes do primeiro estágio de branqueamento.

Foram feitas medidas do número kappa e da alvura da polpa após o estágio (EPO) e da alvura ao final de cada ciclo da seqüência de branqueamento. Vários ciclos de branqueamento foram produzidos até que se atingisse o equilíbrio. Para garantir que o sistema se encontrava em equilíbrio, foi determinada a DQO dos filtrados D e (EPO).

Foi avaliado o desempenho das seqüências controle e daquelas em que ocorreu recirculação do filtrado alcalino (EPO). Além disso, a fim de avaliar as conseqüências advindas dessa recirculação, as polpas e os filtrados foram recolhidos para análises mais detalhadas. Para isso, após atingido o equilíbrio a partir da DQO, continuou-se o branqueamento para obter quantidade de polpa e filtrados suficientes para análises, já que havia limitação da quantidade de polpa na célula reatora.

Amostras de polpa foram coletadas para análise de alvura e viscosidade. As propriedades físico-mecânicas da polpa também foram avaliadas, como: índice de tração, índice de rasgo, TEA, drenabilidade (*freeness*), e refinabilidade. As metodologias usadas na análise desses parâmetros estão descritas no Quadro 8.

As análises químicas realizadas nos filtrados foram: pH, demanda catiônica, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (TOC), carbono total (TC), alógenos orgânico adsorvível (AOX), sólidos dissolvidos e totais, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cor, oxalato total e solúvel, cloreto, clorato, sulfato, carbonato, acetato, formato, carboidratos e extrativos em diclorometano (DCM), conforme Quadro 9.

2.2.6 Procedimentos analíticos

Os métodos de análises utilizados foram os padrões PAPTAC, TAPPI, SCAN e Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater, conforme descrito nos Quadros 8 e 9.

Quadro 8 - Métodos analíticos dos parâmetros analisados na polpa

Análises	Referência
Consistência	TAPPI – 240
Confecção de folhas	TAPPI – 218
Número kappa	TAPPI – 236
Alvura	ISO – 2469
Viscosidade	TAPPI 230 om 94
Ácidos hexenurônicos	Item 2.2.3.1
Conteúdo de metais	TAPPI – 266
Índice de tração	TAPPI – 494
Índice de rasgo	TAPPI – 414
Refinabilidade	TAPPI – 248
Drenabilidade (<i>Freeness</i>)	TAPPI - 227 om 94

Quadro 9 - Métodos analíticos dos parâmetros analisados nos filtrados

Análises	Métodos
DQO	Standard Methods – 5220C
DBO ₅	Standard Methods - 5220 C
Carbono orgânico total (TOC) e carbono total (TC)	Standard Methods – 5310 A
Cor	Standard Methods – 2120 C
Metais	Standard Methods – 3111A
Sólidos dissolvidos	Standard Methods – 2540 D
AOX	SCAN – W 9:89
Cloreto, clorato, sulfato, carbonato, formato e acetato	TAPPI 669
Oxalato solúvel e total	Interno Paprican (Cromatografia iônica) a ser publicado
Carboidrato	TAPPI 249
Extrativos em DCM	PAPTAC G13-G20

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da recirculação do filtrado alcalino no desempenho do branqueamento

3.1.1 Ciclos necessários para estabilizar os filtrados D e (EPO)

As condições de branqueamento foram ajustadas para que se obtivesse a mesma alvura final de $89,5 \pm 0,5$ %ISO e foram repetidos quantos ciclos fossem necessários para que se chegasse à estabilidade do sistema, a qual foi medida através da DQO dos filtrados D e (EPO).

A fim de auxiliar a previsão do número de ciclos necessários para que o sistema alcançasse equilíbrio, utilizou-se o programa de simulação CADSIM Plus. O modelo utilizado para a simulação, baseou-se em dados de experimentos anteriores (CHEN et al., 1998) e mostrou que um mínimo de três ciclos seria necessário para atingir DQO constante dos filtrados (Figura 8). Cada ciclo de branqueamento da polpa é executado em 12 horas, a simulação apresentada na Figura 8 indica que após 2500 minutos, o sistema encontra-se em equilíbrio, ou seja 3,5 ciclos. Foi realizado um teste de média através do teste de Tukey, a 5% de significância e verificou-se a mesma tendência da simulação para o filtrado D; os sistemas apresentaram-se em equilíbrio por volta do 2º e 4º ciclos. Para o filtrado (EPO), a análise estatística mostrou que não houve diferença da DQO durante os ciclos para a seqüência controle e com 5kg/tas, porém para as seqüências com 10 e 15 kg/tas, a estabilidade ocorreu no 4º e 5º ciclos respectivamente. Os resultados dos testes estão apresentados no Quadro 1 do apêndice A.

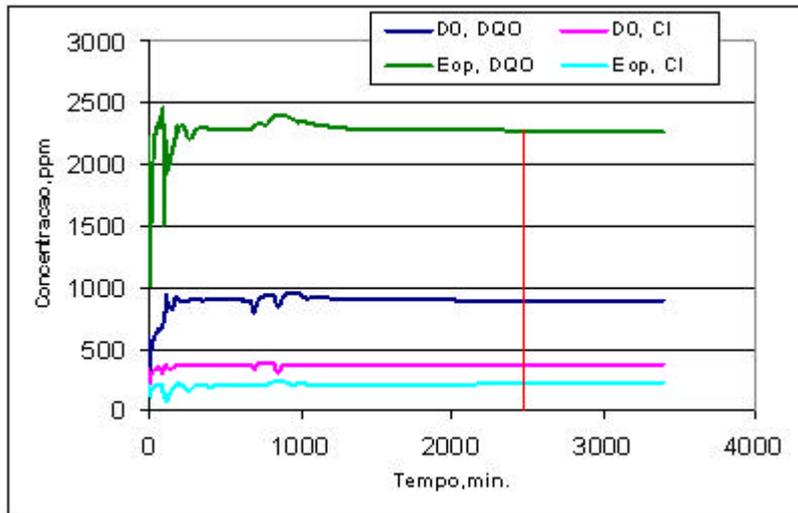
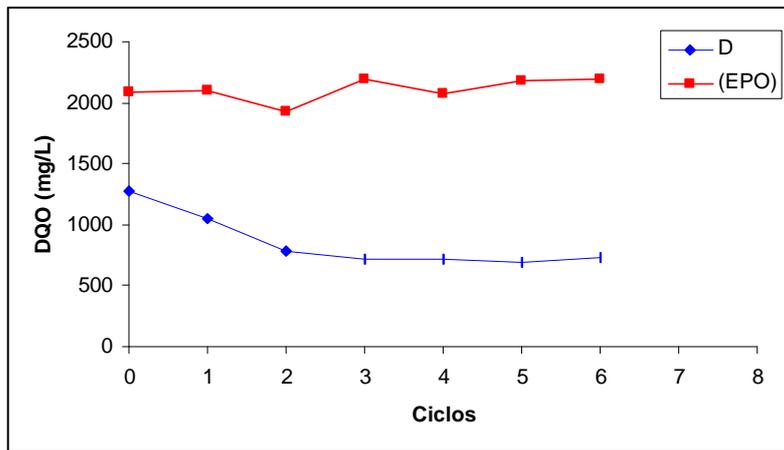
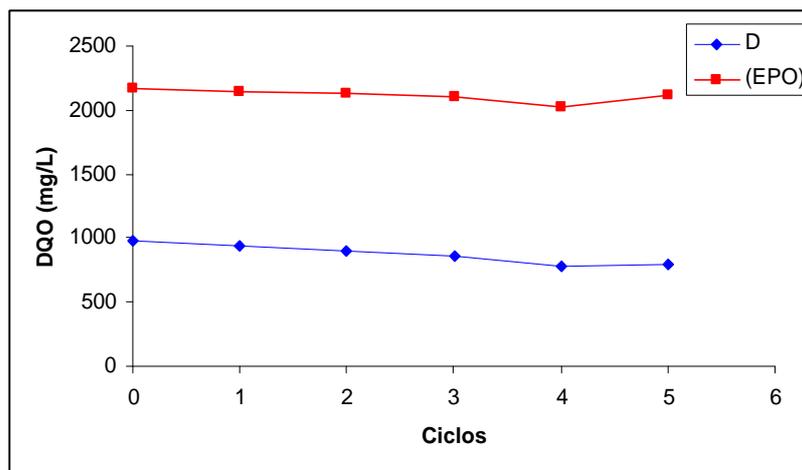


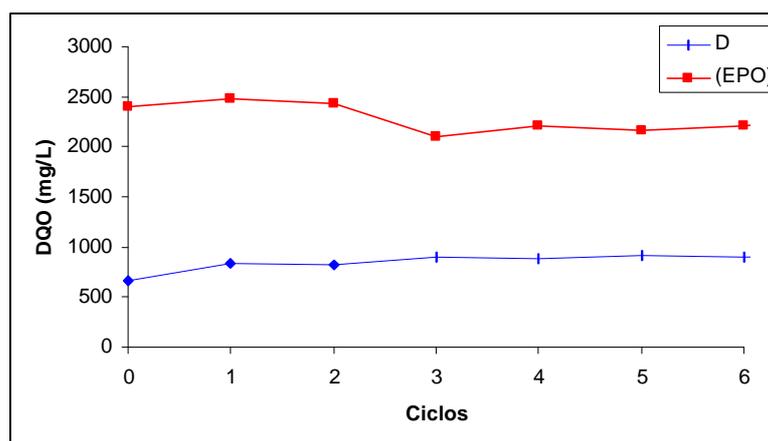
Figura 8 - Simulação dos valores de DQO e cloreto (mg/L) dos filtrados durante adição de 10 kg DQO/tas de filtrado (EOP) como *carryover* (Chen et al., 1998).



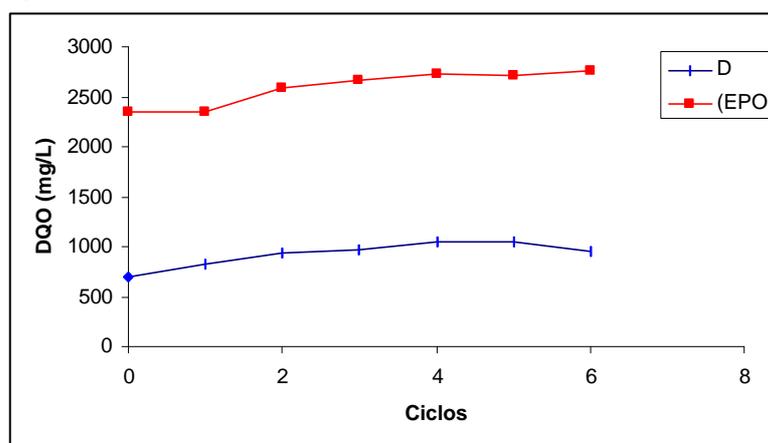
a



b



C



d

Figura 9 - Comportamento da DQO dos filtrados dos estágios D e (EPO), nos vários ciclos de branqueamento durante o controle (a); durante adição de 5 kg de *carryover* (b); durante adição de 10 kg de *carryover* (c); e durante a adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* (d).

3.2.2 Consumo de permanganato de potássio da polpa pré-O₂ na presença de *carryover* do filtrado (EPO)

O permanganato de potássio é o oxidante utilizado para determinação do número kappa da polpa, conforme norma TAPPI - 236. O número kappa da polpa é medido após a lavagem da polpa, logo a presença de *carryover* não influencia a medida do número kappa. No entanto, o *carryover* pode ser medido pelo consumo de permanganato de potássio, como um teste modificado do número kappa convencional (Dence e Reeve, 1981, citados por DENCE e REEVE, 1996). Além da medida do número kappa da polpa pré-O₂ conforme a norma, foi também medido o consumo de permanganato de potássio da polpa na presença de 5, 10 e 15 kg/tas de DQO, provenientes do estágio (EPO). Para

isso, parte da água utilizada para desintegrar a polpa, no teste, foi substituída pelo volume de filtrado (EPO) correspondente às cargas testadas.

O consumo de permanganato de potássio aumentou com a adição do filtrado alcalino; isso significa que os compostos presentes neste filtrado também são oxidados por esse oxidante, podendo, conseqüentemente, consumir os reagentes químicos utilizados nos estágios de oxidação do branqueamento, como o dióxido de cloro e o ozônio. A Figura 10 mostra que o aumento do consumo de permanganato de potássio na presença de *carryover* do filtrado (EPO) ocorreu de forma linear, e a presença de 15 kg DQO/tas aumentou o número kappa da polpa pré-O₂ em 17%. A presença de 1 kgDQO/tas do filtrado (EPO) aumenta 0,3 unidade do número kappa da polpa pré-O₂, calculado a partir da equação mostrada na Figura 11.

Alastalo et al. (2000) mostraram que a adição de 1 kgDQO/tas de *carryover* de licor preto à polpa pré-O₂ aumenta o número kappa em 0,35 unidade e o aumento consome 2,5 a 4 kg Cl at./tas de dióxido de cloro. Apesar de esses autores terem utilizado um filtrado com maior quantidade de matéria orgânica, o aumento no consumo do permanganato de potássio foi bem próximo ao observado neste estudo. O mesmo comportamento foi encontrado para o estudo da polpa de fibra curta, porém em menor proporção (Capítulo 2). Isso sugere que os compostos presentes no filtrado alcalino da seqüência de fibra longa consomem mais permanganato de potássio que os de fibra curta.

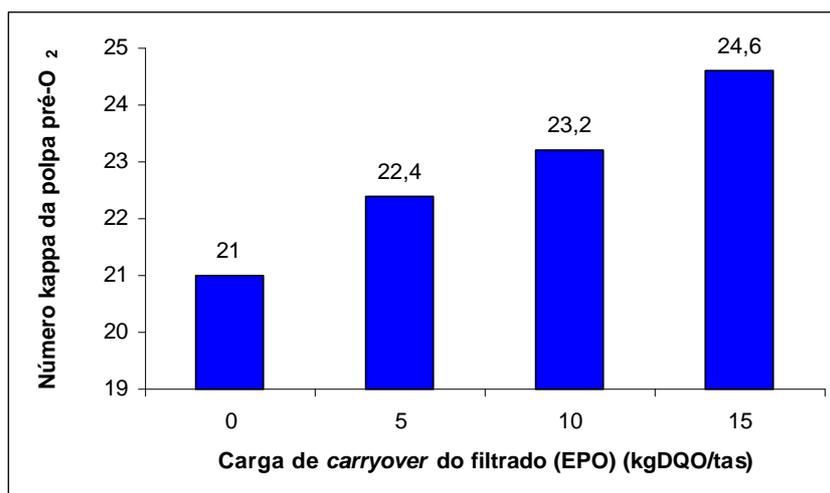


Figura 10 - Aumento do número kappa da polpa pré-O₂ quando submetida à presença de *carryover* do estágio (EPO).

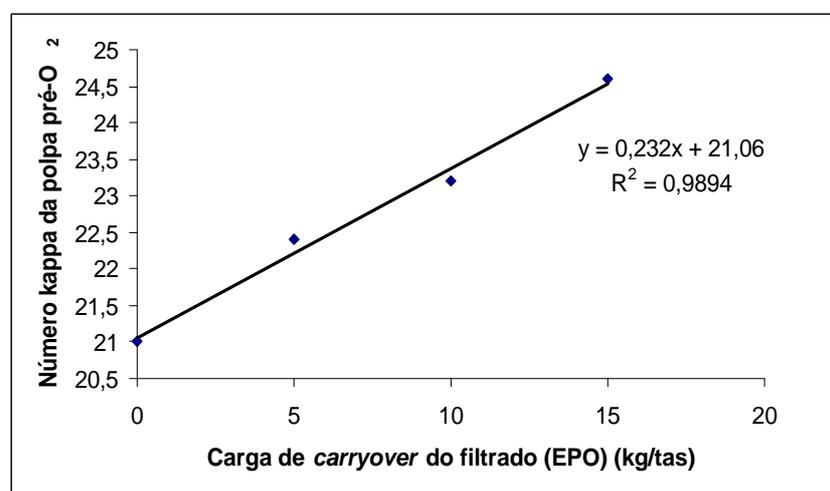


Figura 11 - Relação entre o número kappa da polpa pré-O₂ e a carga de *carryover* aplicada.

3.2.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino (*carryover*) no consumo de reagentes químicos

Inicialmente, aplicou-se o mesmo fator kappa (0,164) para o controle e para as simulações com *carryover*, sem nenhum ajuste de reagentes químicos, obtendo-se os resultados mostrados no Quadro 10.

Quadro 10 - Resultados do branqueamento com a seqüência D(EPO)DED, utilizando-se dosagens fixas de reagentes químicos

Seqüências	pH final (D)	Consumo de ClO₂ (%) (D)	Número kappa (EPO)	Alvura (EPO)	Alvura Final
Controle	2,84a	100	5,21a	61,57a	89,43a
5 kgDQO/tas	3,25b	100	5,32b	61,36b	89,35b
10 kgDQO/tas	3,98c	99	5,67c	60,23c	88,31c
15 kgDQO/tas	4,5d	95	6,77d	56,5d	88,03c

Foi realizado uma análise estatística, através do teste de Tukey, a 5 % de significância. Os resultados mostram que os valores de pH final, número kappa da polpa (EPO), alvura da polpa (EPO) foram diferentes estatisticamente. A análise estatística mostra também que a alvura final obtida para a seqüência controle e com 5 kgDQO/tas foram diferentes, porém para as seqüências com 10 e 15 kgDQO/tas, a alvura foi mesma.

O efeito no número kappa após o estágio (EPO) foi bem mais evidente do que na alvura quando houve a recirculação do filtrado alcalino e, até mesmo, após o estágio D final. Essa observação indica que existem compostos que são medidos, ou seja, oxidados, com o permanganato de potássio na medida do número kappa, que não favorecem o aumento da alvura da polpa. Além disso, a queda de alvura medida após (EPO) (Quadro 10) foi maior que aquela medida ao final do branqueamento, indicando que os estágios subseqüentes ao estágio (EPO) corrigiram parcialmente o impacto negativo do material arrastado. O número kappa aumentou 2, 8,8 e 30% quando se recirculou 5, 10 e 15 kg/tas de *carryover*, respectivamente, para um mesmo fator kappa aplicado no estágio D.

O pH do estágio D deve ser ajustado, principalmente quando se adiciona 15 kg/tas do filtrado alcalino à polpa pré-O₂. Este filtrado promove aumento de pH, afetando o desempenho do estágio, o que pode ser comprovado pelo aumento do consumo de dióxido de cloro. Acima de pH 4,0 há formação de clorito (ClO₂⁻), reduzindo a taxa de designificação do dióxido de cloro. A perda mínima de reagentes químicos no estágio D ocorre em pH entre 3,0 e 4,0. Em pH abaixo de 2,0 ocorre a formação de clorato (ClO₃⁻), o que também é danoso para o estágio de dioxidação (DENCE e REEVE, 1996).

Durante a busca das condições ideais para as simulações do branqueamento com adição de *carryover*, para que se atingisse a mesma alvura final correspondente ao controle, o fator kappa teve de ser alterado, bem como as cargas de H_2SO_4 e NaOH para ajuste de pH dos estágios. O consumo de ClO_2 devido a reciclagem do filtrado alcalino (EPO) foi proporcional à DQO desse filtrado como mostrado na Figura 12. Conclui-se que a reciclagem de 1 kg DQO/tas do filtrado alcalino (EPO) para a polpa pré- O_2 resulta em aumento de 0,08 kg/tas de ClO_2 . No Quadro 11 é mostrada a média dos resultados obtidos a partir das seqüências já estabilizadas.

De acordo com Paleologou e Berry (2001), a recirculação de 10 kg/tas do filtrado alcalino para lavagem da polpa pré- O_2 consome 9% a mais de ClO_2 no branqueamento da polpa. A estimativa foi feita através da medição do número kappa da polpa após o estágio E (PALEOLOGOU e BERRY, 2001). Como já discutido anteriormente, apenas a medida através do número kappa do primeiro estágio de extração não é suficiente para determinar a branqueabilidade da polpa. Neste estudo, o consumo de ClO_2 aumentou em 3,5% quando foram reciclados 10 kg/tas do filtrado alcalino.

Segundo Scheinkmann et al. (2005), a DQO proveniente do próprio estágio de pré- O_2 consome 0,3 kg ClO_2 /t. Outro trabalho também mostra consumo de 0,4 kg ClO_2 /tas para cada unidade de DQO proveniente da polpa pré- O_2 no branqueamento da polpa ECF (COLODETTE, 2005). Entretanto, esses valores foram encontrados para um arraste do filtrado da pré- O_2 e não do filtrado alcalino do branqueamento, em que os compostos se apresentam mais oxidados.

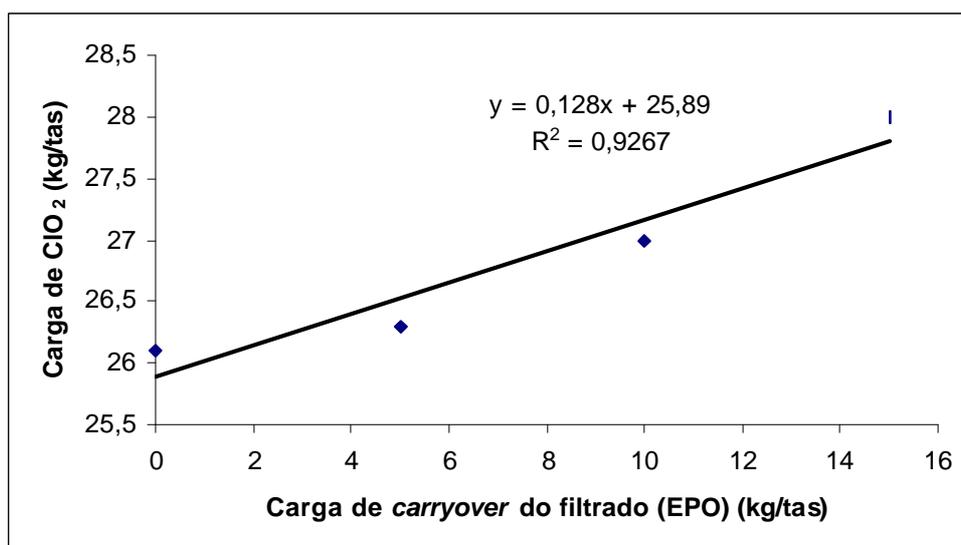


Figura 12 - Relação entre a adição de *carryover* do filtrado (EPO) no branqueamento e o aumento no consumo de ClO₂.

Quadro 11 - Média dos resultados obtidos no branqueamento D(EPO)DED, variando-se as dosagens de reagentes químicos para se atingir alvura de 89,5±0,5 %ISO

Seqüências	Consumo total de ClO ₂ (kg/tas)	Número kappa (EPO)	Alvura Final
Controle	26,1	5,14	89,57
5 kgDQO/tas	26,3	5,25	89,36
10 kgDQO/tas	27	4,6	89,3
15 kgDQO/tas	28	5,1	89,0

Na Figura 13 são mostrados os consumos de H₂SO₄ e NaOH utilizados nas seqüências de branqueamento. A necessidade da adição de H₂SO₄ para atingir o mesmo pH do controle no primeiro estágio de dioxidação foi de 3,4 e 4,2 kg/tas quando foram recirculados 10 e 15 kg/tas do filtrado alcalino para o branqueamento.

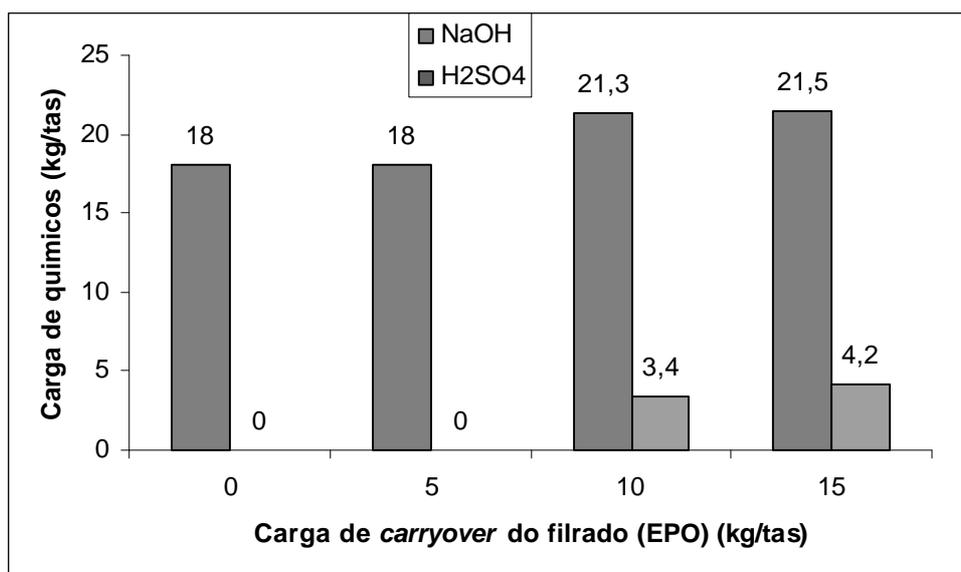


Figura 13 - Consumo de H₂SO₄ e NaOH (kg/tas) para as seqüências simuladas.

Não houve aumento no consumo de NaOH quando foram aplicados 5 kg/tas de *carryover*, porém o aumento foi de 18 e 19% quando foram recirculados 10 e 15 kg/tas de filtrado alcalino. O incremento de NaOH é dependente do aumento no consumo de ClO₂; logo, esse era esperado. Com o aumento do consumo de ClO₂, há formação de ácidos orgânicos que consomem o NaOH nos estágios subseqüentes.

3.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino na qualidade da celulose final

Algumas propriedades físico-mecânicas, de interesse para o setor papelero, das polpas advindas do branqueamento controle e com adição de 10 kgDQO/tas do filtrado alcalino foram avaliadas em cinco corpos de prova. Foram consideradas algumas propriedades importantes para o mercado de fibra longa, ou seja, papéis para embalagens e *tissue*.

A Figura 14 mostra que a seqüência controle apresentou índice de tração maior em 23% que a seqüência com 10 kgDQO/tas de *carryover* para a polpa sem refino. O aumento do consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento para a seqüência com *carryover* pode ter causado maior

degradação das fibras. Entretanto, o índice de rasgo foi maior em 16% para a seqüência com 10 kg/tas de *carryover*. Isto indica que as alterações ocorridas durante o branqueamento com a adição de *carryover* pode não ter afetado as características intrínsecas das fibras e sim outras interações que afetam a resistência à tração. Pode ter acontecido um enrijecimento ao colapso da fibra, o que favorece a resistência ao rasgo, porém diminuiu a superfície de contato, dificultando as ligações interfibras e reduzindo a resistência a tração.

Além disso, a viscosidade da polpa branqueada para a seqüência controle e com 10 kgDQO/tas do filtrado alcalino foi a mesma. Segundo Paleologou (2001), o arraste de matéria orgânica dos filtrados O₂, D e E não tem nenhum impacto significativo na viscosidade da polpa, medida após o estágio de extração.

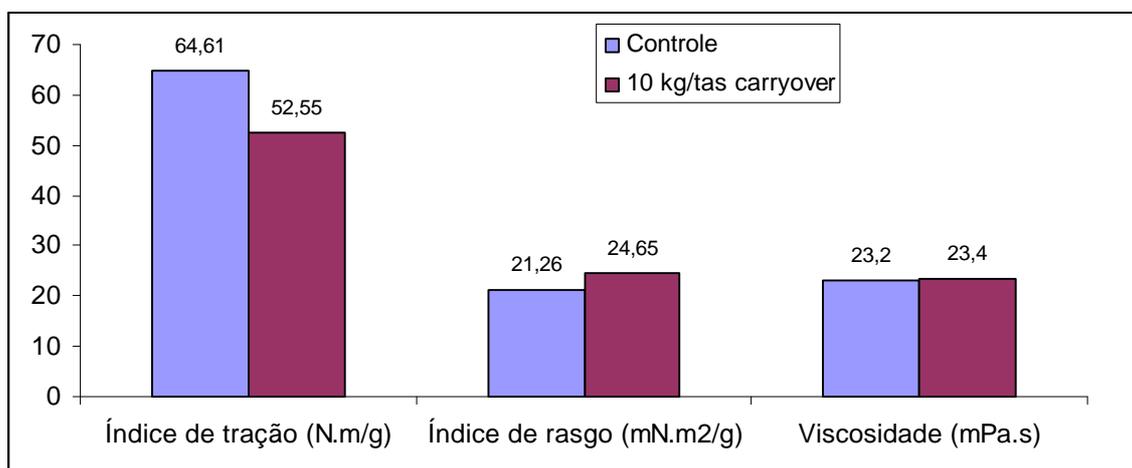


Figura 14 – Índice de tração em função dos níveis de refino das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover* (sem refino).

Foi feita uma análise estatística de identidade de modelos a partir dos modelos de regressão que mostram o comportamento do índice de tração com o refino da polpa branqueada controle e com 10 kg/tas de *carryover*. O teste de identidade de modelos testa se os modelos de regressão gerados pelo excel para as duas polpas pode ser ajustado por apenas um modelo. A análise de ANOVA está apresentada no Quadro 2 do apêndice e pode-se concluir que o comportamento é o mesmo para as duas polpas a 5 % de significância (Figura 15).

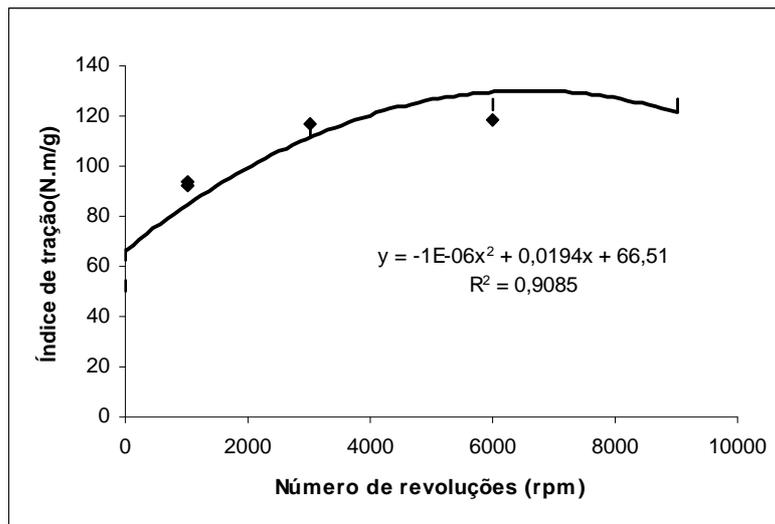


Figura 15 – Comportamento do índice de tração em função dos níveis de refino das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*.

A drenabilidade diminui com o refino e também com o aumento do índice de tração, devido ao maior entrelaçamento das fibras, o que pode ser observado na Figura 16. Foi feita uma análise estatística de identidade de modelos para os dois modelos que explicam o comportamento da drenabilidade em função do índice de tração da polpa branqueada controle e com 10 kg/tas de *carryover*. O teste mostra que os dois modelos podem ser explicados por um único modelo (análise de ANOVA - Quadro 3 do apêndice), ou seja, o comportamento é o mesmo para as duas polpas a 5 % de significância.

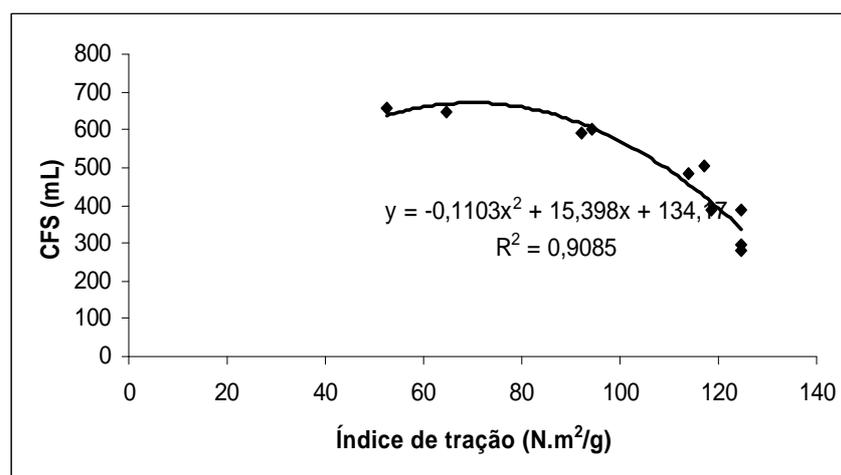


Figura 16 – Drenabilidade (*freeness*) em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*.

A resistência ao rasgo fica comprometida com o refino, devido às ações que afetam a integridade física e morfologia das fibras, principalmente em fibras longas. Ao contrário do que acontece com fibras curtas, que têm no refino uma possibilidade de aumentar as ligações interfibrilares e, assim, adquirir maior resistência. Foi feita uma análise estatística de identidade de modelos para os dois modelos que explicam o comportamento do índice de rasgo em função do índice de tração da polpa branqueada controle e com 10 kg/tas de *carryover*. O teste mostra que os dois modelos podem ser explicados por um único modelo (análise de ANOVA - Quadro 4 do apêndice), ou seja, o comportamento é o mesmo para as duas polpas a 5 % de significância (Figura 17).

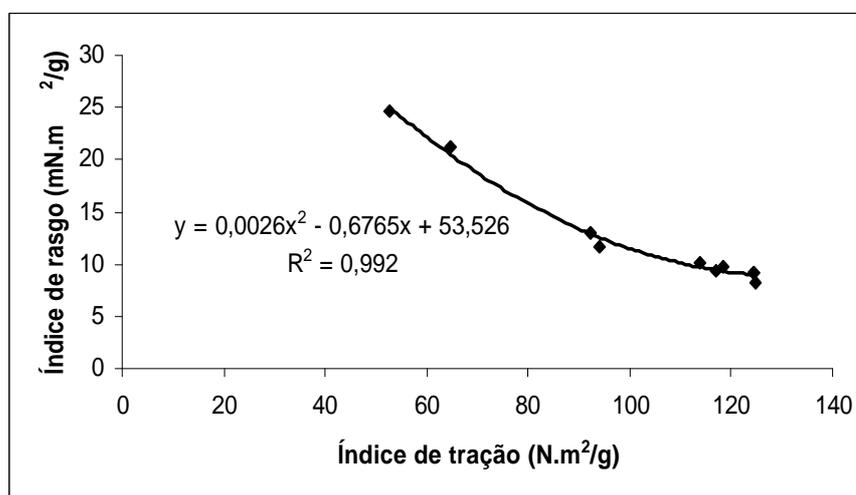


Figura 17 – Índice de rasgo em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*.

A energia de deformação expressa o trabalho realizado por uma amostra de polpa quando submetida a esforços de tração, até a sua ruptura total. Indica a habilidade em absorver energia sob condições de aplicações crescentes de carga. A Figura 18 mostra o comportamento da absorção de energia de deformação (TEA) em função do índice de tração das folhas das polpas estudadas. Foi feita uma análise estatística de identidade de modelos para os dois modelos que explicam o comportamento da TEA em função do índice de tração da polpa branqueada controle e com 10 kg/tas de *carryover*. O teste mostra que os dois modelos podem ser explicados por um único modelo

(análise de ANOVA - Quadro 5 do apêndice), ou seja, o comportamento é o mesmo para as duas polpas a 5 % de significância.

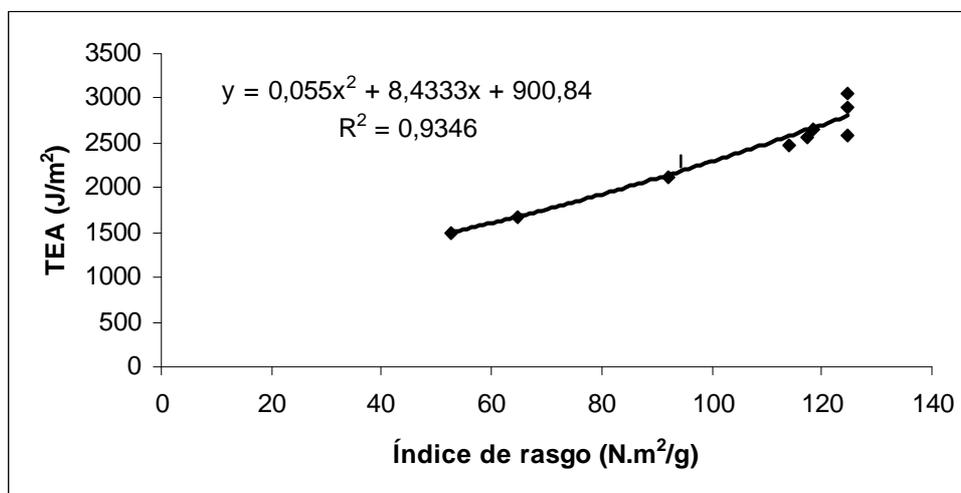


Figura 18 – Índice de tração em função do TEA das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

A energia de deformação é muito dependente das características de formação e do potencial de conformabilidade das fibras na folha do papel, o que torna as características morfológicas das fibras de grande importância para o desenvolvimento desta propriedade, principalmente comprimento de fibra, espessura da parede e diâmetro de lume.

Fibras longas são mais flexíveis, o que também aumenta o potencial de conformabilidade na formação do papel. Fibras com parede mais espessas, com a ação do refino, podem sofrer maior efeito de desfibrilamento, aumentando o potencial de ligações interfibras, o que pode favorecer a absorção de energia quando da aplicação de uma força de tração.

3.4 Acúmulo dos compostos inorgânicos no sistema

O conhecimento do comportamento dos compostos inorgânicos em sistema de circuito fechado é essencial, pois eles se acumulam no sistema e alteram o desempenho da operação. A principal preocupação em termos de incrustações nos filtrados de estágios ácidos no branqueamento é a precipitação de oxalato de cálcio, em que o cálcio proveniente da lavagem da polpa marrom é dissolvido e pode reagir com o oxalato (WADSBORN et al, 2005). No entanto, a solubilidade do oxalato e cálcio aumenta com o aumento

da temperatura, força iônica e conteúdo de substâncias dissolvidas (ULMGREN, 2001). Na Figura 19 é mostrado que a concentração de cálcio no filtrado D aumentou em 28%, após a recirculação de 15 kg/tas do filtrado (EPO) para a polpa pré-O₂, embora a concentração de oxalato total não tenha se alterado como é apresentado na Figura 20. É interessante observar que a sua fração solúvel aumentou de 33 para 68%, o que pode ser explicado pelo aumento de matéria orgânica no filtrado após a adição do *carryover* (Figura 26).

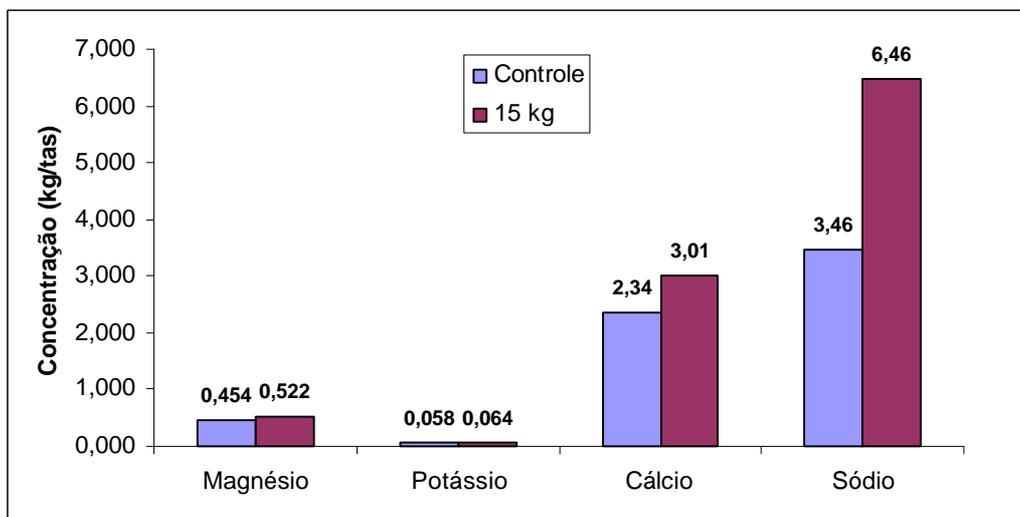


Figura 19 - Concentração de magnésio, potássio, cálcio e sódio nos filtrados do estágio D gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/tas.

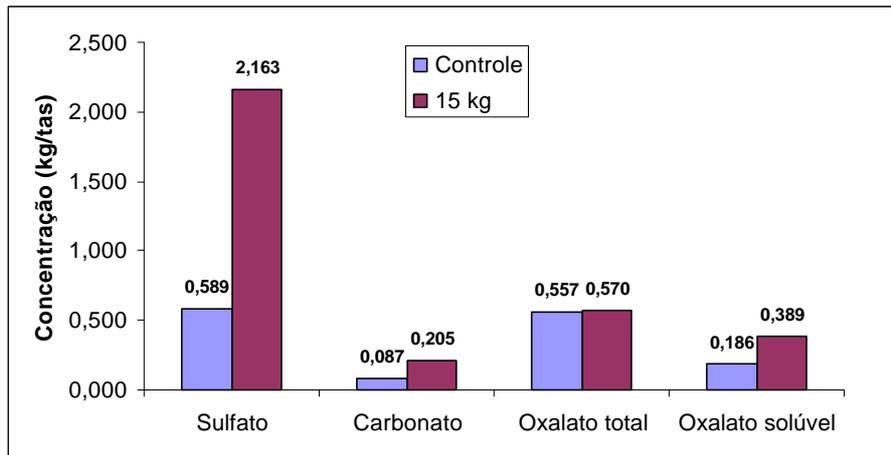


Figura 20 - Concentração de carbonato, oxalato total e solúvel e sulfato nos filtrados do estágio D gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/ton.

A concentração dos ânions carbonato, sulfato, clorato e cloreto analisados no filtrado D aumentou com a adição do filtrado alcalino à polpa pré-O₂ em 134, 267, 5,7 e 15%, respectivamente (Figuras 20 e 21). O aumento na concentração de cloreto pode favorecer a formação dos organoclorados (AOX) nos filtrados, o que é prejudicial à tratabilidade do efluente e biota aquática, quando lançados nos corpos d'água.

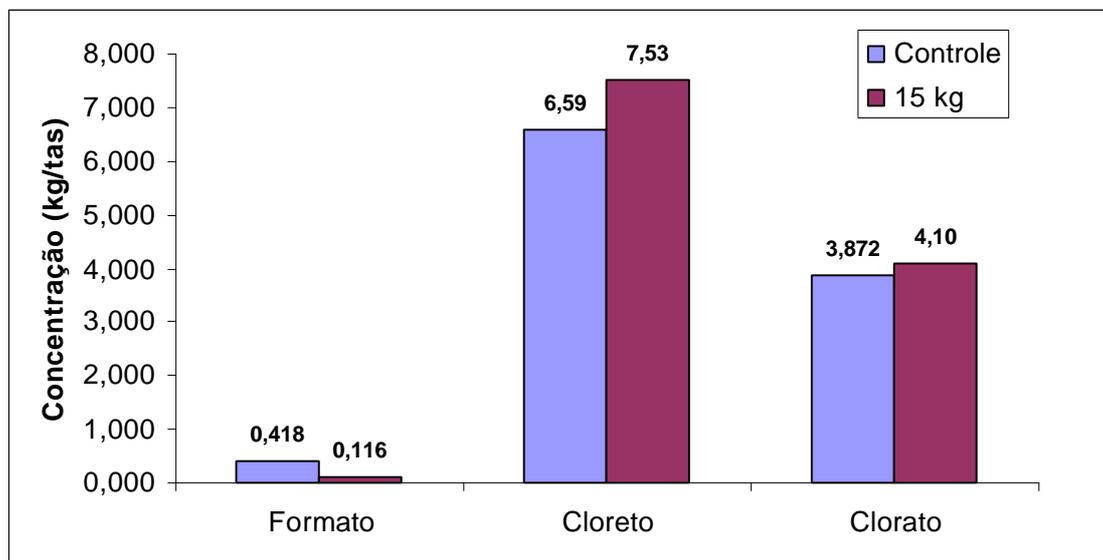


Figura 21 - Concentração de formato, acetato, clorato e cloreto nos filtrados do estágio D gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/ton.

Houve queda na concentração de formato e o acetato não foi detectado, o que não significa dizer que os ácidos carboxílicos presentes nos filtrados reduzem com o fechamento parcial do filtrado alcalino.

O conteúdo de cálcio e magnésio reduziu no filtrado (EPO) (Figura 22). Já o conteúdo de sódio aumentou 21% no filtrado (EPO) em razão do incremento no consumo de NaOH em 19% no estágio de extração (Figura 23).

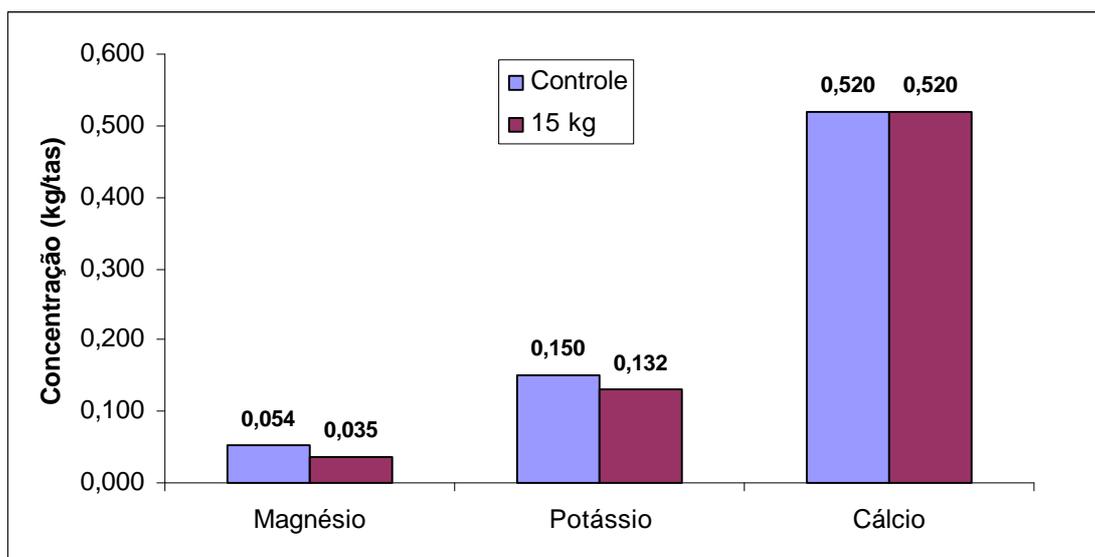


Figura 22 - Concentração de magnésio, potássio e cálcio nos filtrados do estágio (EPO) gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/tas.

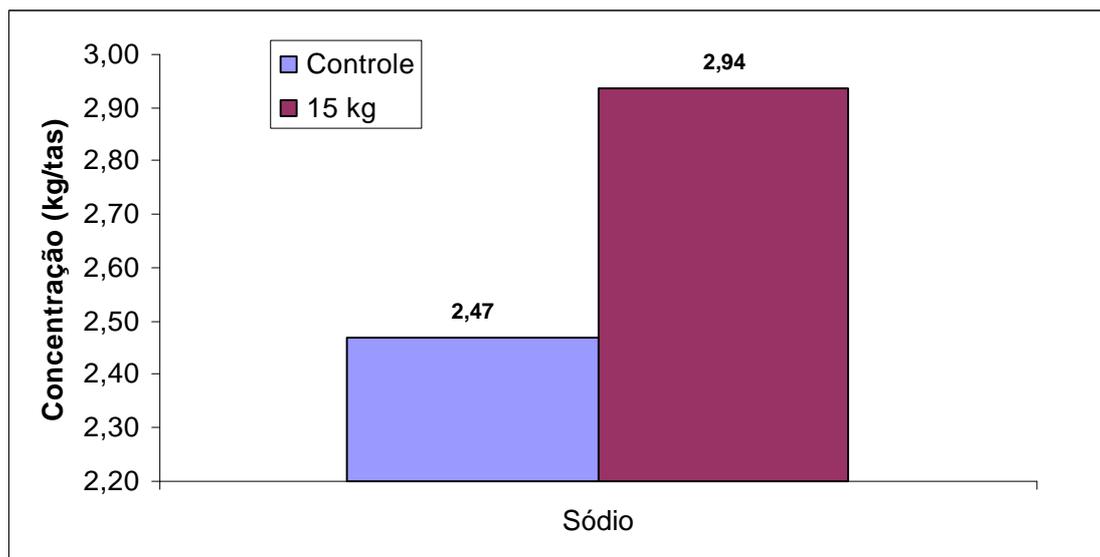


Figura 23 - Teores de sódio e demanda catiônica nos filtrados do estágio (EPO) gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/tas.

O tipo de incrustação que causa mais problemas nos estágios de branqueamento é o carbonato de cálcio. Entretanto, com o fechamento parcial de circuito do filtrado alcalino, as concentrações de cálcio e carbonato não se alteraram no filtrado (EPO).

Como a proposta neste estudo visa a reutilização do filtrado alcalino para a lavagem da polpa pré-O₂, é de suma importância o conhecimento do conteúdo de potássio e cloreto neste filtrado. Apesar da concentração de potássio ter reduzido no filtrado (EPO), houve um incremento de cloreto de 2% quando 15 kg/tas de *carryover* foi adicionado ao branqueamento. Apesar desse estudo não ter sido abrangente a ponto de saber exatamente o que seria carregado para o ciclo de recuperação, já que não foi simulado o estágio de pré-deslignificação com O₂, os valores encontrados dão uma idéia de quanto poderia ser esse aumento.

O acúmulo do teor de sulfato no filtrado (EPO) aumentou cerca de 10 vezes com a recirculação de 15 kg/tas desse filtrado. (Figura 24). Esse aumento é favorável para o ciclo de recuperação, pois poderá ser recuperado. Não houve alteração no conteúdo de oxalato do filtrado (EPO).

Houve uma queda na concentração do formato e acetato, do mesmo modo que ocorreu com o filtrado ácido (Figura 25).

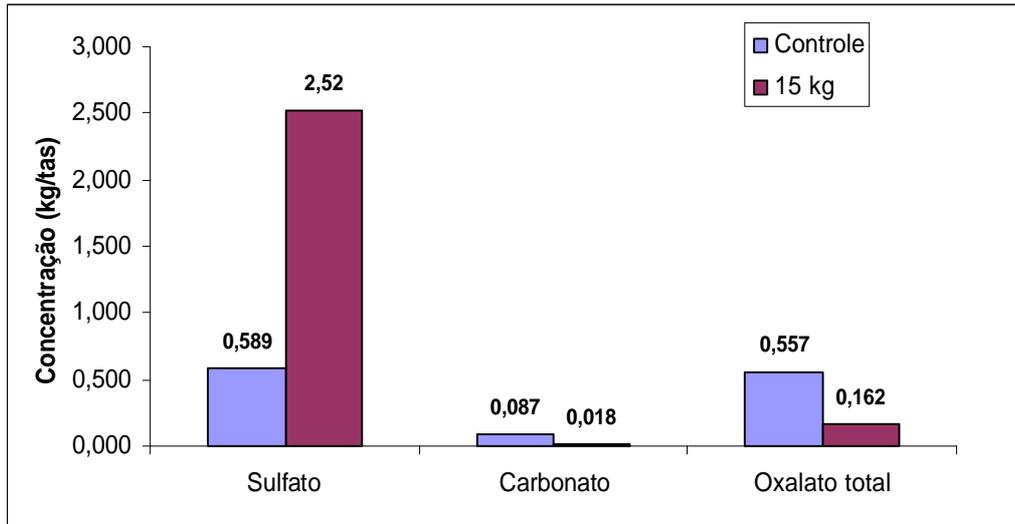


Figura 24 - Concentração de carbonato, oxalato total e solúvel e sulfato nos filtrados do estágio (EPO) gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/tas.

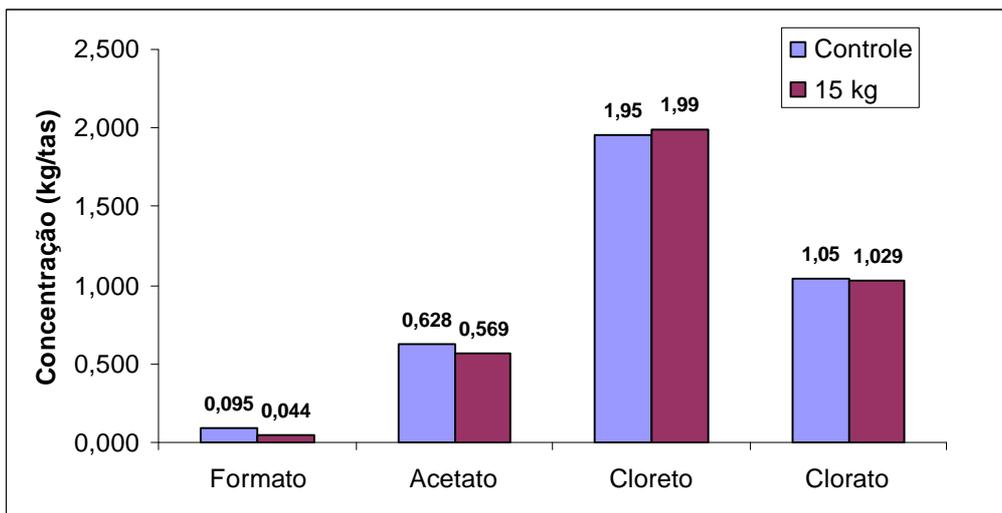


Figura 25 - Concentração de formato, acetato, cloreto e clorato nos filtrados do estágio (EPO) gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/tas.

3.5 Efeito da recirculação do filtrado alcalino nos efluentes gerados

O efluente a ser encaminhado para estação de tratamento correspondente a seqüência controle é a mistura de 32 m³/tas do filtrado D e 8,95 m³/tas do filtrado (EPO), conforme mostrado na Figura 6. O experimento com recirculação do filtrado alcalino foi conduzido de forma a adicionar o filtrado EOP à polpa pré-O₂, logo não se sabe a vazão deste filtrado correspondente aos 15 kgDQO/tas de *carryover*. Além disso, a quantidade de matéria orgânica que fica no filtrado ou que permanece na polpa é dependente do equipamento e condições de lavagem utilizadas e varia de fábrica pra fábrica. Segundo Andersson e Eriksson (2000), a concentração de DQO de uma polpa lavada utilizando prensa aumenta quando comparada com a polpa não lavada. Esse aumento está relacionado com efeitos combinados da alta consistência da polpa na saída da prensa e com a distribuição da DQO entre o licor das paredes da fibra e o licor livre em solução.

No entanto, para avaliar o efluente que seria encaminhado para a estação de tratamento foi considerado que toda a DQO existente no filtrado utilizado para lavar a polpa permaneceria na polpa e para tal, a vazão de efluente alcalino que corresponde aos 15 kgDQO/tas de *carryover* é de 5,4 m³/tas. Logo, o efluente a ser encaminhado para estação de tratamento correspondente a seqüência com *carryover* é a mistura de 32 m³/tas do filtrado D e 3,55 m³/tas do filtrado (EPO).

Os resultados estão apresentados nas Figuras 26, 27 e 28. A concentração de DQO reduziu 5,2%, enquanto que a redução de DBO₅ foi de 13,3%. A relação DBO₅/DQO do efluente gerado com a recirculação do filtrado alcalino foi menor; este valor reduziu de 0,24 para 0,22. A relação DBO₅/DQO dá uma idéia da biodegradabilidade do efluente: quanto maior essa relação, maior é a biodegradabilidade. A quantidade de matéria orgânica medida através da DBO₅ indica a matéria orgânica biodegradável, e a relação DBO₅/DQO mostra quanto da matéria orgânica medida como DQO é biodegradável. Entretanto, houve aumento na relação COT/DQO, ou seja, essa relação passou de 36 para 40%, para o efluente obtido após recirculação do filtrado alcalino para lavagem da polpa pré-O₂. O carbono orgânico total constitui aproximadamente 30% da carga de DQO, porém a composição desta

varia significativamente com os estágios de branqueamento e com as condições operacionais (SILLANPÄÄ et al., 2001).

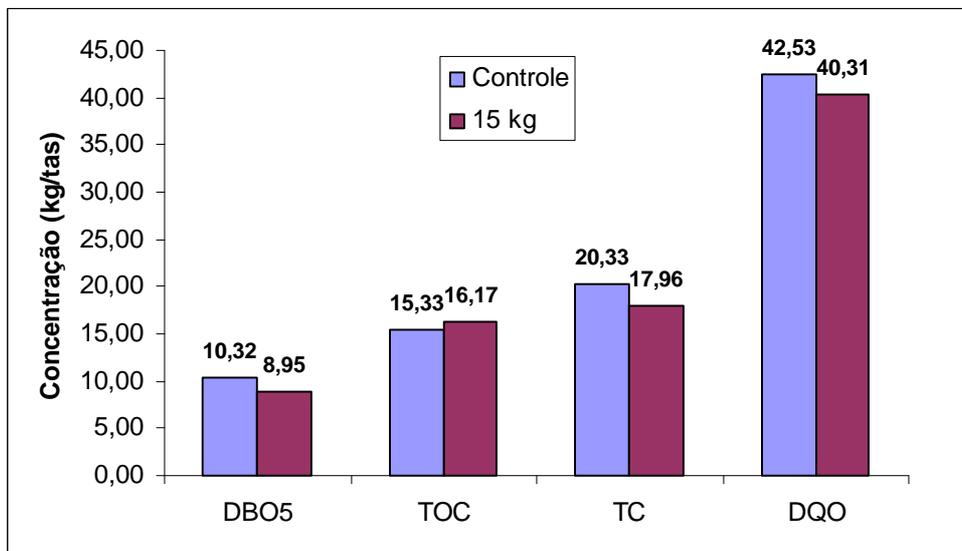


Figura 26 - Concentração de DQO, DBO₅, TOC e TC nos efluentes gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/ton.

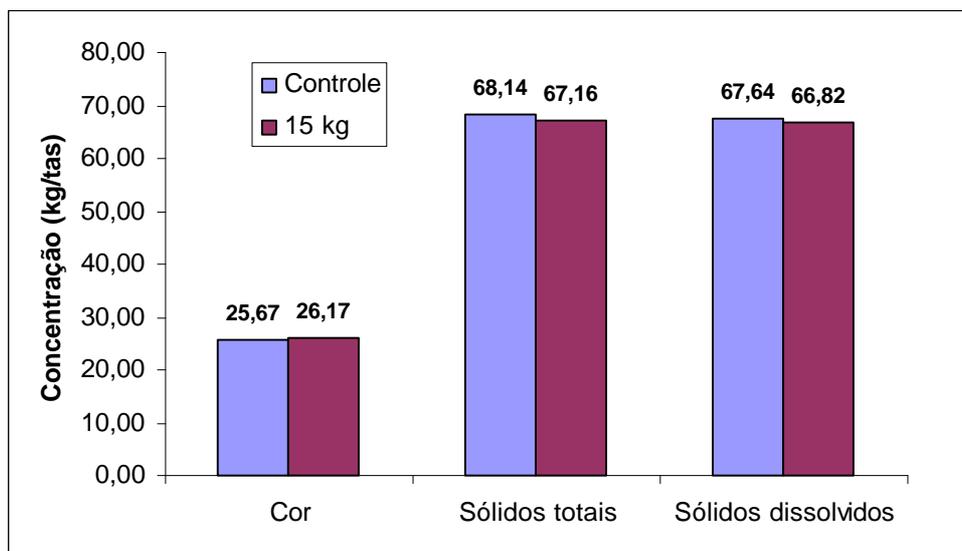


Figura 27 - Concentração de cor, sólidos totais e dissolvidos nos efluentes gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/ton.

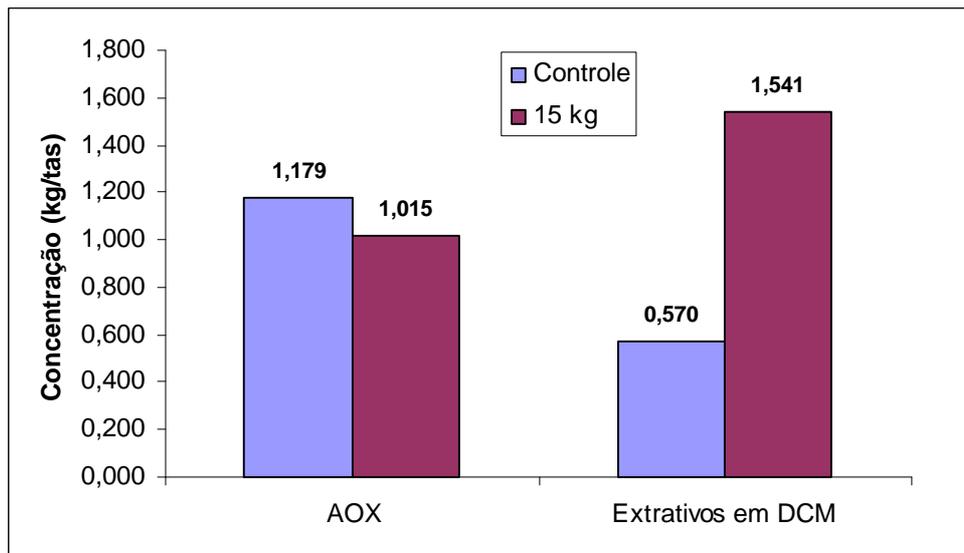


Figura 28 - Concentração de extrativos em DCM e AOX nos efluentes gerados a partir da seqüência controle e com 15 kg/tas.

Houve redução de 13,9% na concentração de AOX no efluente com a recirculação do filtrado alcalino (Figura 28). O teor de extrativo no efluente aumentou em 170% em relação ao controle. Este aumento pode explicar bem a redução da relação DBO_5/DQO , pois a maior parte dos compostos que fazem parte dos extrativos são compostos de alta massa molecular e de difícil biodegradabilidade.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foi avaliado o efeito da recirculação do filtrado alcalino como *carryover* à polpa pré-O₂ sobre a branqueabilidade da seqüência D(EPO)DED. Foi avaliado o efeito nas características químicas do filtrado e dos efluentes a serem encaminhados para a estação de tratamento de efluentes. Além disso, as propriedades químicas e físico-mecânicas da polpa final também foram determinadas.

A recirculação do filtrado alcalino à polpa pré-O₂ afetou a branqueabilidade da polpa, aumentando o consumo de ClO₂ em 0,08 kg/tas para cada unidade de *carryover* adicionado. Além do aumento no consumo de ClO₂, é importante salientar que a presença de *carryover* do filtrado (EPO) requereu um aumento no consumo de ácido sulfúrico e também de NaOH para ajuste de pH dos estágios. As propriedades físico-mecânicas da polpa não foram estatisticamente alteradas, segundo o teste de identidade de modelos aplicado, bem como a viscosidade. O filtrado D apresentou maiores teores de cálcio, sódio, sulfato e cloreto com a recirculação de 15 kg/tas do filtrado alcalino, enquanto o filtrado (EPO) apresentou maiores teores de sódio e sulfato.

A recirculação do filtrado alcalino pode reduzir em 13% a geração de efluente proveniente do branqueamento para a estratégia proposta e reduzir o consumo de água de 5,4 m³/tas. O efluente a ser encaminhado para a estação de tratamento possui menor carga orgânica, menor teor de AOX, porém pode causar dificuldade na tratabilidade devido a redução da sua biodegradabilidade e maior teor de extrativos.

5. REFERÊNCIAS

ALASTALO, J.; VEHMAA, J.; PIKKA, O.; GULLICHSEN, J. Improved bleaching by means of fractional washing. In: 2000 TAPPI PULPING/PROCESS AND PRODUCT QUALITY CONFERENCE. **Proceedings...** Boston: USA, 2000.

ANDERSSON, R. E ERIKSSON, H. The behavior of COD during press washing. In: Paper Age. December, 2000. <http://www.paperage.com/12-2000cpw.pdf>

APHA. Standard methods for examination of water and wastewater. – 20. ed. Washington: AWW-WPCF (1998).

ARCHIBALD, F; MÉTHOT, M.; YOUNG, F; PAICE, M.. A simple system to rapidly monitor activated sludge health and performance. **Wat. Res.** v.35, n.10, p.2543-2553, 2001.

BACK, E.; ALLÉN, L. **Pitch Control, wood resin and deresination.** 1^a ed. Atlanta, USA: Tappi Press, 2000. 392 p.

BERGKVIST, L.; SÄVELIN, P. Closure of the EO stage in the ECF beach plant . In: TAPPI MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. **Proceedings...** TAPPI: Atlanta, 1997. p.67-71.

BLACKWELL, B.; HITZROTH, A. Recycle of bleach plant extraction stage effluent to the kraft liquor cycle: a theoretical analysis. In: INTERNATIONAL CHEMICAL RECOVERY CONFERENCE. **Proceedings...** TAPPI: Seattle, 1992. p.329-350.

CHEN, J.; ZYCHOWKA, K.; TOWERS, M. Eo filtrate recycle part II: The effects of dissolved organic carryover in DoE bleaching. **Pulp and Paper Report (PPR 1395)**, 1998.

DENCE, C.; REEVE, D. **Pulp Bleaching. Principles and practice.** In: HISTED, Atlanta, USA: Tappi Press, 1996. 868p.

ELSANDER, A.; EK, M.; GELLERSTED, G. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. **Proceedings...** TAPPI: São Francisco, 1997. p.63-66.

FÄLTH, F.; JÖNSSON A., WIMMERSTEDT, R. Ultrafiltration of effluents from chlorine-free, kraft pulp bleach plants. **Desalination**, v.133, 2001. p.155-165.

FISKARI, J. On the dissolved organic material in the closed-cycle bleaching: Part 2: molar mass distributions in the ECF bleaching filtrates. In: FALL CONFERENCE & TRADE FAIR. **Proceedings...** TAPPI, 2002.

GERMGARD, U.; BORÉN, I.; ALEKSIC, S. Formation of dissolved high molecular organic substances in the bleaching of softwood kraft pulp. **Tappi Journal**, v.2, n.12, 2003. p.16-20.

GELLERSTEDT, G e DAHLMAN, O. Recent Hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...**, 2003. p.313-327.

MARTIN, F., NEPOTE, J., GIRARD, K., JAEGEL, A., GUO Y., EDWARDS L. In: MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. **Proceedings...** TAPPI: Atlanta, 1996. p.167-176.

PALEOLOGOU, M., BERRY, R., ET al. Progressive system closure: A Canadian perspective. In: 7th BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOODS COMPONENTS. **Proceedings...** UFV: Belo Horizonte, 2001. p.229-240.

SACCIADIS, J.; LABONTÉ, S; WEED, B; DESJARDINS, Y; BERRY, R. Automated laboratory bleaching with Paprican's bleaching sequencer. **Paprican Special Report** (PSR 458), 2002.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – **Scantest Standard**.
Distribution: Secretariat, Scandinavian pulp, paper and board test committee,
Stockholm, Sweden. August, 1994.

SILLANPÄÄ, M.; VIIRIMAA, M.; ALA-KAILA, K.; NIINIMÄKI, J.; DAHL, O.
Amount and composition of COD washing loss after oxygen delignification and
its effect on subsequent DEoDD bleaching: mill tests. In: PULPING
CONFERENCE: TAPPI. **Proceedings...**, 2001.

SCHEINKMANN, L.; RAGNAR, M.; LEITE, M.; SNEKKENES, V. Fractional
washing scrutinized – on the relation between water consumption and COD
content in a bleach plant. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING
CONFERENCE. **Proceedings...** Stockholm, 2005. p.223-226.

SULLIVAN J., DOUEK, M., CAMOLINOS, P. Analysis of soluble and insoluble
oxalate in pulp and paper samples by ion chromatography. **Paprican Research
Report** (PRR ???), to be published in 2004.

TAPPI test methods 2000-2001 Atlanta: TAPPI, 2000. não paginado.

TOWERS, M.; HITZROTH, A.; BAXTER, G.; PALEOLOGOU, M.; WEARING, J.
Eop filtrate recycle. Part IV: Simulation of process options. **Paprican Research
Report** (PRR 1578), 2002.

TRAN, H. Fouling of tube surfaces in kraft recovery boilers. In: 40 years –
Recovery Boiler Seminar. **Proceedings...**, Finland, 2004.

ULMGREN, P. Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with high
degree of system closure – state of the art. **Nordic Pulp and Paper Research
Journal**. v.12, n.1, 1997.

ULMGREN, P.; RADESTRÖM. Solubility and mechanisms of precipitation of calcium oxalate in D (chlorine dioxide stage) filtrates. **JPPS**, v.27, n.11, 2001. p.391-396.

WADSBORN, R.; SAMUELSON, A. RADESTRÖM, R. EDEBO, A.; LENDRUP, H.; HEDLUND-BJÖRNWALL, T. Metal profiles in the bleach plant: modeling and mill validation. In: International Pulp Bleaching Conference. **Proceedings...**, Sweden, 2005

CAPÍTULO 2

RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO PARA LAVAGEM DA PRÉ-O₂ DE POLPA DE FIBRA CURTA COM A SEQÜÊNCIA DE BRANQUEAMENTO A/D(EP)DP

1. INTRODUÇÃO

O grande consumo de água para uso doméstico e industrial se torna cada dia mais preocupante, uma vez que a água é um recurso natural não-renovável. No Brasil, a Lei nº 9433 de 1997, determina taxas para utilização e descarga de água para uso industrial. Atualmente, no Estado de São Paulo, já está havendo cobrança pela retirada e lançamento de água no rio Paraíba do Sul, de grande importância para os estados do Sudeste brasileiro.

A indústria de celulose e papel, grande usuária dos recursos hídricos, vem buscando alternativas de modificações no seu processo, a fim de adequar-se a exigências legais destinadas a proteger o meio ambiente. Uma das tendências é o fechamento de circuito das águas, principalmente na operação de branqueamento da celulose, em que se consome grande volume de água e gera cerca de 50% do efluente na fábrica.

A recirculação do filtrado alcalino do branqueamento para o ciclo de recuperação de reagentes químicos é uma estratégia importante. O filtrado alcalino possui características, como o pH, similar à do licor preto fraco que é evaporado e queimado na cadeira de recuperação. Além disso, a recirculação do filtrado alcalino melhora o desempenho da estação de tratamento de efluentes, reduzindo a carga de demanda química de oxigênio, a cor e a toxicidade do efluente a ser tratado. Entretanto, essa técnica exige que haja evaporadores com capacidade para suportar esse aumento de volume e também bons sistemas de lavagem da polpa marrom e deslignificada com O₂, a fim de que não provoque aumento no consumo de reagentes químicos nos estágios de branqueamento posteriores.

Utilizou-se neste trabalho a seqüência A/D(EP)DP para o branqueamento de uma polpa kraft de eucalipto, deslignificada com O₂. O desenvolvimento do estágio ácido (A) para a remoção seletiva de parte dos ácidos hexenurônicos facilita o fechamento nas plantas de branqueamento – principalmente para fibras curtas, que contêm altos teores desses ácidos. O estágio ácido pode reduzir o número kappa em até 4 pontos, diminuindo significativamente a necessidade do uso do dióxido de cloro no branqueamento ECF e, conseqüentemente, o conteúdo de cloreto nos filtrados de branqueamento (RATNIEKS et al., 1997; COSTA et al., 1999). De acordo com Vuorinen et al. (1996), os produtos da hidrólise dos ácidos hexenurônicos são menos reativos que as ligninas e os próprios ácidos hexenurônicos. Portanto, o estágio de hidrólise pode ser combinado com o primeiro estágio de dioxidação, sem a lavagem entre os estágios (A/D).

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da recirculação do filtrado da extração alcalina (EP) para lavar a polpa deslignificada com O₂, sobre o desempenho da seqüência A/D(EP)DP. As propriedades químicas e físico-mecânicas da polpa também foram estudadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

2.1.2 Coleta e preparação da amostra

Amostras de polpa deslignificada com O₂ (pré-O₂) e de filtrados do branqueamento de uma seqüência ECF, D(EPO)DP foram coletadas em uma fábrica de celulose kraft de *Eucalyptus grandis* e *urograndis*. A amostra de polpa foi lavada com excesso de água, para que suas características se mantivessem constantes durante todo o experimento e para que fosse removido o máximo de material orgânico (*carryover*) impregnado na polpa. Após esse tratamento, a amostra de polpa foi caracterizada e mantida refrigerada até a execução do branqueamento. As amostras de filtrados foram caracterizadas, armazenadas em câmara fria e utilizadas de acordo com o andamento do experimento.

2.1.3 Caracterização da amostra

A polpa pré-O₂ foi caracterizada por meio das análises de pH, consistência, número kappa, alvura, viscosidade, teores de hemicelulose e de ácidos hexenurônicos, demanda química de oxigênio (DQO), perda alcalina, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cinzas e extrativos em diclorometano (DCM) e acetato de etila. A caracterização está apresentada no Quadro 1 e as metodologias utilizadas estão descritas no Quadro 5.

Quadro 1 - Características da polpa pré-O₂ original e lavada em excesso

Propriedades	Original	Lavada em excesso
pH	8,6	8,3
Consistência (%)	25,2	31,95
Número kappa	10,3	9,9
Viscosidade (cP)	19,9	20,7
Alvura (%ISO)	39,7	44,4
Ácido hexenurônico (mmol/kg)	46,5	49,2
Teor de hemicelulose (%)	—	16,0
DQO (mg/kg)	18	3,7
Extrativos (%)	—	0,1
Na ⁺ (mg/kg)	1214	1084
K ⁺ (mg/kg)	303	279
Ca ²⁺ (mg/kg)	295	273
Mg ²⁺ (mg/kg)	137	55,5
Fe ²⁺ (mg/kg)	12,0	10,8
Mn ²⁺ (mg/kg)	21,0	15,92
Cinzas (%)	22,3	7,2

Os filtrados foram caracterizados quanto o pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), alógenos orgânicos adsorvíveis (AOX), sólidos dissolvidos e suspensos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cor, oxalato, cloreto, clorato e sulfato, como mostrado no Quadro 2, de acordo com as metodologias descritas no Quadro 6.

A polpa pré-O₂ utilizada apresentou alto valor de DQO, ou seja, alta concentração de matéria orgânica proveniente do estágio de deslignificação com O₂, devido a deficiência na lavagem. Fábricas modernas de celulose kraft de eucalipto equipadas com lavadores eficientes, apresentam valores na faixa de 5 kg/tas de DQO na polpa a ser encaminhada para o branqueamento. No entanto, a lavagem da polpa marrom e pré-O₂ em fábricas antigas podem gerar um *carryover* de 20-30 kg/tas para a planta de branqueamento (COLODETTE, 2005). Por exemplo, na Figura 1 é mostrada a variação da carga orgânica (DQO) na polpa pré-O₂ carreada para o branqueamento de onde foram coletadas as amostras, que varia de 12 a 35 kg/tas.

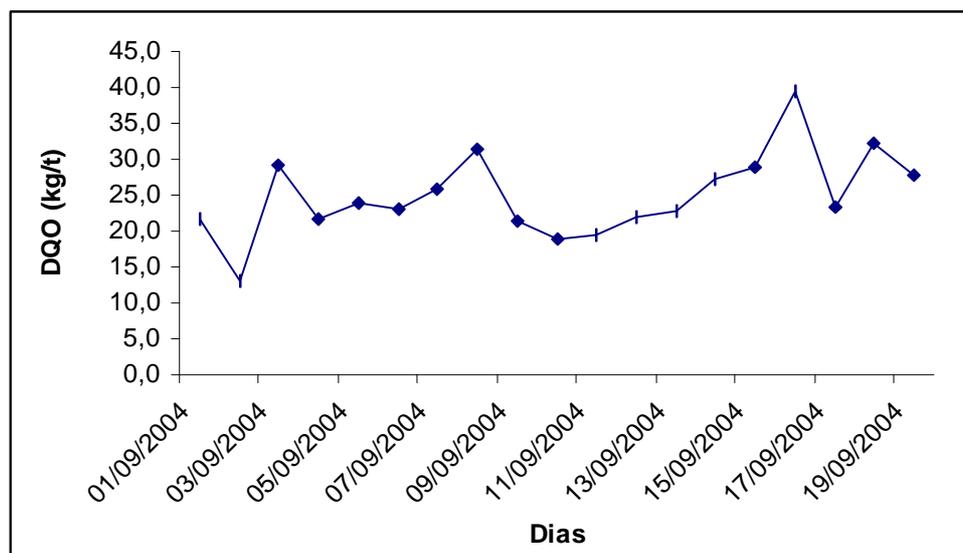


Figura 1 - Variação da DQO da polpa pré-O₂ durante o mês em que a amostra foi coletada.

A alta concentração de DQO indica que a matéria orgânica é enviada para o primeiro estágio de branqueamento, consumindo reagentes químicos e gerando um filtrado com alta carga orgânica no primeiro estágio de dioxidação

(D₀). Por isso, o filtrado ácido, neste caso, apresenta alta concentração de DQO, TOC, DBO₅, cor e sólidos.

Quadro 2 - Características dos filtrados originais

Propriedades	D	(EP)	D	P
pH	3,2	9,8	7,6	10,6
DQO (mg/L)	2640	2071	561	372
DBO ₅ (mg/L)	922	521	276	122
DBO ₅ /DQO	0,35	0,25	0,49	0,33
AOX (mgCl ⁻ /L)	26,0	11,1	3,1	1,3
Sólidos dissolvidos (mg/L)	5868	5437	2920	1692
Sólidos suspensos (mg/L)	94	92	59	23
Na (mg/kg)	67	78	31,2	35,4
K (mg/kg)	43,2	17,1	2,3	1,5
Ca (mg/kg)	26,1	12,4	14,5	7,6
Mg (mg/kg)	6,1	1,3	3,1	0,8
Cloreto (mg/L)	785	421	—	—
Clorato (mg/L)	198	101	—	—
Sulfato (mg/L)	1689	876	—	—
Oxalato (mg/L)	83	132	—	—
Cor (mg/L)	2902	1874	66	53
COT (mg/L)	1205	817	278,2	153,8
Condutividade (mS/cm)	6,8	5,9	3,5	2,1

2.2 Métodos

2.2.1 Plano experimental

2.2.1.1 Branqueamento utilizando a seqüência A/D(EP)DP

A seqüência de branqueamento utilizada foi A/D(EP)DP (Figura 2), sob as condições mostradas no Quadro 3.

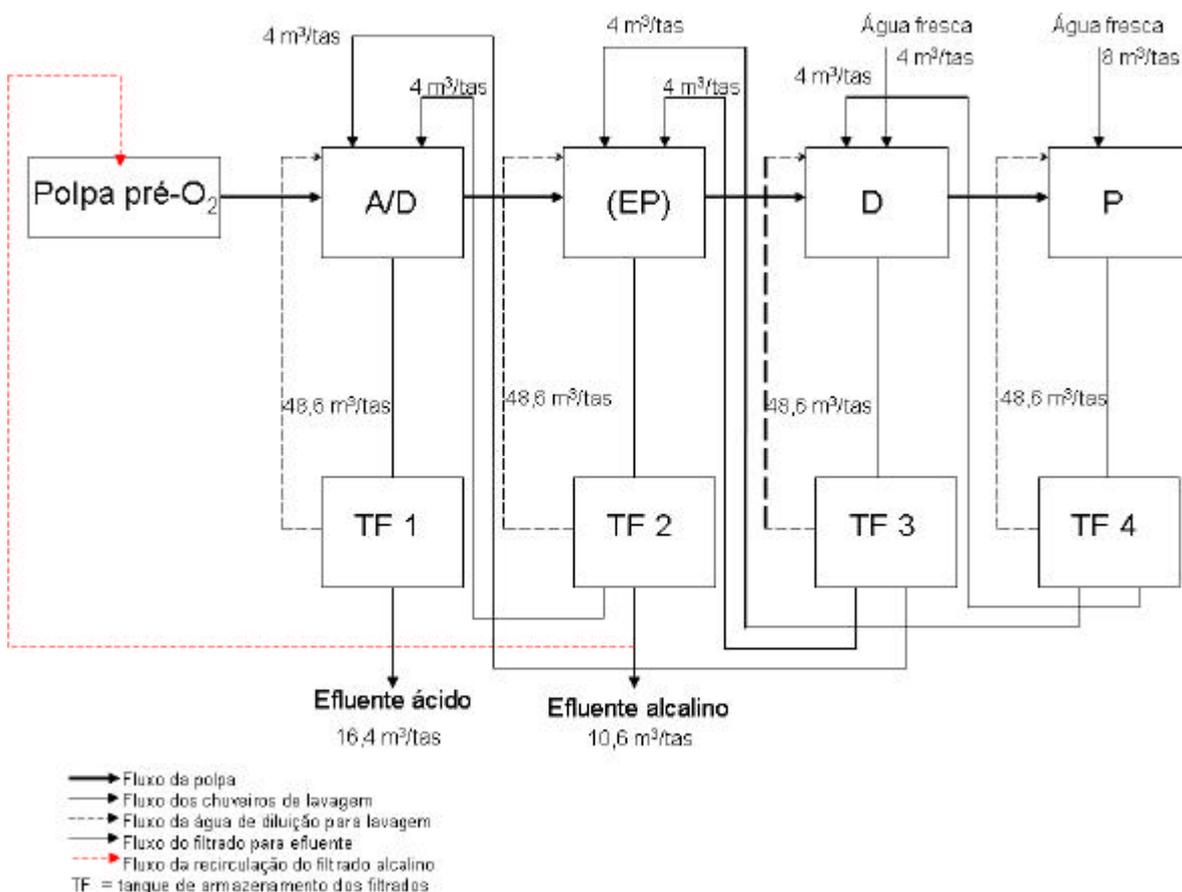


Figura 2 - Esquema do fluxo de lavagem da seqüência de branqueamento A/D(EP)DP

Quadro 3 - Condições dos estágios de branqueamento da seqüência A/D(EP)DP – seqüência controle

Estágios	A	D	(EP)	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	95	85	95	80	80
Tempo (min)	120	20	40	90	90
Fator kappa	-	0,26	-	-	-
ClO ₂ (kg/tas)	-	-	-	10	-
NaOH (kg/tas)	-	7	10	-	2,5
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	5	-	5
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	5,0	-	-	-	-
pH final	-	3,0	11,5-12,0	4,0-4,5	10,5-11,0

2.2.1.2 Lavagem da polpa

A lavagem da polpa foi feita de forma a aproximar-se daquela dos filtros a vácuo existentes nas fábricas de celulose, ou seja, uma diluição a baixa consistência seguida de extração por deslocamento e a adição de água pelos chuveiros para retirada dos sólidos dissolvidos da polpa. A polpa proveniente do estágio de branqueamento a 10% de consistência foi diluída com o filtrado do próprio estágio, para atingir 1,5% de consistência. A suspensão foi desaguada e lavada por deslocamento, utilizando dois chuveiros com o equivalente a 4 m³/tas cada, em um sistema a vácuo. A lavagem foi feita em contracorrente com fluxo dividido (*split-flow countercurrent washing*), conforme mostra a Figura 2 (Histed, citado por DENCE e REEVE, 1996). Para simular os chuveiros foram utilizados regadores. A remoção de água por vácuo no final da lavagem foi efetuada de forma que mantivesse uma consistência aproximadamente de 15% da polpa lavada. Esse procedimento foi efetuado após cada estágio; no último deles foi utilizada água fresca nos chuveiros. A polpa do último estágio foi centrifugada até uma consistência de aproximadamente 30% e armazenada em câmara fria, para posteriores testes.

Para iniciar a seqüência, 8 L dos filtrados coletados em uma fábrica de celulose kraft ECF foram colocados em galões de polietileno de 10 L e utilizados nas lavagens, conforme o esquema mostrado na Figura 2. Os filtrados gerados a partir de então foram armazenados nesses galões, obedecendo ao balanço dos filtrados. Para que o nível dos filtrados permanecesse sem alterações, houve a transferência deles, após cada ciclo descrita no Quadro 4. Foi denominado de ciclo cada uma dessas etapas. Os ciclos foram repetidos tantas vezes quanto necessário, até que os valores de DQO dos filtrados A/D e (EP) se estabilizassem.

Quadro 4 - Transferência dos filtrados ao final de cada ciclo

	A/D	(EP)	D	P
P p/ (EP)	—	—	—	3,3 m ³ /tas
D p/ A/D	—	—	3,3 m ³ /tas	—
(EP) p/ ETE*	—	10,6 m ³ /tas	—	—
A/D p/ ETE*	16,4 m ³ /tas	—	—	—

* Filtrados a serem encaminhados para a estação de tratamento de efluentes.

2.2.1.3 Estratégia de recirculação do filtrado alcalino da seqüência A/D(EP)DP

Inicialmente, as condições de branqueamento foram ajustadas para se atingir alvura de 89%ISO, sem qualquer interferência de arraste de matéria orgânica – seqüência controle. Em seguida, iniciou-se a adição à polpa pré-O₂, 15 kgDQO/tas do filtrado alcalino (EP). Essa estratégia de recirculação do filtrado alcalino visa sua utilização como água de lavagem no último lavador da polpa após o estágio de deslignificação com O₂; a escolha da quantidade de matéria orgânica a ser recirculada foi de acordo com os valores normalmente encontrados nas polpas pré-O₂ de fábricas de celulose kraft.

É importante ressaltar que o estudo foi realizado para avaliar o efeito do *carryover* do filtrado alcalino à polpa pré-O₂, ou seja, quando este é usado na lavagem da polpa e não como ajuste de consistência do estágio A/D. Entretanto, para simular o arraste de matéria orgânica, o filtrado (EP) foi adicionado à polpa nos volumes correspondentes às cargas estudadas, baseado no seu valor de DQO, antes de ser encaminhada para o branqueamento.

Foram feitas medidas do número kappa e da alvura da polpa após o estágio (EP) e a alvura ao final de cada ciclo da seqüência de branqueamento. Vários ciclos de branqueamento foram produzidas até que se atingisse o equilíbrio. Para garantir que o sistema se encontrava em equilíbrio, foi determinada a DQO dos filtrados A/D e (EP).

Foi avaliado desempenho das seqüências controle e daquela em que ocorreu recirculação do filtrado alcalino (EP). Além disso, a fim de avaliar as conseqüências advindas dessa recirculação, as polpas foram recolhidas para análises mais detalhadas.

Amostras de polpa foram coletadas para análise de alvura, reversão de alvura, viscosidade, teores de hemicelulose e de ácidos hexenurônicos, alógenos orgânicos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cinzas e extrativos. As propriedades físico-mecânicas da polpa também foram avaliadas, como: índice de tração, índice de rasgo, índice de arrebatamento, opacidade, drenabilidade, volume específico aparente (VEA) e refinabilidade. As

metodologias usadas na análise destes parâmetros estão descritas no Quadro 5.

2.2.2 Condições dos estágios de branqueamento

2.2.2.1 Estágio ácido seguido de dióxido de cloro a quente sem lavagem (A/D)

O tratamento de hidrólise ácida foi efetuado em sacolas de polietileno, com 100 g a.s. de polpa pré-O₂, nas condições apresentadas no Quadro 3. Após adição de água, para ajuste de consistência, e de ácido sulfúrico, para ajuste do pH, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 120 minutos a 95 °C. Logo em seguida foi adicionado o dióxido de cloro e a suspensão foi novamente misturada e retornou para o banho por mais 20 minutos a 85 °C. Depois de completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada de acordo com a Figura 2, e as etapas estão descritas no item 2.2.1.2.

Durante a simulação da recirculação do filtrado alcalino, o estágio de branqueamento A/D foi executado conforme descrito anteriormente; entretanto, a água utilizada para ajuste da consistência foi substituída pelo filtrado alcalino de acordo com a carga de filtrado aplicada. Antes da adição dos reagentes químicos, a suspensão de polpa mais o filtrado alcalino foram completamente misturados. O volume do filtrado aplicado foi determinado com base no seu conteúdo de DQO.

2.2.2.2 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP)

A extração alcalina foi efetuada em sacolas de polietileno, com aproximadamente 100 g a.s. de polpa pré-O₂, nas condições apresentadas no Quadro 3. Após adição de água, para ajuste de consistência, de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, e peróxido de hidrogênio, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 40 minutos a 95 °C. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada de acordo com a Figura

2, as etapas descritas no item 2.2.1.2. Para determinação de número kappa e alvura da polpa, foram retirados 5 g a.s. de polpa.

2.2.2.3 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

Este estágio foi efetuado em sacolas de polietileno, com amostras de 95 g a.s de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 3. Previamente, o pH inicial foi ajustado com hidróxido de sódio e, posteriormente, adicionado o dióxido de cloro. O requerimento de hidróxido de sódio foi dependente da seqüência utilizada. Após a mistura manual, em sacolas de polietileno, a suspensão foi pré-aquecida em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 90 minutos a 80 °C. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada de acordo com a Figura 2, e as etapas, descritas no item 2.2.1.2.

2.2.2.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacolas de polietileno, com aproximadamente 95 g a.s. de polpa do estágio D, nas condições apresentadas no Quadro 3. Após adição de água, para ajuste de consistência, de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, e peróxido de hidrogênio, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 90 minutos a 80 °C. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada de acordo com a Figura 2, estando as etapas descritas no item 2.2.1.2.

2.2.3 Procedimentos analíticos

As análises das polpas e filtrados foram efetuadas seguindo padrões da TAPPI, ISO, PTS e Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater, conforme descrito nos Quadros 5 e 6. Alguns dos métodos estão descritos detalhadamente em separado.

Quadro 5 - Metodologias analíticas dos parâmetros analisados na polpa

Análises	Referência
Consistência	TAPPI – 240
Confecção de folhas	TAPPI – 218
Número kappa	TAPPI – 236
Alvura	ISO – 2469
Reversão de alvura	Item 2.2.3.2
Hemicelulose	Item 2.2.3.3
Viscosidade	TAPPI 230 om 94
Ácidos hexenurônicos	Item 2.2.3.1
Alógenos orgânicos (OX)	PTS – RH:012/90
Demanda química de oxigênio (DQO)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
Extrativos em DCM e acetato de etila	Item 2.2.3.4
Conteúdo de metais	TAPPI – 266
Teor de cinzas	TAPPI – 211
Índice de tração	TAPPI – 494
Índice de rasgo	TAPPI – 414
Índice de arrebatamento	TAPPI – 403 om 91
Opacidade	TAPPI – 425 om 91
Refinabilidade	TAPPI – 248
Drenabilidade (<i>Freeness</i>)	TAPPI - 227 om 94

Quadro 6 - Metodologias analíticas dos parâmetros analisados nos filtrados

Análises	Referência
DQO	Standard Methods – 5220C
DBO ₅	Standard Methods 5220 C – Merck Oxitop
TOC	Standard Methods – 5310 A
Cor	Standard Methods – 2120 C
Metais	Standard Methods – 3111A
Sólidos dissolvidos	Standard Methods – 2540 D
Condutividade	Standard Methods - 2510
AOX	SCAN – W 9:89
Oxalato	Item 2.2.3.5

2.2.3.1 Análise de ácidos hexenurônicos na polpa

Preparou-se uma folha de 5 g a.s. de polpa lavada, conforme método TAPPI - 218, porém a folha não sofreu prensagem. Em seguida, foi acondicionada em sala climatizada e posteriormente pesou-se 0,3000 g a.s. da amostra. Fragmentou-se a amostra para facilitar a desintegração e transferiu-se para um frasco de penicilina. Adicionaram-se ao frasco com a amostra 80 ml da solução de ácido fórmico 0,01 N pH 3,5, deixando no agitador por \pm 3 horas,

até sua total desintegração. Os frascos foram colocados numa autoclave a 118 °C e 27 psi de pressão, por uma hora. Durante a hidrólise ácida os ácidos hexenurônicos são convertidos em furanos (ácido 2-furóico), segundo a reação a seguir:



A hidrólise do ácido hexenurônico produz uma relação de 9:1 do ácido 2-furanocarboxílico: 5-carboxi-2-furaldeído (VUORINEN et al., 1996). Assim, determina-se o ácido 2-furóico por espectrometria de ultravioleta (UV) no comprimento de onda de máxima absorção do ácido (245 nm), considerando a relação supracitada.

Após a reação, a amostra foi filtrada em uma membrana de celulose regenerada de 0,45 µm, sendo o filtrado transferido para um balão volumétrico de 250 mL e completado com água deionizada. Foi feita a leitura das amostras no espectrofotômetro de ultravioleta a 245 nm e utilizada a solução de ácido fórmico como branco. Para a curva de calibração utilizou-se solução padrão de ácido 2-furóico e, através da lei de Lambert-Beer, foi construída a curva de absorbância *versus* concentração, onde se pôde obter a concentração das amostras.

2.2.3.2 Reversão de alvura da polpa final

Os valores de reversão de alvura foram quantificados pela diferença entre a alvura da polpa após o branqueamento e após o envelhecimento acelerado em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, por 18 horas. Antes de ser colocada em estufa, a amostra foi acondicionada em sala climatizada por cerca de 24 horas.

2.2.3.3 Análise de hemicelulose na polpa

Para a análise de hemicelulose é necessário inicialmente promover uma hidrólise ácida da amostra, a fim de que o polímero seja quebrado e o monômero de xilose seja quantificado. Pesaram-se 300 mg a.s. de polpa e transferiu-se quantitativamente para um tubo de ensaio pequeno. Foram

adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72%, e o tubo foi imerso em um banho a 30 °C por uma hora, misturando freqüentemente com bastão de vidro. Os frascos foram colocados numa autoclave a 118 °C e 27 psi de pressão, por uma hora. Após a hidrólise, a amostra foi filtrada, utilizando membrana de celulose regenerada de 0,45 µm. Transferiu-se a amostra para um balão volumétrico de 250 mL, separando-se 50 mL do hidrolisado para remover impurezas, como sulfato, que podem danificar a coluna. A eliminação do sulfato foi feita adicionando-se Ba(OH)₂ até pH em torno de 5,5. O volume foi completado para 100 mL e a mistura centrifugada por 2 min a 5.000 rpm. O sobrenadante foi injetado na coluna cromatográfica do equipamento de HPLC (cromatografia líquida de alto desempenho).

A separação dos açúcares ocorre pelo mecanismo de troca de ligante, no qual as moléculas de água da fase móvel, inicialmente ligadas ao chumbo (fase estacionária), são substituídas pelos componentes da amostra. São as cargas parciais negativas (OH⁻) da fase móvel e do açúcar que se ligam aos átomos de chumbo. Antes da injeção da amostra, todos os átomos de chumbo estão saturados com moléculas de água. Ao ser injetada, a amostra é carregada pela fase móvel através da coluna, onde ocorre concorrência entre as moléculas do açúcar e as moléculas de água pelos átomos de chumbo. As moléculas de água e do açúcar se substituem continuamente, estabelecendo um equilíbrio dinâmico ao longo da coluna cromatográfica. Os componentes da amostra que tiverem maior afinidade com a fase móvel e menor com a fase estacionária se deslocam com maior velocidade, permitindo a separação da xilose em relação aos outros açúcares.

A fase estacionária consiste de um polímero de estireno-divinil benzeno, tendo como chumbo o cátion trocador, coluna Shimatzu Shim-pack SCR-101P. A fase móvel utilizada foi água deionizada. O fluxo utilizado foi de 0,6 mL/min, a uma temperatura de 85 °C e pressão de 26 kgf. A xilose foi quantificada por detector por índice de refração RID-10A. Previamente, foi construída uma curva de calibração (mg/L) com padrões nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 ppm. Por meio da relação entre a área do pico da xilose e a concentração, obtida na curva de calibração, determinou-se a quantidade desta na polpa em mg/L. A concentração de xilose em porcentagem foi determinada pela equação a seguir:

$$\%(\text{xilose}) = 0,1 \text{ L}/60 \text{ mg} \times [\text{mg/L}] \times 0,88 \times 1,155 \times 100$$

Em que: 0,88 = fator de conversão entre as massas moleculares da xilose para xilana; e

1,155 = fator de correção para a perda de xilose durante a reação de hidrólise.

Esses fatores estão baseados na literatura (KAAR, 1991 e PULS, 1993).

2.2.3.4 Análise dos extrativos na polpa

Prepararam-se folhas de 5 g a.s. de polpa lavada, conforme método TAPPI - 218. As folhas foram acondicionadas em sala climatizada e, posteriormente, foram pesados 10 g a.s. da amostra, para executar a extração. A extração foi realizada utilizando o aparelho soxlet com diclorometano (DCM) por 16 horas e, em seguida, extraída com acetato de etila por mais 16 horas (CRUZ, 2004; SILVESTRE, et al., 2005). Após a extração, a amostra foi concentrada no rota-vapor e transferida para um frasco de penicilina, previamente seco e pesado. Através da diferença de massa do frasco de penicilina previamente seco e com a amostra, foi determinado o teor de extrativos.

2.2.3.5 Análise de oxalato nos filtrados

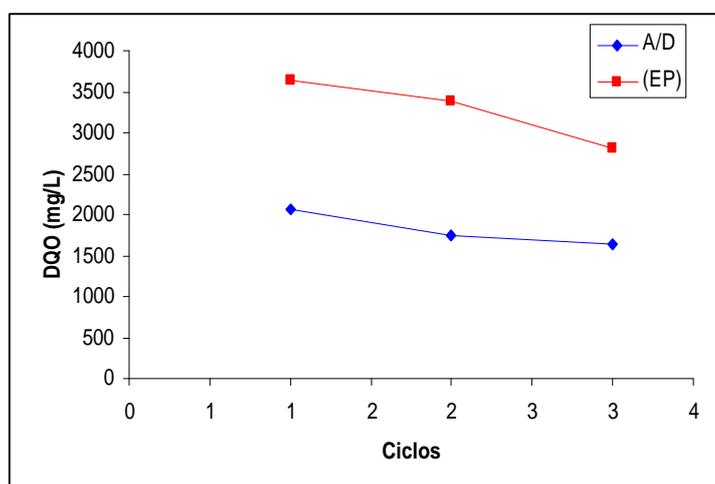
Foi medido o conteúdo de oxalato por HPLC nos filtrados A/D e EP de branqueamento da fábrica. Os filtrados diluídos foram previamente filtrados em membrana de 0,45 µm, e 20 µL foram injetados no HPLC. Utilizou-se uma coluna cromatográfica Supelco C610H, com tempo de corrida de 30 min. Foi utilizada fase móvel de ácido fosfórico 0,1%, com fluxo de 0,5 mL/min, pressão de trabalho de 67 kgf e temperatura de 30 °C. O oxalato foi quantificado por UV/VIS, detector modelo SPD-10V vp. Previamente, foi construída uma curva de calibração (mg/L), com um padrão de oxalato. De posse da relação entre a área do pico de oxalato e a concentração obtida na curva de calibração, determinou-se a quantidade do ânion nos filtrados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

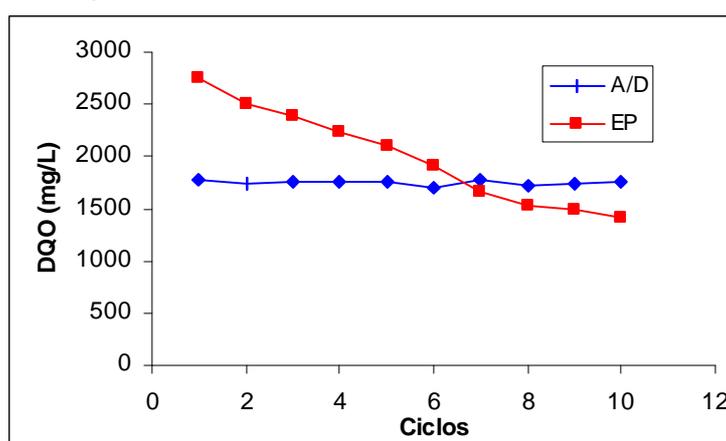
3.1 Efeito da recirculação de filtrados no desempenho do branqueamento

3.1.1 Ciclos necessários para estabilizar os filtrados A/D e (EP)

As condições de branqueamento foram ajustadas para que se obtivesse a mesma alvura final de $89 \pm 0,2$ %ISO e foram repetidos quantos ciclos fossem necessários para que se chegasse à estabilidade do sistema, a qual foi medida através da DQO dos filtrados A/D e (EP). Na Figura 3 é mostrada a variação da DQO dos filtrados dos estágios A/D e (EP) durante o controle e a simulação da carga de *carryover* aplicada.



a



b

Figura 3 - Comportamento da DQO dos filtrados dos estágios A/D e (EP), nos vários ciclos de branqueamento durante o controle (a); e, durante a adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* (b).

Observa-se que os valores de DQO decrescem após os ciclos, até que permaneceram constante. A explicação para isso é o fato de que, inicialmente, foram utilizados filtrados da fábrica para iniciar as simulações de lavagem, os quais se encontravam com uma DQO acima dos valores gerados a partir da seqüência do experimento. Além disso, a polpa pré-O₂ utilizada foi excessivamente lavada em laboratório, atingindo DQO de 37 mg/L. Foi realizado apenas três ciclos para o controle. Durante a simulação com 15 kgDQO/tas de filtrado alcalino como arraste, apresentou uma estabilidade de DQO do filtrado A/D a partir da 1º ciclo e a partir do 9º ciclo para o filtrado (EP), quando aplicado o teste de Tukey, a 5% de significância. Os resultados dos testes estão apresentados no Quadro 1 do apêndice.

3.2.2 Consumo de permanganato de potássio da polpa pré-O₂ na presença de *carryover* do filtrado (EP)

O permanganato de potássio é o oxidante utilizado para determinação do número kappa da polpa, conforme norma TAPPI - 236. O *carryover* pode ser medido pelo consumo de permanganato de potássio, como um teste modificado do número kappa convencional (Dence e Reeve, 1981 citado por DENCE e REEVE, 1996). Além da medida do número kappa da polpa pré-O₂ conforme a norma, foi também medido o consumo de permanganato de potássio da polpa na presença de 5 e 15 kg/tas de DQO, proveniente do estágio (EP). Para tal, parte da água utilizada para desintegrar a folha, no teste, foi substituída pelo volume de filtrado (EP) correspondente às cargas testadas.

O efeito da adição de 5 e 15kg/tas de DQO, proveniente do estágio (EP), à polpa pré-O₂, no consumo de permanganato de potássio está apresentado na Figura 4.

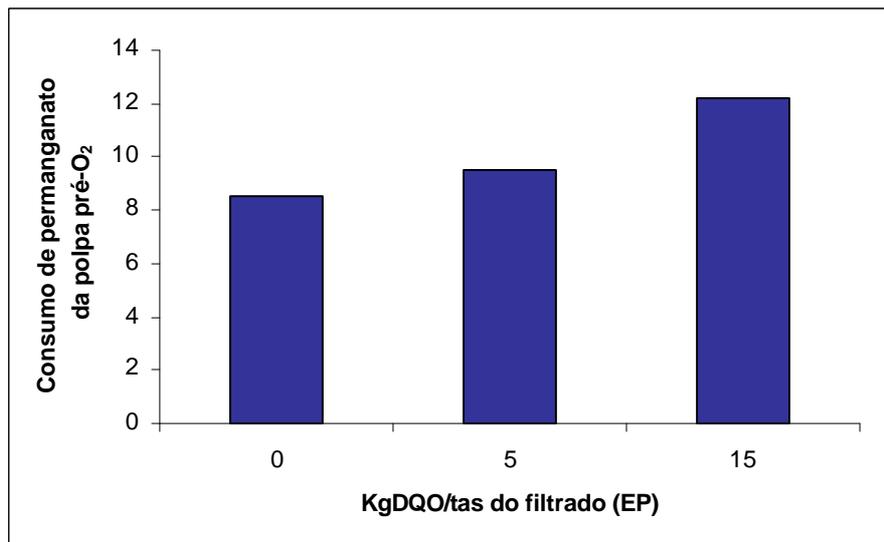


Figura 4 – Consumo de permanganato da polpa pré-O₂ sem e com adição do filtrado alcalino (EP).

O consumo de permanganato de potássio aumentou, com a adição do filtrado alcalino; isso significa que os compostos presentes neste filtrado também são oxidados por esse oxidante, podendo, conseqüentemente, consumir os reagentes químicos utilizados nos estágios de oxidação do branqueamento, como o dióxido de cloro e ozônio. A adição de 5 e 15 kgDQO/tas de filtrado alcalino aumentou em 12 e 43% o consumo de permanganato de potássio. Isso indica que a adição de 1 kgDQO/tas de filtrado de alcalino à polpa pré-O₂ aumenta o consumo de permanganato, medido como número kappa em 0,16 unidades. Alastalo et al. (2000) mostram que a adição de 1 kgDQO/tas de filtrado de lavagem da polpa marrom à polpa pré-O₂ aumenta o número kappa em 0,35 unidades e que esse aumento consome 2,5 a 4 kg Cl at./tas de dióxido de cloro. A diferença encontrada nos dois estudos se dá pelo uso de filtrados diferenciados. No estudo apresentado pelo autor, foi utilizado filtrado proveniente da lavagem da polpa marrom, ou seja, com alto teor de matéria orgânica. Conseqüentemente, era esperado que este filtrado consumisse mais oxidante que o filtrado de um estágio de branqueamento, em que os compostos já apresentam mais oxidados, como o filtrado (EP).

3.2.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino (*carryover*) no consumo de reagentes químicos

Inicialmente, aplicou-se o mesmo fator kappa (0,26) para o controle e a simulação com *carryover*, obtendo-se os resultados mostrados no Quadro 7.

Quadro 7 - Resultados obtidos durante o branqueamento A/D(EP)DP, com dosagens fixas de oxidantes nos estágios

Branqueamento	Número kappa (EP)	Alvura EP	Alvura Final
Controle	1,4	76,9	88,8
15 kgDQO/tas	2,2	76,1	87,2

O efeito no número kappa após o estágio (EP) foi bem mais evidente do que na alvura quando houve a recirculação do filtrado alcalino e, até mesmo, após o estágio P final. O número kappa aumentou 57% quando se aplicaram 15 kg/tas de *carryover*, para um mesmo fator kappa aplicado no estágio A/D. Alastalo et al. (2000) mostraram efeito contrário ao avaliarem o efeito dos filtrados da pré-O₂ e do estágio D na seqüência D(EPO). Eles constataram que o efeito no número kappa é mínimo comparado ao efeito da alvura. Os autores verificaram que a adição de 10 kgDQO/t do filtrado da pré-O₂ reduziu uma unidade de alvura, e a adição de 8,5 kgDQO/t do estágio D reduziu três pontos na alvura. Dessa forma, o filtrado D foi mais prejudicial que o filtrado da pré-O₂, embora também tenha sido mostrado que 10 kg/t do filtrado da pré-O₂ reduz em cinco pontos na alvura em todos os estágios de branqueamento (D, (EP) e D). É bom ressaltar que, neste caso, a polpa pré-O₂ utilizada não foi lavada antes do experimento e o valor da DQO também não foi informado; logo, fica difícil avaliar o efeito desse *carryover* no branqueamento.

Conforme pode ser visto no Quadro 7, uma mesma carga aplicada de reagentes químicos no branqueamento, não foi suficiente para que as simulações com adição de *carryover* atingissem a mesma alvura final de 89±0,2 %ISO encontrada na seqüência controle. Nos Quadros 2 e 3 do Apêndice são mostrados todos os resultados obtidos durante o branqueamento.

Durante a busca da carga ideal de ClO_2 nas simulações do branqueamento com adição de *carryover*, para que se atingisse a mesma alvura final correspondente ao controle, aumentou-se gradativamente o fator kappa em 0,02 unidades. Foi observado que um aumento acima de 0,28 no fator kappa não alterava a alvura final da polpa, apesar de o número kappa após o estágio (EP) diminuir. Durante o estágio de dioxidação, há formação de clorato dentre outros intermediários, o qual não reage com a polpa e essa formação é proporcional à carga de dióxido de cloro aplicada (DENCE e REEVE, 1996). Isso também foi observado por Paleologou et al. (2001) e Alastalo et al. (2000), os quais concluíram que apenas o número kappa não é viável para estimar o consumo de químicos nos últimos estágios de branqueamento. Optou-se por aumentar a carga de dióxido de cloro no último estágio de oxidação D_1 ; assim, finalmente, atingiu-se a alvura desejada. No Quadro 8 está mostrada a média dos resultados obtidos a partir das seqüências já estabilizadas.

Quadro 8 - Média dos resultados obtidos no branqueamento A/D(EP)DP, variando-se as dosagens de reagentes químicos para se atingir alvura $89 \pm 0,2$ %ISO

Branqueamento	Consumo total de ClO_2 (kg/tas)	Número kappa	Alvura (EP)	Alvura Final
Controle	13,59	1,6	76,9	88,8
15 kgDQO/tas	15,44	1,9	77,1	88,9

O consumo de ClO_2 total (como Cl_2 ativo), quando se aplicou 15 kg/tas de *carryover* do filtrado alcalino na polpa pré- O_2 foi de 40,6 contra 35,7 kg/tas, para uma alvura final de 89,0%, ou seja, houve um aumento de 13,6%.

Um estudo realizado por Paleologou (2001) mostra que a recirculação de 10 kg/tas do filtrado alcalino para lavagem da polpa pré- O_2 consome 9% a mais de ClO_2 no branqueamento da polpa, medido através do número kappa do estágio E. Como o estudo feito pelo autor foi baseado apenas no número kappa do estágio E não pode ser comparado, pois uma redução do número não significa um aumento de alvura final da polpa de forma linear.

Existe uma diferença entre o consumo de dióxido de cloro para polpas de fibras curta e longa. Conforme pode ser observado no trabalho realizado com fibra longa, apresentado no capítulo anterior, o aumento no consumo de dióxido de cloro com a adição de 15 kgDQO/tas do filtrado alcalino ao branqueamento foi de 7,3%. A diferença desse consumo se deve ao fato de que a seqüência de branqueamento utilizada para fibra longa possui mais estágios de oxidação, devido ao fato de possuir um maior conteúdo de lignina na entrada no branqueamento, conseguindo atingir uma alvura final desejada, mesmo com o aumento do número kappa após o estágio (EPO) (Quadro 9, capítulo 1). Já para a polpa de fibra curta, o aumento no consumo de dióxido de cloro no primeiro estágio de dioxidação com a adição de *carryover*, com a adição do *carryover*, não é suficiente para atingir a alvura final desejada, havendo necessidade de se adicionar ao segundo estágio de dioxidação.

Para que se atingisse o mesmo pH final nos estágios A/D da seqüência em que recirculou o filtrado alcalino, a carga de H₂SO₄ aplicada teve de ser aumentada 17% em relação à seqüência controle. Na Figura 5 são mostrados os consumos de H₂SO₄ utilizados nas seqüências de branqueamento.

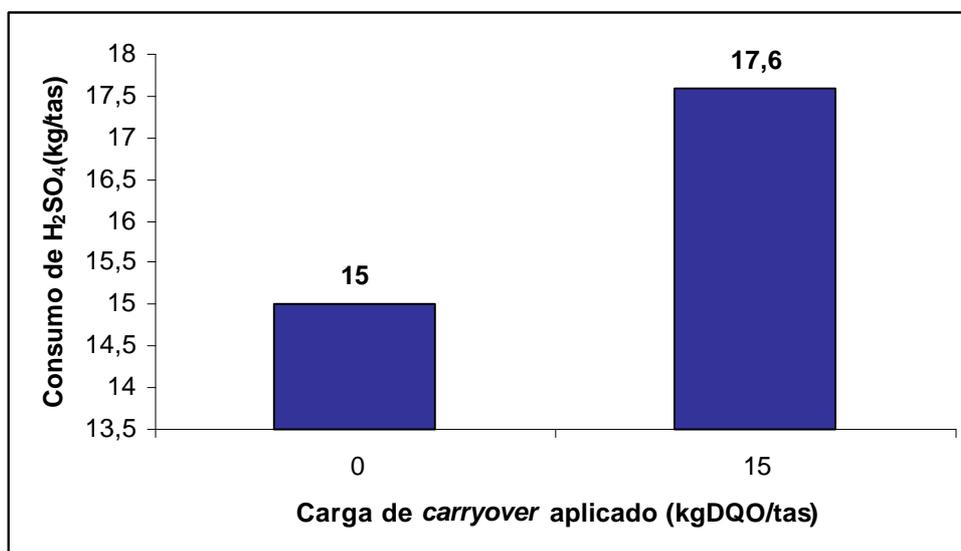


Figura 5 - Consumo de H₂SO₄ (kg/tas) para as seqüências simuladas.

3.3 Efeito da recirculação do filtrado alcalino na qualidade da celulose final

3.3.2 Propriedades químicas na polpa após o branqueamento

No Quadro 9 são mostradas as características químicas da polpa após os tratamentos realizados. Houve aumento de 20% na reversão de alvura da polpa branqueada, quando foram adicionados 15 kgDQO/tas de *carryover* do filtrado alcalino. Este aumento pode ser explicado pelo aumento do conteúdo de ácido carboxílico hidroxilado na polpa branqueada, que está mostrado no capítulo 3. Segundo Gellersted e Dahlman, (2003), compostos carboxílicos de baixa massa molecular, derivados de açúcar, mostraram ter correlação com a reversão de alvura da polpa. Contudo, não houve aumento no teor de extrativos e dos ácidos hexenurônicos, que também são causadores de reversão de alvura (Croon, 1966; citado por GELLERSTEDT e DAHLMAN, 2003 ;BUCHERT, 1997 e VUORINEN, 1996).

O aumento na concentração de OX da polpa final com a adição de *carryover* era esperado, devido ao aumento de consumo de ClO₂ durante o branqueamento. A concentração de OX aumentou 36,7% em relação ao controle quando se aplicaram 15 kg/tas de *carryover*. Entretanto, esses valores ainda são aceitáveis para polpa ECF (<200 gCl⁻/t). Valores menores que 30 gCl⁻/t de OX na polpa são considerados de processos ECF light.

Não houve variação no teor de extrativos total quando se adicionou *carryover*. Maiores detalhes sobre a composição química dos extrativos em DCM e acetato de etila serão explicados no capítulo 3.

Quadro 9 - Características químicas da polpa após os tratamentos realizados

Branqueamento	Reversão de alvura (%ISO)	Viscos. (cP)	OX (gCl ⁻ /t)	Extrativos DCM/AcOEt (%)	Ácidos hexen. (mmol/kg)	Hemicelulose (%)
Controle2	1,79 ^a	11,94 ^a	54,2	0,06	3,16 ^a	17,1 ^a
15 kgDQO/tas	2,15 ^b	11,50 ^a	74,1	0,06	2,62 ^a	16,3 ^a

Os ácidos hexenurônicos foram medidos com o objetivo de avaliar o seu comportamento na polpa durante os branqueamentos realizados. A presença dos ácidos hexenurônicos na polpa branqueada é indesejável, pois eles são importantes causadores de reversão de alvura, devido à presença das ligações duplas conjugadas (BUCHERT, 1997). Foi feito o teste de Tukey a 5 % de significância e estatisticamente não existe alteração nos resultados do teor dos ácidos hexenurônicos durante o branqueamento com adição de carryover à polpa pré-O₂.

Os valores de viscosidade também não foram alterados estatisticamente, de acordo com o teste de Tukey aplicado a 5% de significância. Segundo Paleologou (2001), o arraste de matéria orgânica dos filtrados O₂, D₀, (EPO) não tem nenhum impacto significativo na viscosidade da polpa branqueamento D₀E.

Através do teste de Tukey aplicado aos resultados do teor de hemicelulose, não houve alteração após os branqueamentos à 5% de significância. A medida do teor de hemicelulose é importante para a qualidade da polpa branqueada, pois confere resistência, aumentando as ligações interfibras. A viscosidade, que mede o grau de polimerização da cadeia de carboidratos, não garante resistência à polpa, uma polpa pode ter um valor elevado de viscosidade, porém baixa resistência e vice-versa. A hemicelulose também auxilia na melhora da refinação da polpa, favorecendo o seu intumescimento e aumento de flexibilidade das fibras, devido aos grupos hidrofílicos que aumenta a interação com água.

Na Figura 6 são mostrados os teores de metais nas polpas branqueadas para a seqüência controle e para a adição do filtrado alcalino. Houve um aumento nos teores de potássio, magnésio e ferro em 41, 225 e 38% na polpa branqueada. Entretanto, os teores de sódio, cálcio e manganês caíram 42, 20 e 48%. A presença de ferro é prejudicial nos estágios com peróxido de hidrogênio, pois este catalisa a sua decomposição. Por outro lado, como também houve aumento de magnésio, o qual impede que o peróxido de hidrogênio seja consumido na presença do ferro. Os resultados de residual dos estágios (EP) e P durante o branqueamento comprovam que o aumento de ferro não provocou alteração nesses estágios (Quadros 2 e 3 do Apêndice).

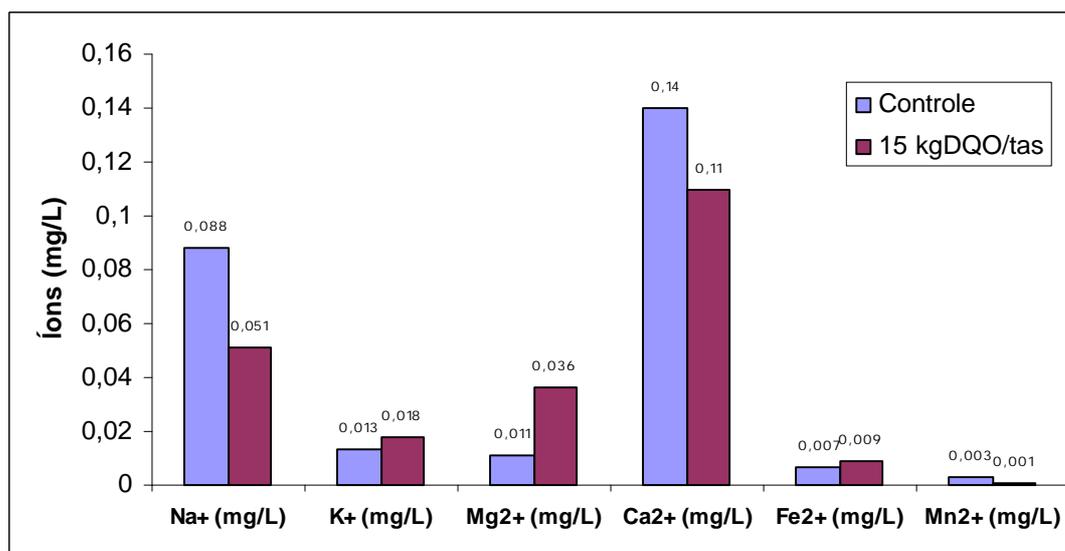


Figura 6 - Teor de metais da polpa após os branqueamentos.

3.3.3 Propriedades físico-mecânicas da polpa após o branqueamento

Algumas propriedades físico-mecânicas, de interesse para o setor papeleiro, das polpas advindas do branqueamento controle e com adição de 15 kgDQO/ton do filtrado alcalino foram avaliadas em cinco corpos de prova.

A resistência à tração é expressa pelo índice de tração e calculada com base na força necessária para causar a ruptura da amostra, em relação à sua gramatura. Este índice é favorecido, em maior magnitude, pela intensidade de ligações interfibrilares ocorridas presentes na polpa. A fibrilação externa ocorrida durante o refino, tanto quanto o calapso da fibra, contribui para uma melhor formação do papel e desenvolvimento desta propriedade. A Figura 7 mostra exatamente o aumento do índice de tração com o refino. Foi feita uma análise estatística de identidade de modelos para os dois modelos que explicam o comportamento do índice de tração em função dos níveis de refino da polpa branqueada controle e com 15 kg/ton de *carryover*. O teste mostra que os dois modelos podem ser explicados por um único modelo, ou seja, o comportamento é o mesmo para as duas polpas a 5 % de significância (Figura 7). A análise de ANOVA está apresentada no Quadro 4 do apêndice. Os valores de hemicelulose das polpas branqueadas confirmam esses resultados, já que também não foram alteradas. Uma redução no teor de hemicelulose

dificultaria o refino, consumindo mais energia, a resistência também seria afetada, devido à redução das ligações interfibras, bem como todas as outras propriedades.

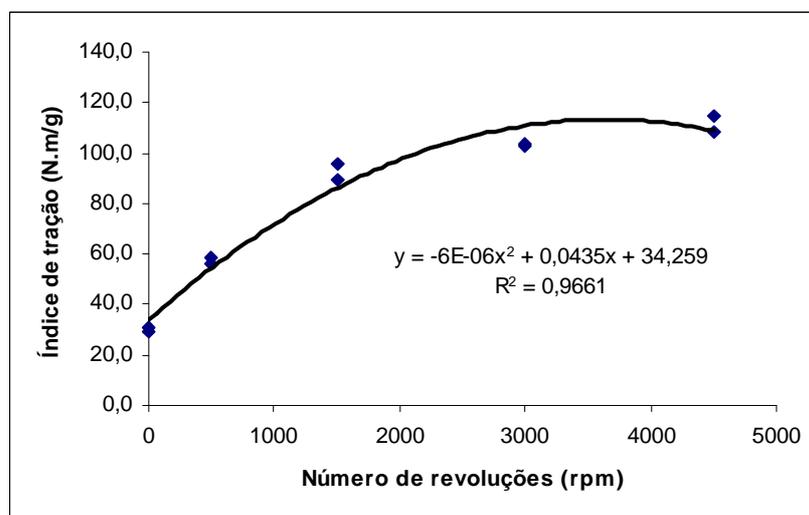


Figura 7 – Índice de tração em função dos níveis de refino das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*.

As propriedades a seguir foram avaliadas em relação ao índice de tração. O valor do índice de tração de 70 N.m/g é o valor normalmente considerado pelas fábricas de celulose kraft de eucalipto. Este valor indica o ponto máximo do índice de rasgo das polpas branqueadas, conforme mostrado na Figura 8, ou seja, existe uma tendência de redução deste índice, caso seja intensificado o refino. As propriedades a seguir foram relacionadas com o índice de tração das amostras. A análise estatística de identidade de modelos aplicada a todas as propriedades físico-mecânicas das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*, mostra que os dois tratamentos utilizados podem ser explicados por um único modelo, ou seja, o comportamento é o mesmo para as duas polpas a 5 % de significância, com exceção do volume específico aparente.

A resistência ao rasgo foi expressa na forma de índice de rasgo, o qual é o resultado da divisão da força média necessária para rasgar a folha pela gramatura da amostra. A resistência ao rasgo fica comprometida com o refino, devido as ações que afetam a integridade física e morfologia das fibras, principalmente em fibras longas. Ao contrário do que acontece com fibras

curtas, que têm no refino uma possibilidade de aumentar as ligações interfibrilares e, assim, adquirir maior resistência. O comportamento do índice de rasgo em função do índice de tração pode ser explicado pelo modelo apresentado na Figura 8 (análise de ANOVA - Quadro 5 do apêndice).

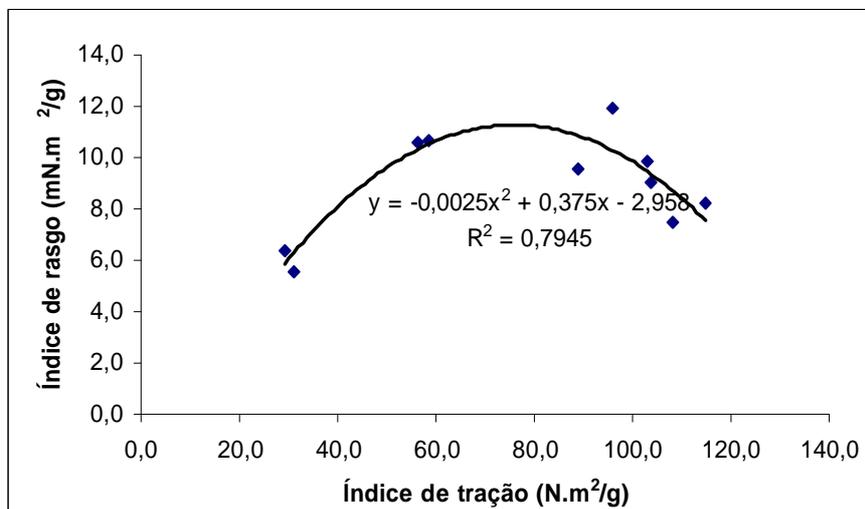


Figura 8 – Índice de rasgo em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e 15 kg/tas de *carryover*.

Um dos principais parâmetros geralmente observados para polpas voltadas para o mercado de papéis de imprimir e escrever é o consumo de energia de refino. Na Figura 9 é mostrado o comportamento do consumo de energia com o refino das polpas controle e com 15 kg/tas de *carryover*, explicado por um único modelo, segundo análise estatística testada (análise de ANOVA - Quadro 6 do apêndice).

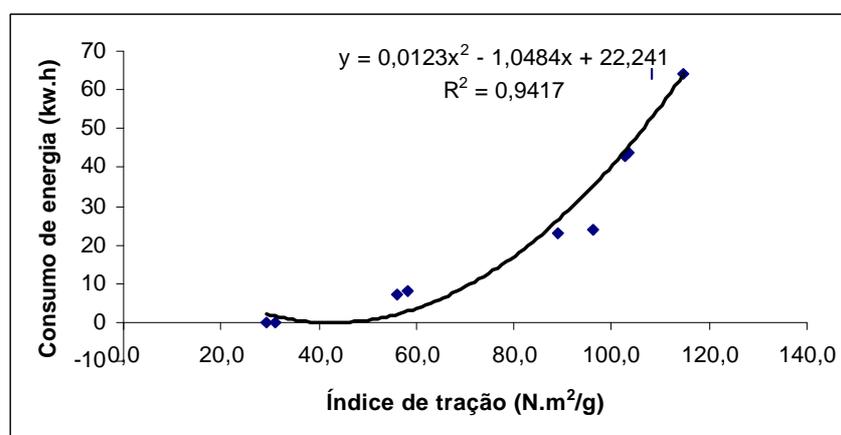


Figura 9 – Consumo de energia em função dos níveis de refino das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*.

Como consequência da intensidade de refino para atingir o índice de tração 70 N.m/g, tem-se o comportamento de sua drenabilidade. O *freeness* mede a capacidade de drenabilidade da polpa, de extrema importância para a formação da folha na máquina de secagem, pois afeta a velocidade e, portanto, a produção das máquinas. A drenabilidade diminui com o refino e também com o aumento do índice de tração, devido ao maior entrelaçamento das fibras. O comportamento da drenabilidade em função do índice de tração, para as duas polpas branqueadas, pode ser explicado pelo modelo apresentado na Figura 10 (análise de ANOVA - Quadro 7 do apêndice).

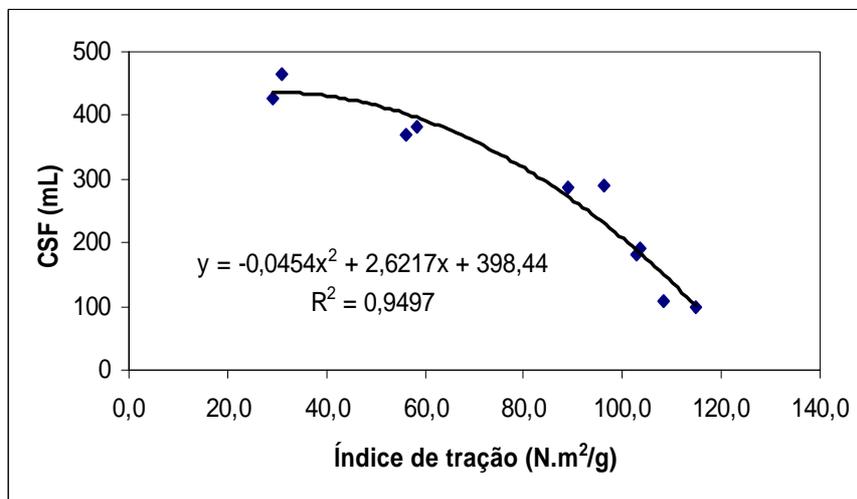


Figura 10 – Índice de tração em função da drenabilidade (*freeness*) das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*.

A resistência ao arrebentamento é definida como a pressão necessária para produzir o arrebentamento do material, ao se aplicar uma pressão necessária uniformemente crescente, transmitida por um diagrama elástico, de área circular, igual a 962 mm². Durante este teste, dois fenômenos ocorrem, o de compressão e o de tração. A compressão é afetada pelo comprimento das fibras, as de maior comprimento possuem maior resistência ao arrebentamento. A tração sofrida durante o teste é afetada com o aumento do número de ligações interfibras, as quais são aumentadas com o refino (Figura 11).

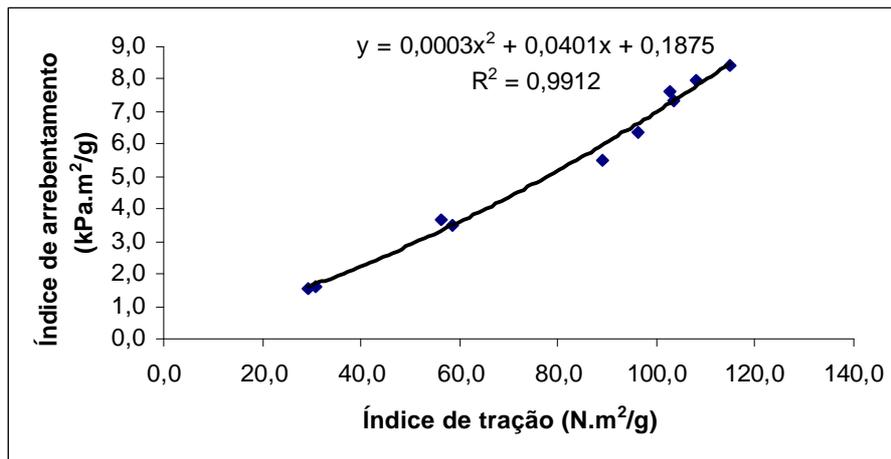


Figura 11 – Índice de arrebentamento em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*.

A estrutura da folha de celulose possui vários elementos, que formam interfaces entre si e com o ar. Devido a este fato, a luz incidente é refletida, dispersa e absorvida. Esses fenômenos são responsáveis pelas propriedades ópticas do papel. Quanto mais superfícies para refração e dispersão existirem na folha, menor será a quantidade de luz transmitida ao lado oposto, e maior será a opacidade. Quanto maior número de fibras e espaços vazios na estrutura da folha, mais intenso será o fenômeno de refração, pois a luz é obrigada a atravessar mais interfaces. Neste caso, maior será a área superficial interna da estrutura da folha favorecendo a dispersão, o que aumenta a opacidade e o coeficiente de dispersão de luz. Esse comportamento pode ser observado na Figura 12, quanto maior o refino, menor será a opacidade, devido a redução dos espaços vazios na superfície da folha.

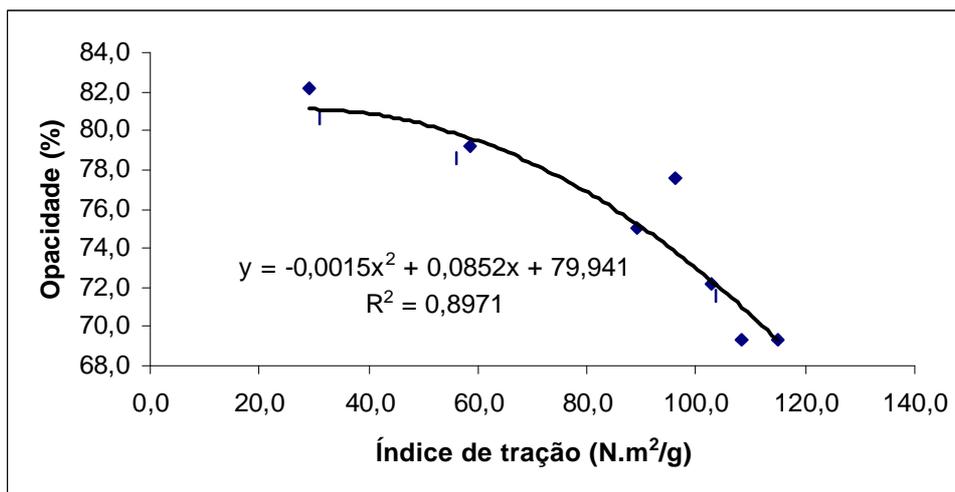


Figura 12 – Opacidade em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*.

A Figura 13 mostra o decréscimo do volume específico (*bulk*) das polpas, em função do índice de tração. Quanto à produção de polpas *tissue*, um dos principais parâmetros a ser considerado é o volume específico aparente (VEA). A análise estatística de identidade de modelos aplicada mostrou que o comportamento desta propriedade não pode ser resumido em apenas um modelo, ou seja, o volume específico aparente foi diferente entre as polpas controle e com 15 kg/tas de *carryover*. Polpas com menor índice de tração e maior valor de VEA são desejáveis para a produção de polpas voltadas para o mercado de *tissue*.

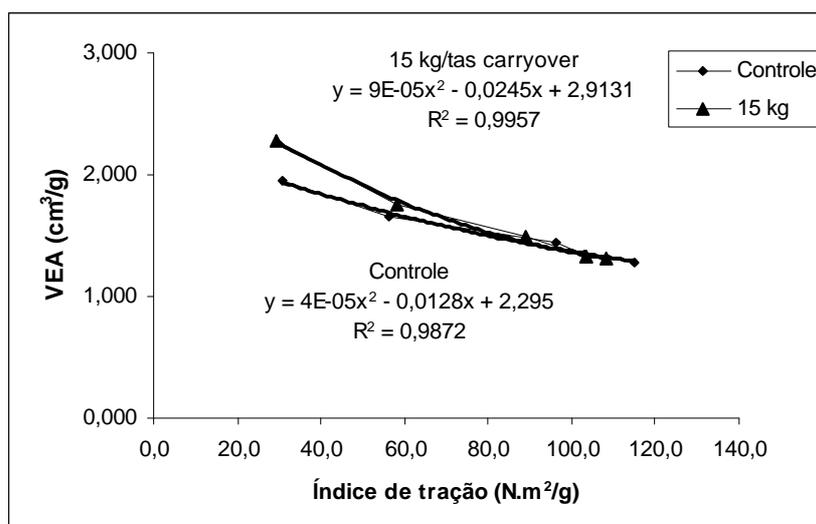


Figura 13 – Volume específico aparente em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 15 kg/tas de *carryover*.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foi avaliado o efeito da recirculação do filtrado alcalino como *carryover* à polpa pré-O₂ sobre a branqueabilidade da seqüência A/D(EP)DP. As propriedades químicas e físico-mecânicas da polpa final também foram determinadas. As principais conclusões foram:

- O consumo de permanganato de potássio da polpa pré-O₂ aumenta 12 e 43% com a adição de 5 e 15 kgDQO/tas de filtrado alcalino, respectivamente.

- A recirculação do filtrado alcalino proporcionou efeito bem mais evidente no número kappa da polpa (EP) que na alvura após o estágio (EP) e, até mesmo, após o estágio P final. O número kappa aumentou 57% quando foram aplicados 15 kg/tas de *carryover*, para um mesmo fator kappa aplicado no estágio A/D.

- O número kappa após o estágio (EP) não foi suficiente para estimar o consumo de reagentes químicos nos estágios de branqueamento, mesmo que a recirculação do filtrado tenha ocorrido apenas no primeiro estágio de branqueamento. É necessário obter os valores de alvura de toda a seqüência.

- O consumo de ClO₂ aumentou 13,7% com a adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* do filtrado alcalino (EP) aplicado à polpa pré-O₂.

- O consumo de H₂SO₄ aumentou 17,3% com a adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* do filtrado alcalino (EP) aplicado à polpa pré-O₂.

- Os principais efeitos do *carryover* do filtrado alcalino na polpa branqueada foram o aumento no teor de OX, na reversão de alvura e no teor de cálcio. A viscosidade e os teores de hemicelulose e de ácidos hexenurônicos não foram alterados na polpa. As propriedades físico-mecânicas da polpa refinada também não foram alteradas, com exceção do volume específico aparente.

5. REFERÊNCIAS

ALASTALO, J.; VEHMAA, J.; PIKKA, O.; GULLICHSEN, J. Improved bleaching by means of fractional washing. In: 2000 TAPPI PULPING/PROCESS AND PRODUCT QUALITY CONFERENCE. **Proceedings...** Boston: USA, 2000.

BUCHERT, J.; TELEMAN, A.; HARJUNPÄÄ, V. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine pulp kraft pulp. **Tappi Journal**. V.78, n.11, p.125, 1995.

BUCHERT, J.; BERGNOR, E.; LINDBLAD, G.; VILKARI, L.; EK, M. Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. **Tappi Journal**, v.80, n.6, p.65-71, 1997.

COLODETTE, J.L.; GOMES, C.M.; RABELO, M.; EIRAS, K.M. M. Progress in Eucalyptus kraft pulp bleaching. In: 2º COLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSA DE EUCALIPTO. **Proceedings...** Concepción: Chile, 2005.

COSTA, M.M.; CORREIA, F.M.; BISSIAT, J.I.; MOLINAR, P. Estudos de solubilização química de incrustações no estágio D₂ da seqüência EF – D₀EoD₁D₂. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL CONFERENCE, 1999, São Paulo. **Anais...** [s.n.], São Paulo, 1999.

CRUZ, M.P. Caracterização de extrato de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de polpa de celulose e papel. **Tese, MS**. UFV, 2004. 96 p. a ser publicada.

DENCE, C.; REEVE, D. **Pulp Bleaching. Principles and practice**. Atlanta, USA: Tappi Press, 1996. 868p.

KAAR, W.E.; COOL, L.G.; MERRIMAN, M.M.; BRINK, D.L. Te complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. **Journal of wood chemistry and technology**. V.11, n.4, 1991. p. 447-463.

KASEY, M.; LEONARD, I.; LYGO, D.; PROCTER, G. **Advance Practical Organic Chemistry**. New York: Chaptman and Hall, 1990. 264 p.

GHOSH, A.; NI, Y. Metal ion complexes and their relationship to pulp brightness. **JPPS**, v.24, n.1, 1998. 26-31p.

HISTED, J.; McCUBBIN, N.; GLEADOW, P.L. Water reuse and recycle. In: DENCE, C.W. e REEVE, D.W. **Pulp bleaching, principles and practice**. Tappi Press, Atlanta, 1996. p.660-666.

PALEOLOGOU, M. ; MAHMOOD, T. ; VOSS, R. ; BERRY, R. Progressive system closure: A Canadian perspective. In: 7th BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOODS COMPONENTS. **Proceedings...** UFV: Belo Horizonte, 2001. p.229-240.

PULS, J. Substrate Analysis of Forest and Agricultural Wastes. Capítulo do livro: **Bioconversion of forest and agricultural plant residues**. J N Saddler, 1993. 13-32p.

RISTOLAINEN, M. Analysis of the organic material dissolved during totally chlorine-free bleaching, 1999.

RISTOLAINEN, M.; ALÉN, R. Characterization of effluents from TCF bleaching of hardwood kraft pulp. **JPPS**, v.24, n.4, p.129-133, 1998.

SILVESTRE, A.; NETO, C.; E FREIRE, C. Componentes lipofílicos da madeira de eucalyptus globulus: composição e comportamento durante a produção de pasta de papel. **O papel**, 2005.

VUORINEN, T.; TELEMAN, A.; FAGERSTRÖM, P.; BUCHERT, J.; TENKANEN, M. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Washington. **Proceedings...** Washington-DC, 1996. v.1, p.43-52.

CAPÍTULO 3

EFEITO DA RECICLAGEM DO FILTRADO (EP) PARA A LAVAGEM DO ESTÁGIO O DA SEQÜÊNCIA OAD(EP)D, NO TEOR E COMPOSIÇÃO DE EXTRATIVOS DA POLPA E DO EFLUENTE

1. INTRODUÇÃO

Os extrativos podem ser divididos em três grupos principais: compostos alifáticos (alcanos, álcoois e ácidos graxos); terpenos e terpenóides; e compostos fenólicos (fenóis e ácidos fenólicos, flavonóides, lignanas, estilbenos e taninos). A presença dessas substâncias no processo de produção de celulose kraft pode causar vários problemas, como aumento no consumo de reagentes químicos; dificuldade na recuperação do licor de cozimento e formação de *pitch*. A presença de *pitch* no processo causa pintas na celulose, incrustações nos equipamentos e na máquina de secagem, provocando, conseqüentemente, perdas de produção, afetando assim a qualidade do produto final (escurecimento e impermeabilidade), levando à perda de clientes. Uma das formas de eliminação das pintas é o uso de aditivos químicos, o que leva ao aumento do custo de produção.

O termo *pitch* refere-se a incrustações compostas basicamente de material orgânico presente na madeira, como os ésteres graxos, insaponificáveis, ácidos graxos e resinosos, sendo a proporção maior dos insaponificáveis. O cálcio presente nesses depósitos se apresenta como carbonato de cálcio e/ou sais insolúveis. Ele também seqüestra o material orgânico, aumentando seu grau de depósito.

Algumas modificações no processo de produção kraft de celulose – como o cozimento estendido, a deslignificação com oxigênio e uma boa

lavagem da polpa marrom – facilitam a redução do conteúdo de lignina e extrativos antes de a polpa entrar na planta de branqueamento. Dessa forma, o material orgânico dissolvido nos filtrados desses processos (principalmente lignina e extrativos) é retornado para a combustão na caldeira de recuperação. A lavagem da polpa acaba tendo papel essencial na remoção dos extrativos. Estudos mostram também que a quantidade de esteróides presentes no efluente é mais dependente do tipo de madeira utilizado que do processo de cozimento e/ou branqueamento existente (BARROS, 2003).

A formação do *pitch* tende a aumentar com a utilização de fechamento de circuito das águas no branqueamento, diminuindo a saída desses contaminantes para o efluente, e, conseqüentemente, acumulando-o no processo. O acúmulo de íons metálicos na linha de fibras e/ou no ciclo de recuperação como resultado de um processo com circuito fechado também favorece o acúmulo dos extrativos nesses sistemas. Os extrativos da madeira podem reagir com os íons metálicos, formando sabões insolúveis podendo resultar em depósitos viscosos no processo. Esses sabões se formam em pH em torno de 6, onde os ácidos são ionizados. Com o aumento do fechamento de circuito, depósitos de sabões metálicos podem ser particularmente problemáticos na planta de branqueamento, como resultado dos extrativos da madeira que é carregada da lavagem da polpa marrom. Ainda não está muito claro quanto e quais os extrativos que se acumulam no processo, quando se recircula os filtrados do branqueamento.

O conhecimento do comportamento desses compostos pode contribuir para a sua remoção ou minimização. Vários benefícios podem ser alcançados no processo, como redução de consumo de reagentes químicos, melhoria na qualidade do efluente, maior estabilidade do processo e, principalmente, uma melhor qualidade do produto final.

O principal objetivo deste estudo foi determinar o efeito do fechamento parcial de circuito, com a recirculação do filtrado alcalino da seqüência A/D(EP)DP para a lavagem da polpa pré-O₂, no tipo e na quantidade dos compostos extraíveis em diclorometano e acetato de etila. Foram analisados os extrativos retidos na polpa e nos filtrados A/D e EP gerados a partir do branqueamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

2.1.1 Coleta e preparo das amostras

Amostras de polpa deslignificada com O₂ (pré-O₂) e de filtrados do branqueamento de uma seqüência ECF, D(EOP)DP, foram coletadas em uma fábrica de celulose kraft de eucalipto. A amostra de polpa foi lavada com excesso de água, conforme descrito no item 2.1.1 do Capítulo 2. Foi realizado o branqueamento da polpa pré-O₂, utilizando a seqüência A/D(EP)DP, conforme descrito no item 2.2.1 do Capítulo 2. Foi aplicado 15 kgDQO/tas como *carryover* do filtrado alcalino à polpa pré-O₂ antes de esta ser encaminhada para o branqueamento. A polpa branqueada e os filtrados, após os tratamentos, foram coletados para identificação e quantificação dos compostos extraíveis em diclorometano e acetato de etila.

2.2 Métodos

2.2.1 Procedimentos analíticos

2.2.1.1 Metodologia para obtenção dos extrativos na polpa

Prepararam-se 10 folhas de 5 g a.s. de polpa lavada, conforme método TAPPI - 218. As folhas foram acondicionadas em sala climatizada e, posteriormente desintegradas manualmente e foram pesadas 10 g a.s. da amostra para executar a extração. A extração foi realizada utilizando o aparelho Soxlet com diclorometano (DCM) por 16 horas e, em seguida, extraída com acetato de etila por mais 16 horas (SILVESTRE et al., 2005). Após a extração, a amostra foi concentrada em evaporador rotativo e transferida para um frasco de vidro, previamente seco e pesado. Por meio da diferença de massa do frasco previamente seco e com a amostra, foi determinado o teor de extrativos.

2.2.1.2 Metodologia para obtenção dos extrativos nos filtrados

Para determinação de extrativos nos filtrados, foi realizada uma extração líquido-líquido com 50 mL da amostra. A amostra foi filtrada em uma membrana de 0,45 µm. Posteriormente o pH foi ajustado para aproximadamente 2,0 com adição de H₂SO₄ 0,1 mol/L. A extração com DCM foi feita com adição de 15 mL de DCM em cinco vezes. Esse procedimento foi refeito para a extração

seqüencial com acetato de etila (SILVESTRE et al., 2005). Para evitar formação de emulsão na extração com DCM, adicionou-se solução saturada de NaCl. Ao se isolar, compostos orgânicos de soluções aquosas, deve ser considerado, o fato de que a solubilidade de substâncias orgânicas diminui consideravelmente pela presença de sais inorgânicos dissolvidos. Esse efeito é chamado de *salting out* (KAZEY, 1990). A consequência da adição do cloreto de sódio, é que a solubilidade do solvente orgânico, parcialmente miscível, diminui consideravelmente na solução salina, reduzindo, assim, a perda de solventes na extração. Após a extração, adicionou-se $MgSO_4$ sólido para auxiliar a separação da fase aquosa eventualmente misturada à fase orgânica, e a amostra foi então filtrada. A fase orgânica contendo os extrativos foi concentrada em evaporador rotativo e transferida para um frasco de vidro, previamente seco e pesado. Por meio da diferença entre a massa do frasco previamente seco e daquele com a amostra, foi determinado o teor de extrativos.

2.2.1.3 Análise dos extrativos por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM)

2.2.1.3.1 Análise qualitativa dos extrativos

Para a análise dos extratos por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (CG-EM), foi necessária a sua derivatização. Para isto, pesaram-se 3 mg do extrato e transferiu-se para um vidro cônico, onde ocorreu a reação. Adicionaram-se 60 μ L de piridina e 100 μ L da mistura reacional de *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) contendo 4% de trimetilclorosilano (TMCS). A mistura foi aquecida a 70 °C por 30 minutos e injetou-se 1 μ L da mistura no CG/EM (SJÖSTRÖM et al., 1998). Esse procedimento foi executado em duplicata.

Os extratos sililados foram analisados por CG/EM, utilizando-se o aparelho da marca Shimadzu, modelo CG/MS PQ5050A, com coluna capilar de sílica fundida DB-1 (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno; filme de 0,25 μ m) e hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor foi de 290 °C. Para a coluna, a temperatura inicial de 80 °C por cinco minutos, aumentando de 80 °C

a 285 °C na taxa de 4 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 40 minutos. A temperatura do detector foi de 290 °C, e na interface do sistema CG/EM, de 290 °C (SILVESTRE et al., 2001; FREIRE et al., 2002). O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) e varredura de massa entre os intervalos de 30 e 600 Da.

A identificação dos compostos foi feita por meio da comparação dos espectros de massas das amostras com aqueles existentes no banco de dados do aparelho (Wiley, 7ª edição), com dados da literatura (CRUZ, 2004; BARROS, 2003) e também com a injeção de amostras padrões.

2.2.1.3.2 Análise semiquantitativa dos extrativos

Para a análise quantitativa o aparelho CG-EM foi calibrado com compostos de referência, representativos das principais classes de compostos presentes nas amostras (utilizou-se hexadecan-1-ol, ácido hexadecanóico, ácido *trans*-felúrico e β -sitosterol) A calibração foi feita utilizando-se os padrões internos ácido hexanodióico, e o tetracosano (na concentração de 0,15625 mg/mL).

É importante que os padrões internos não possuam tempos de retenção (t_R) muito diferentes daquelas das amostras, a fim de minimizar erros analíticos. Utilizou-se até o t_R de 37 min a área do ácido hexanodióico, e após t_R de 38 min, a área do tetracosano.

Os respectivos fatores de resposta relativos (FRRs) para os compostos de referência, necessários para a quantificação das áreas dos picos de cada componente das amostras, foram calculados a partir da média de 16 análises, com os compostos na concentração de 0,1525 mg/mL após silição com BSTFA e TMSCI em piridina. Os FRRs dos padrões externos utilizados para quantificação dos compostos foram determinados por Cruz (2004).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Identificação por espectroscopia de massas

Antes de serem analisados por cromatografia gasosa, os extratos da polpa e dos filtrados foram submetidos a uma derivatização. A metodologia convenientemente aplicada foi a sililação. A adição do grupo trimetilsilil (TMS) ao grupo funcional polar do composto confere estabilidade térmica e química, além de maior volatilidade (GOTILIEB, 1968).

O processo de derivatização visa substituir os hidrogênios por grupos trimetilsilil (TMS). Inicialmente, os extratos foram solubilizados em piridina e, em seguida, foi adicionada a mistura de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e o trimetilsilano (TMCS) utilizados nas reações. Um esquema da reação é ilustrado na Figura 1.

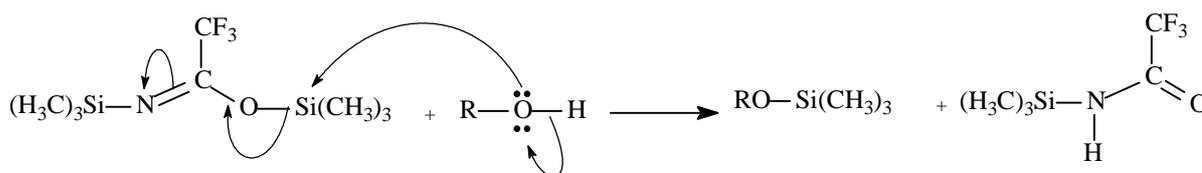


Figura 1 – Reação de trimetilsililação.

Para ilustrar os resultados obtidos, as Figuras 2 e 3 apresentam os cromatogramas dos extratos em DCM e acetato de etila (AcOEt) da polpa pré- O_2 . Observa-se que alguns compostos que não apareciam no extrato em DCM, eles aparecem no extrato em AcOEt, principalmente os de baixa massa molecular por serem mais polares. No entanto, os esteróides são praticamente removidos em sua totalidade nos extratos em DCM, além de serem os de maior predominância nesses extratos, como o β -sitosterol. O cromatograma do extrato em DCM apresentou aproximadamente 61 picos, sendo possível a identificação de 53 deles. O cromatograma do extrato em AcOEt apresentou aproximadamente 59 picos, sendo possível a identificação de 51 deles. Alguns dos compostos foram caracterizados parcialmente, pela análise de seus

espectros de massas. Essa caracterização parcial consistiu na identificação da classe química dos compostos.

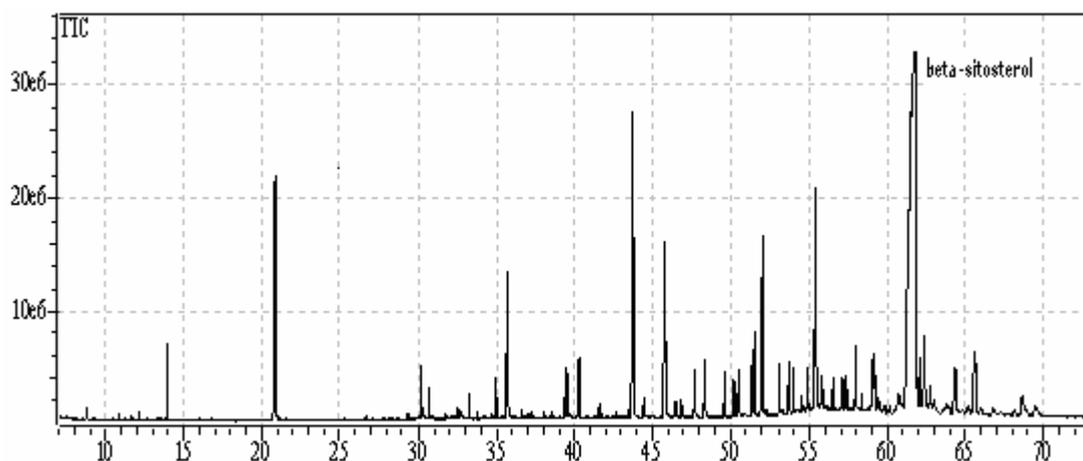


Figura 2 – Cromatograma do extrato em DCM da polpa pré-O₂.

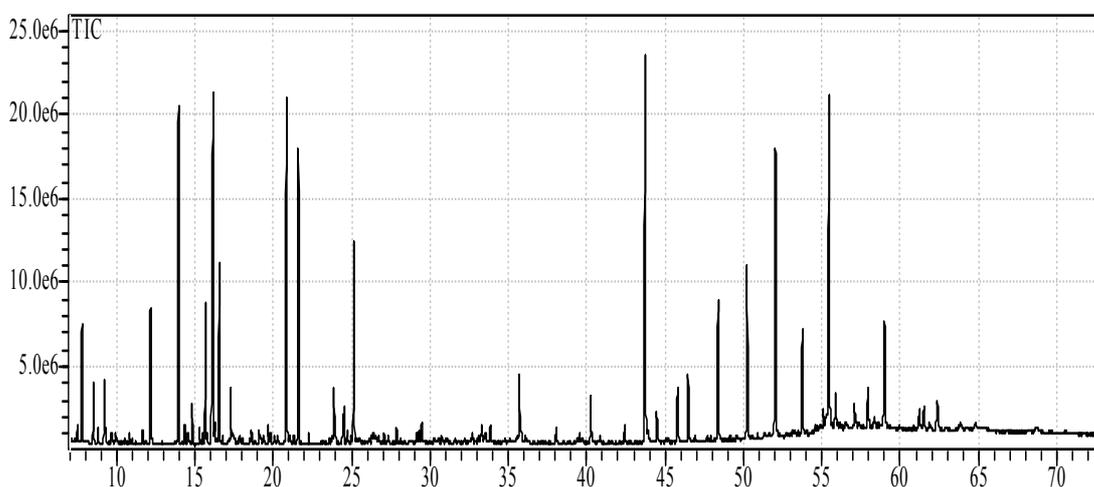


Figura 3 - Cromatograma do extrato em acetato de etila da polpa pré-O₂

3.1.1 Ácidos carboxílicos de baixa e alta massa molecular

Os principais compostos identificados são formados por ácidos carboxílicos alifáticos de baixa e alta massas moleculares (ácidos graxos). Os ácidos graxos são originados principalmente dos triglicerídeos presentes em todas as espécies de madeira, os quais são saponificáveis sob condições alcalinas durante o cozimento (BACK e ALLEN, 2000). Os ácidos carboxílicos hidrolisados são provenientes da degradação dos carboidratos durante os estágios de branqueamento (GELLERSTED e DAHLMAN, 2003).

Os principais ácidos graxos encontrado nas amostras foram os ácidos tetracosanóico (ácido mirístico), pentadecanóico, hexadecanóico (palmítico),

octadecanóico (ácido esteárico), icosanóico, heneicosanóico, docosanóico, tricosanóico, tetracosanóico, pentacosanóico, hexacosanóico e octacosanóico. O espectro de massas dessa classe de compostos apresenta padrão de fragmentação característico (FREIRE et al., 2003), em que os principais picos foram o pico-base $m/z = 73$ $[(CH_3)_3Si]^+$, picos intensos em $m/z = 117$ $[TMSOOC]^+$, 132 $[TMSOOCCH_3]^+$, 145 $[TMSOOCCH_2=CH_2]^+$; observa-se também o pico $m/z = 425$ $[M-15]^+$, como mostrado na Figura 4. O pico do íon molecular em $m/z 440$ $[M]^+$, também é observado no espectro.

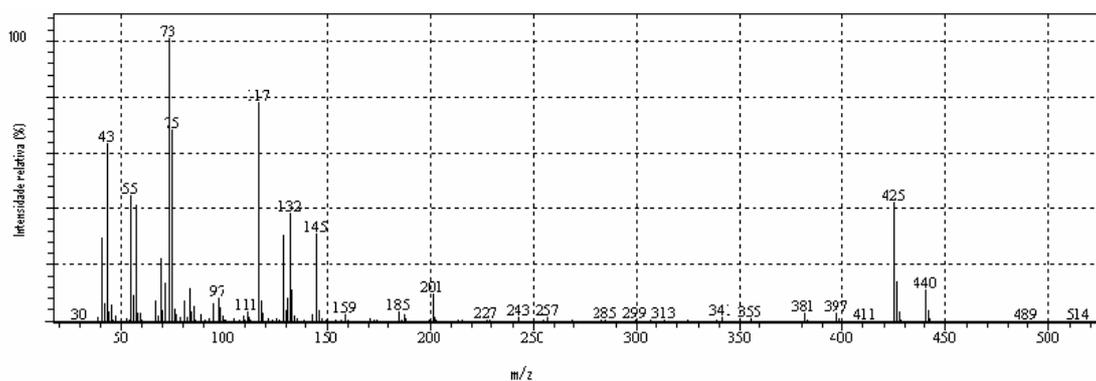


Figura 4 – Espectro de massas do ácido tetracosanóico derivatizado com TMS.

Os ácidos graxos insaturados possuem fragmentações diferentes, como é o caso do ácido hexadec-9-enóico (palmitoleico), mostrado na Figura 5. Os picos $[M]^+$, $[M-15]^+$ e $m/z 73$ continuam sendo característicos, e os picos $m/z 117$, 132 e 145 também são observados.

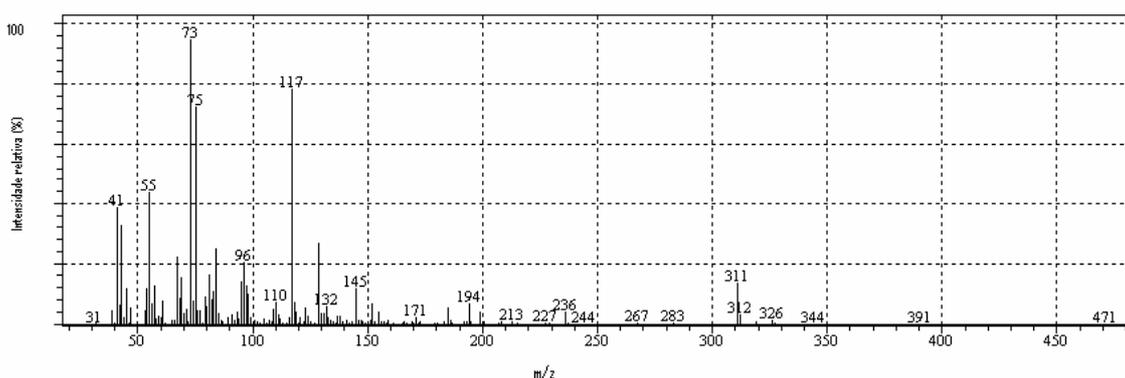


Figura 6 - Espectro de massas do ácido hexadec-9-enóico.

Além dos ácidos graxos saturados e insaturados, estão também presentes, em menor quantidade, os ácidos α -hidroxilados e, em maior quantidade, os ω -hidroxilados, como os ácidos 2-hidroxidocosanóico, 2-

hidroxitricosanóico, 2-hidroxitetracosanóico, 2-hidroxiexacosanóico, 22-hidroxidocosanóico, 24-hidroxitetracosanóico e 26-hidroxiexacosanóico.

O espectro de massas do derivado sililado dos ácidos α -hidroxilados contém picos característicos de compostos alifáticos de trimetilsiléter ($[M-117]^+$ e o pico $[M-15]^+$). O pico correspondente ao fragmento $[M-117]^+$ indica a α -clivagem, confirmando a presença do grupo hidroxila na posição α do ácido graxo. O pico em m/z 147, também característico desses hidroxiácidos, se deve a um rearranjo do grupo trimetilsilil, dando origem ao fragmento $[(CH_3)_2=O-Si-(CH_3)_3]^+$. Na Figura 6 pode-se observar o espectro do ácido 2-hidroxidocosanóico.

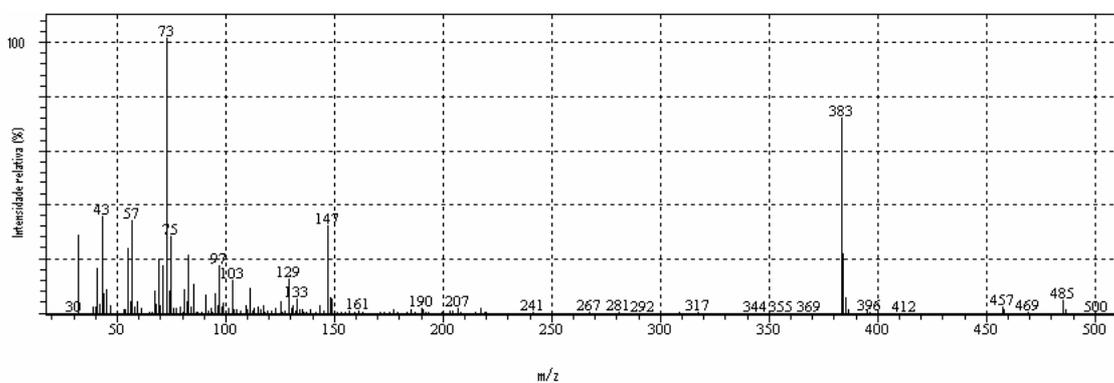


Figura 6 - Espectro de massas do ácido 2-hidroxidocosanóico.

Os picos característicos dos ácidos ω -hidroxilados são aqueles relativos ao íon molecular $[M^+]$ pouco intenso, o pico intenso do íon $[M-15]^+$ e o pico em m/z 147. Os picos em m/z 204 e 217 são resultados do rearranjo do grupo trimetilsilil em compostos de cadeia longa e apresentam-se também nos espectros dos ácidos ω -hidroxilados ou nas estruturas dicarboxílicas, de cadeia longa. Entretanto, a presença específica dos íons m/z 89 e 103 é característica de álcoois alifáticos e hidroxiácidos, descartando a possibilidade de ser um ácido dicarboxílico de cadeia longa (BARROS, 2003). O espectro de massas do 24-hidroxitetracosanóico é mostrado na Figura 7.

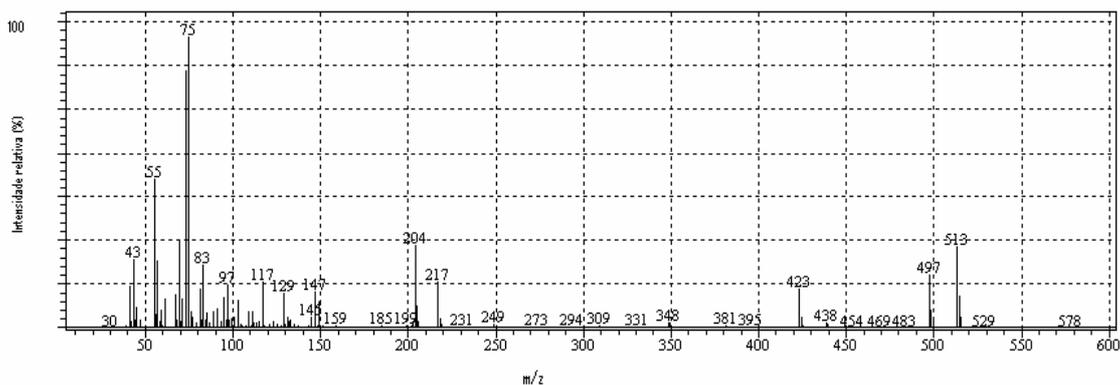


Figura 7 - Espectro de massas do ácido 24-hidroxitetracosanóico.

Ácidos carboxílicos hidroxilados de baixa massa molecular também foram encontrados, principalmente nos extratos, obtidos com acetato de etila, devido à degradação dos açúcares nos estágios de branqueamento. Muitos desses compostos foram de difícil identificação, em decorrência da falta de padrões. Os mais abundantes foram os ácidos 2-metil-2-hidroxiopropanóico, glicoxálico, 3-hidroxiopropanóico, 2-metil-2-hidroxiopropanóico, pirotartárico, além de alguns ácidos dicarboxílicos, como o 1,4-butanodióico (ácido succínico). Para exemplificar, é mostrado na Figura 8 o espectro de massas do 3-hidroxiopropanóico: o pico-base é o m/z 147 $[(CH_3)_2=O-Si-(CH_3)_3]^+$ e o pico m/z = 73 $[(CH_3)_3Si]^+$ também está presente.

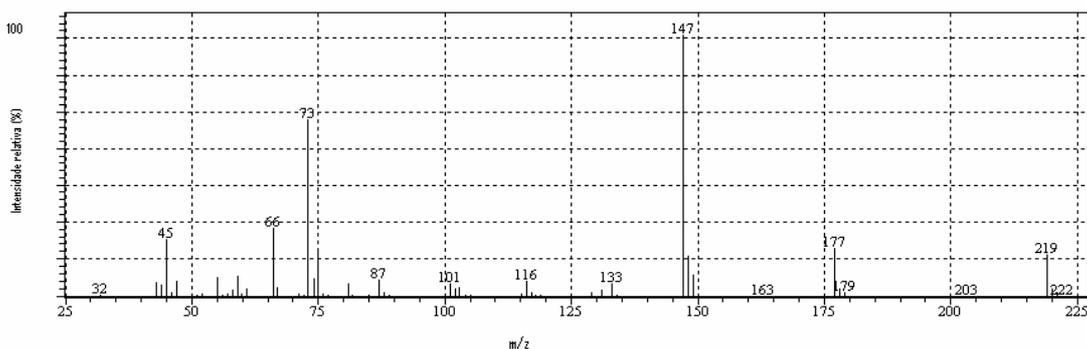


Figura 8 - Espectro de massas do ácido 3-hidroxiopropanóico.

3.1.2 Esteróides

Uma das classes mais abundantes presentes nas amostras analisadas foram os esteróides. Esses compostos se apresentam em grande quantidade na madeira, sendo os principais compostos presentes no *pitch* (Gutiérrez, citado por BARROS, 2003; SILVESTRE, 2005).

Para exemplificar a identificação de algumas substâncias dessa classe de compostos, por meio do espectrômetro de massas, serão destacados os padrões de fragmentação característicos.

Os espectros de massas dos esteróides trimetilsililados mostram claramente os picos dos íons moleculares, fornecendo, assim, informação sobre a massa molecular. As fragmentações dessa classe de compostos são muito similares. Um exemplo típico é a presença do β -sitosterol com fragmentos característicos em m/z 486 $[M]^+$, 471 $[M-CH_3]^+$, 396 $[M-TMSOH]^+$, 381 $[M-TMSOH-CH_3]^+$, 357 $[M-TMSOCHCHCH_2]^+$, 129 $[TMSOCHCHCH_2]^+$ e m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$ (Figura 9), que são íons característicos de esteróides. Alguns esteróides foram identificados pelo mesmo padrão de fragmentação e pelo íon molecular, como β -sitostanol, estigmasta-2,5-dien-7-ona e esqualeno. Entretanto, outros esteróides foram apenas identificados como dentro desta classe, segundo os mesmo padrões de fragmentação (Figura 10).

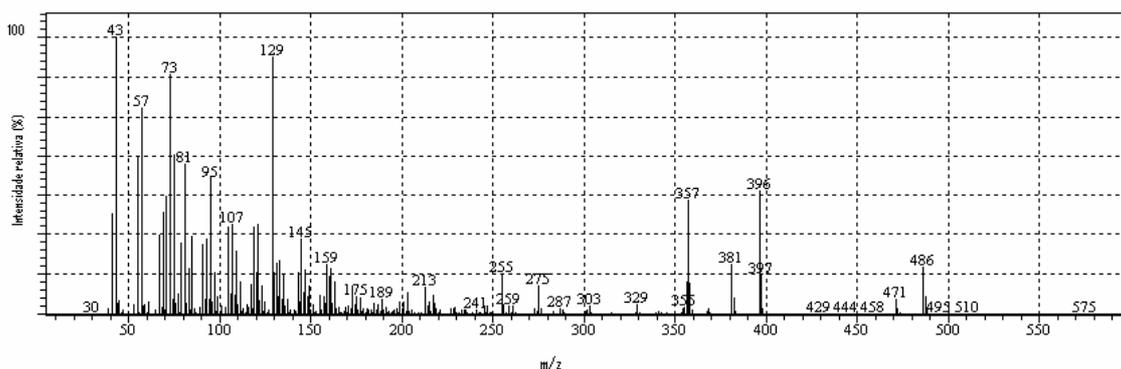


Figura 9 - Espectro de massas do β -sitosterol.

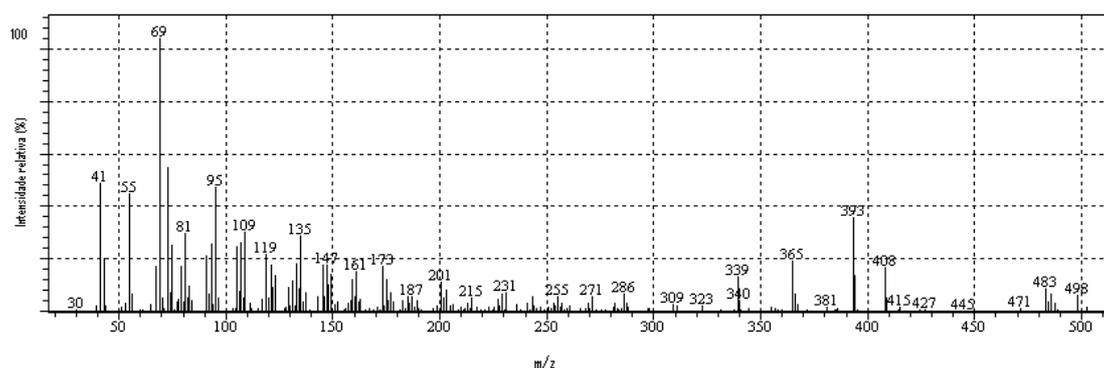


Figura 10 - Espectro de massas de um esteróide não identificado com $m/z = 498 [M^+]$.

3.1.3 Compostos aromáticos

Alguns compostos aromáticos também foram identificados nos extratos analisados por CG-EM. Aqueles encontrados em maior quantidade foram os ácidos 2-furanocarboxílico, 2,5-furanocarboxílico e vanílico. Além desses, o ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, o ácido abiético e diidroabiético, o ácido benzóico, o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, o ácido 2-tiofenocarboxílico, o ácido 4-hidroxifenilático, o ácido 3-metoxi-4-hidroxifenilpirúvico e a lactona do ácido 3-dioxi-2,5-hidroxi-2-(hidroximetil)-pentônico foram também identificados, porém em quantidades pequenas.

O padrão de fragmentação dos compostos aromáticos apresenta-se bem variado. O espectro de massas do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico apresentou picos intensos em m/z 284 $[M^+]$, 269 $[M-CH_3]^+$ e 225 $[M-OTMS]^+$, além do pico-base em m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$, como é mostrado na Figura 11.

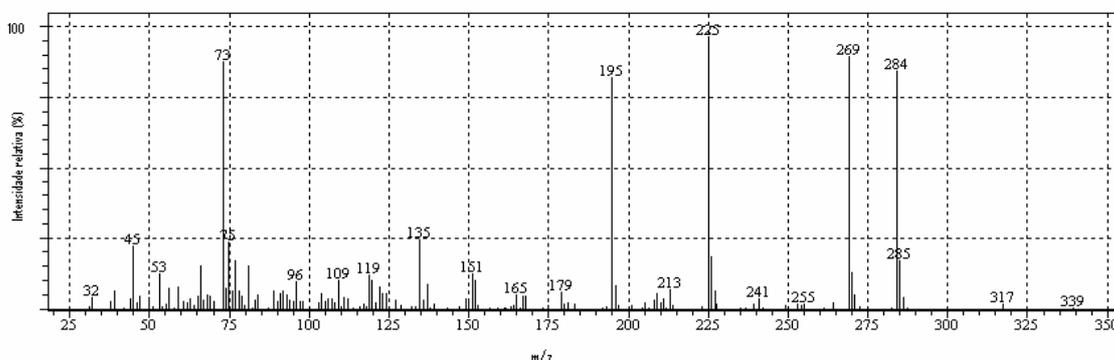


Figura 11 – Espectro de massas do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico.

3.1.4 Álcool

Álcoois alifáticos de cadeia curta e longa representam uma pequena porção do total de extrativos lipofílicos analisados por CG-EM. O glicerol foi o componente encontrado em maior quantidade nessa classe de compostos. Outros álcoois também presentes foram hexadecan-1-ol, octadecan-1-ol, docosan-1-ol, tetracosan-1-ol, hexacosan-1-ol, heptacosan-1-ol e octacosan-1-ol, além de alguns álcoois poliidroxiados não identificados. O íon molecular dos álcoois nem sempre está presente, mas o pico $[M-15]^+$ relativo à perda de um grupo CH_3 é quase sempre intenso (SILVERSTEIN, 2002). Os fragmentos característicos para identificação dos álcoois, como o hexacosan-1-ol, são m/z 439 $[M-CH_3]^+$ e 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$, como pode ser observado na Figura 12.

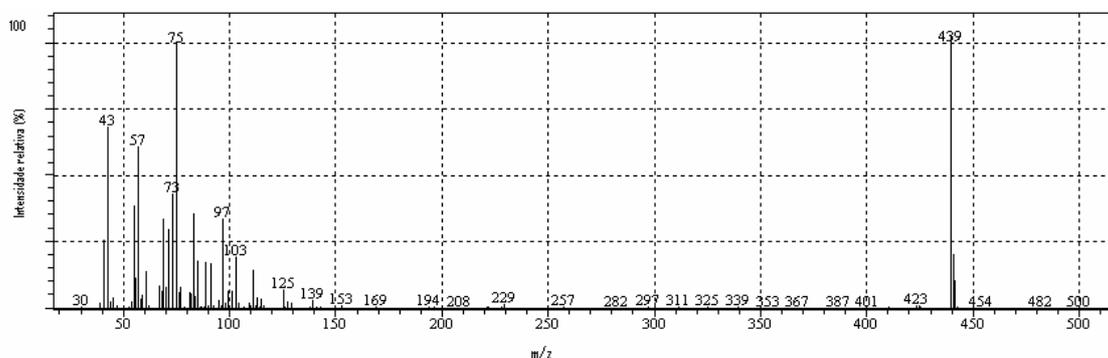


Figura 12 - Espectro de massas do hexacosan-1-ol.

3.1.5 Carboidratos

A quantidade de carboidratos nas amostras foi desprezível, como esperado, já que esses compostos não são extraídos pelos solventes analisados. Os carboidratos são de difícil identificação quando submetidos a análise por cromatografia gasosa, pois a reação de silição origina aproximadamente quatro picos correspondentes a isômeros (GULLICHSEN, 2000). Os carboidratos foram então identificados, de modo geral, de acordo com seu padrão de fragmentação, o qual possui picos característicos em m/z 191, 204 e 217, como mostrado na Figura 13.

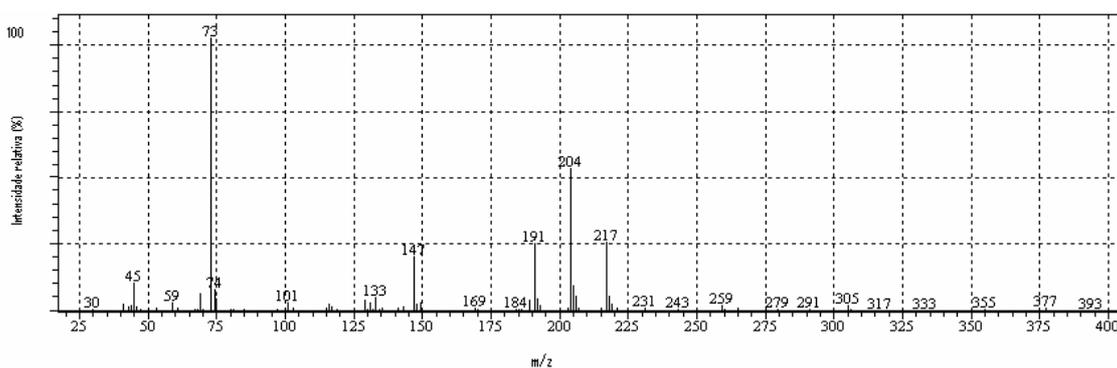


Figura 1 – Espectro de massas da xilose.

3.1.6 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos representam uma pequena classe de compostos lipofílicos encontrados nos extratos analisados. A identificação desses compostos por CG-EM não foi possível, devido à similaridade de fragmentação entre os compostos dessa família. O padrão de fragmentação é estabelecido de acordo com a Figura 14.

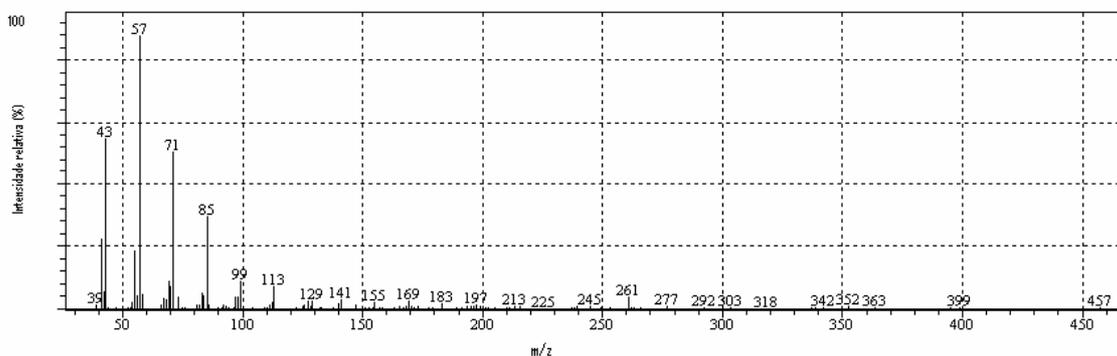


Figura 14 - Espectro de massas-padrão para os hidrocarbonetos.

3.1.7 Compostos clorados

Poucos compostos clorados foram detectados, provavelmente em razão da pouca quantidade existente nas amostras. Ainda assim, foram identificados alguns compostos aromáticos clorados com a ajuda dos padrões de fragmentação dos compostos aromáticos e, principalmente, devido ao $M + 2$, com intensidade aproximadamente igual a um terço da intensidade do pico do íon molecular. Compostos que contêm dois átomos de cloro mostram um pico $M + 4$, além do pico $M + 2$ (SILVERSTEIN, 2002). O espectro de massas do ácido 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico é apresentado na Figura 15. O

pico M + 2 do ácido 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico tem a intensidade a cerca de um terço da intensidade do pico do íon molecular (m/z 376). Os fragmentos que contêm cloro também mostram picos em M + 2 na mesma intensidade.

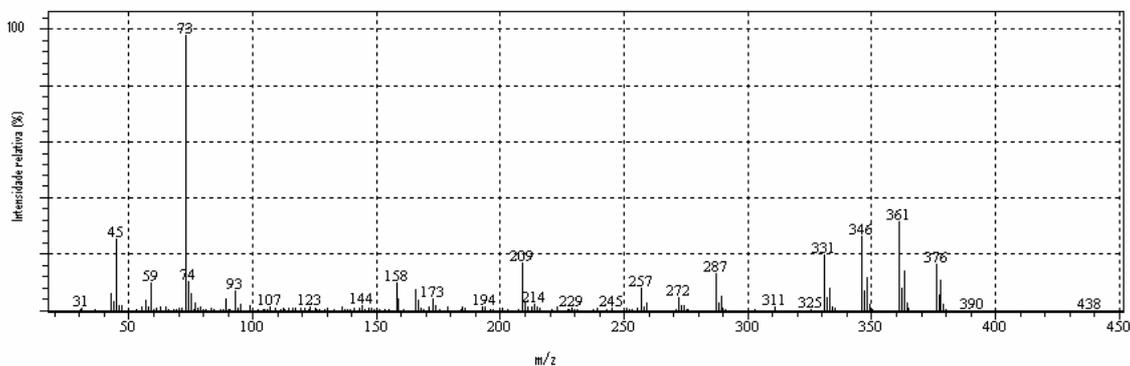


Figura 15 – Espectro de massas do ácido 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico.

Outros compostos clorados também foram detectados, porém não identificados. Entretanto, o mesmo padrão de fragmentação na presença do cloro foi encontrado (Figura 16).

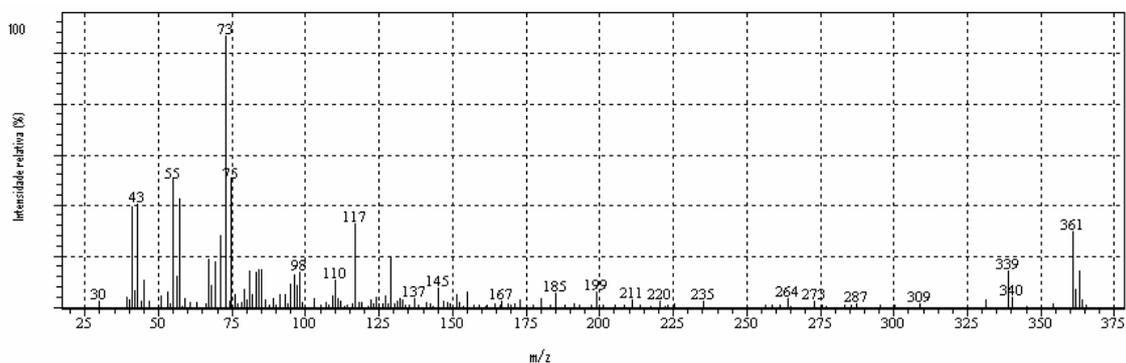


Figura 16– Espectro de um ácido graxo clorado com 17 carbonos.

3.2 Quantificação dos compostos identificados por espectroscopia de massas

A precisão da análise quantitativa em cromatografia gasosa tem sido assunto de investigação. Os erros podem surgir de numerosas fontes, principalmente na manipulação e preparação da amostra, no procedimento de injeção, na resolução, no detector e, finalmente, no processamento dos dados. Para minimizar o problema da variação de volume da amostra, o uso do padrão interno, além do padrão externo, é uma grande ferramenta. Esse método envolve a adição de um composto-referência, com concentração conhecida, à

amostra, antes da injeção. A razão das áreas dos picos do componente da amostra, em relação ao composto-referência, é calculada. Essas razões são independentes da quantidade de amostra injetada, pois todos os picos irão variar na mesma proporção (GRANT, 1995).

Para aplicar o método do padrão interno, os fatores de resposta relativos (FRRs) foram primeiramente determinados pela preparação da mistura dos padrões hexadecan-1-ol, ácido hexadecanóico, ácido *trans*-felúrico e β -sitosterol de concentração conhecida e do padrão interno. Esses fatores foram calculados através da equação 1:

$$RRF_i = A_i \times C_s / A_s \times C_i$$

Em que: RRF_i = fator de resposta para o componente;

A_s = área do pico dada pelo padrão interno;

C_s = concentração conhecida do padrão interno;

A_i = área do pico dada pelo composto e;

C_i = concentração do composto.

Os FRRs dos padrões externos utilizados para quantificação dos compostos foram determinados por Cruz (2004). De posse dos FRRs dos padrões e através das áreas dos picos das amostras analisadas, a concentração da amostra foi calculada pela mesma equação, ou seja:

$$C_i = A_i \times C_s / A_s \times FRR_i$$

Para os compostos de uma mesma classe foi usado o mesmo FRR (Quadro 1), o que resulta em um erro; por isso, essa análise pode ser considerada como semiquantitativa.

Quadro 1 – Fatores de retenção relativo (FRRs) dos padrões externos utilizados na quantificação das classes de compostos (CRUZ, 2004)

Padrões externos	Classe de compostos	FRR com base no ácido hexanodióico	FRR com base no tetracosano
Hexadecan-1-ol	Álcool, Carboidratos	1,124	0,75
Ácido hexadecanóico	Ácidos graxos e carboxílicos hidroxilados	1,000	0,626
Ácido <i>trans</i> -ferúlico	Aromático	0,753	0,456
β -sitosterol	Esteróide	0,774	0,541
Tetracosano	Hidrocarboneto	1,593	-
Compostos não identificados	-	1,000	1,000

3.3 Caracterização dos extrativos na polpa original pré-O₂

A quantidade de extrato obtido da polpa pré-O₂ após extração com DCM seguido de AcOEt e a quantidade de compostos identificados por CG/EM estão mostradas na Figura 17. Observa-se que a quantidade de compostos que foram detectados no extrato em DCM foi maior que a do extrato obtido em AcOEt. No geral, a quantidade detectada foi muito pequena, cerca de 11% apenas.

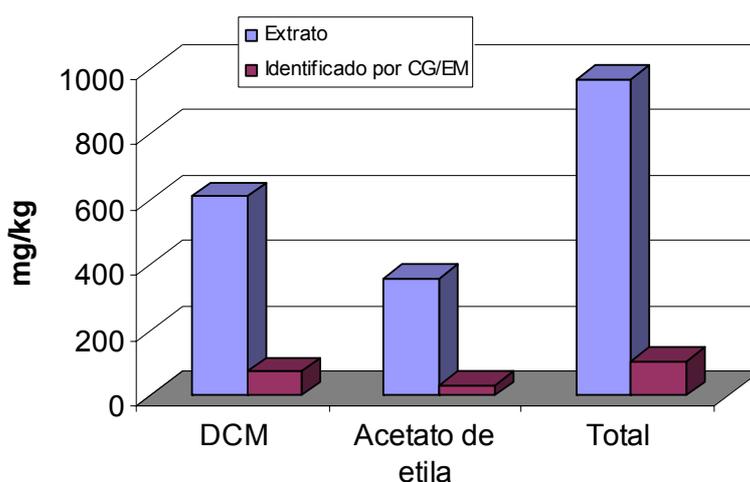


Figura 17 – Quantidade de extrato obtidos da polpa pré-O₂ após extração com DCM seguido de AcOEt em mg/kg e quantidade de compostos identificados por CG/EM (mg/kg).

Os compostos identificados na polpa pré-O₂ estão mostrados no Quadro 1 do apêndice. A maior parte deles é formada por esteróides e/ou triterpenos e ácidos graxos, além de alguma quantidade de álcoois, hidrocarbonetos, compostos aromáticos e carboidratos (Figura 18). Os compostos que merecem destaque foram, na classe dos esteróis, o β-sitosterol (50%) e o β-sitostanol (8,8%), representados na Figura 19. Os principais ácidos graxos encontrados foram ácido hexadecanóico (ácido palmítico), tetracosanóico, hexacosanóico, octacosanóico e alguns ω-hidroxiados, como o 26-hidroxiexacosanóico (Figura 20). Uma boa quantidade de ácidos carboxílicos de baixa massa molecular foi encontrada nos extratos em AcOEt (Figura 21), o qual é um solvente mais polar, além de alguns ácidos graxos já extraídos em DCM.

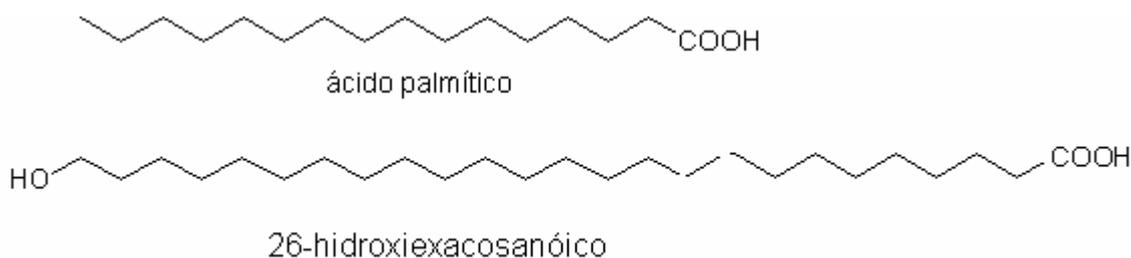


Figura 20 - Principais ácidos graxos encontrados na polpa pré-O₂

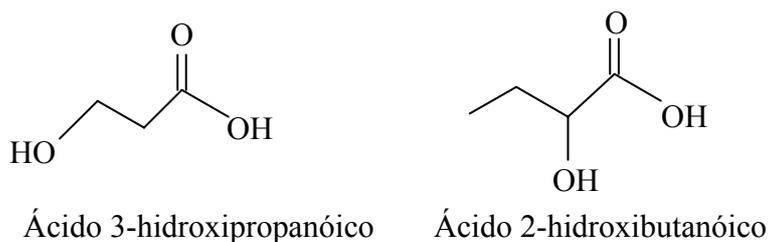


Figura 21 – Principais ácidos carboxílicos hidroxilados encontrados na polpa pré-O₂.

3.4 Caracterização dos extrativos nos filtrados A/D e (EP) originais

A quantidade de extrato obtido a partir dos filtrados A/D e (EP) coletados da fábrica após extração com DCM seguido de AcOEt e a quantidade de compostos identificados por CG/EM estão mostradas na Figura 22. Observa-se que as quantidades de compostos que foram detectados são muito pequenas em torno de 4%.

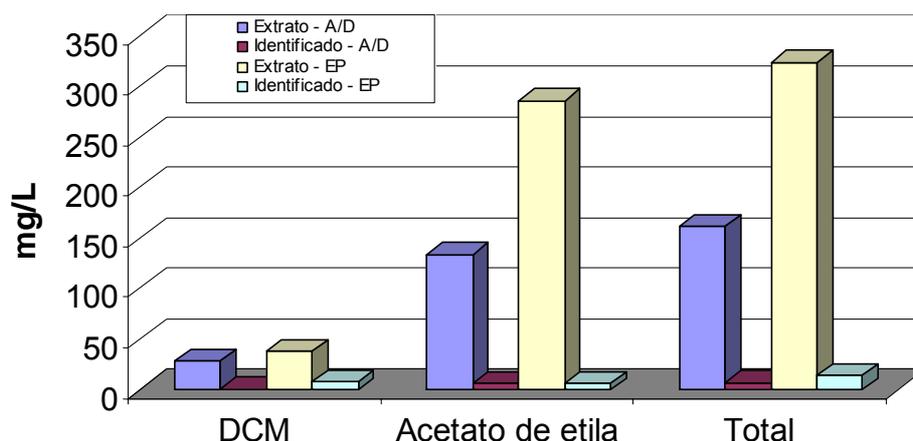


Figura 22 – Quantidade de extrato obtidos dos filtrados A/D e (EP) após extração com DCM seguido de AcOEt em mg/kg e quantidade de compostos identificados por CG/EM (mg/kg).

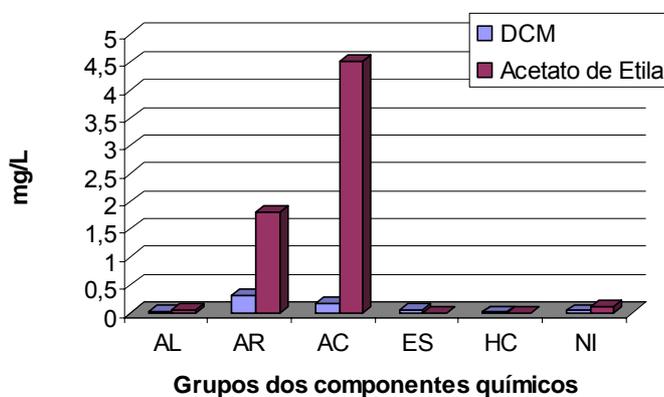
A identificação dos compostos presentes nos filtrados A/D e (EP) originais é apresentada no Quadro 2 do apêndice. Os principais compostos encontrados a partir dos extratos em DCM seguido de acetato de etila foram os ácidos carboxílicos de cadeia curta e longa, destacando-se os ácidos 2-metil-2-hidroxiopropanóico, 3-hidroxiopropanóico, succínico, tartárico, fumárico, palmítico, docosanóico, hexacosanóico, 24-hidroxitetracosanóico, octasocanóico e o 26-hidroxitetracosanóico. Alguns compostos aromáticos foram identificados como os ácidos 2-furanocarboxílico, 2,5-furanocarboxílico, vanílico, ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico, além dos esteróides como o β -sitosterol e o β -sitostanol. Esses compostos também foram reportados por Barros (2003), em amostras de filtrados da seqüência de branqueamento DEDED de uma polpa de *Eucalyptus globulus*.

A composição do filtrado do estágio de extração mostrou ser diferente daquela do filtrado do estágio de A/D. A maioria dos compostos do filtrado (EP) é formada de ácidos carboxílicos de cadeia curta e longa, de esteróides e de compostos aromáticos. Já o filtrado A/D apresentou grande fração dos ácidos carboxílicos e também de aromáticos, porém a quantidade de esteróides detectada foi bem menor. No Quadro 2 está apresentado os principais compostos encontrados nos filtrados A/D e (EP).

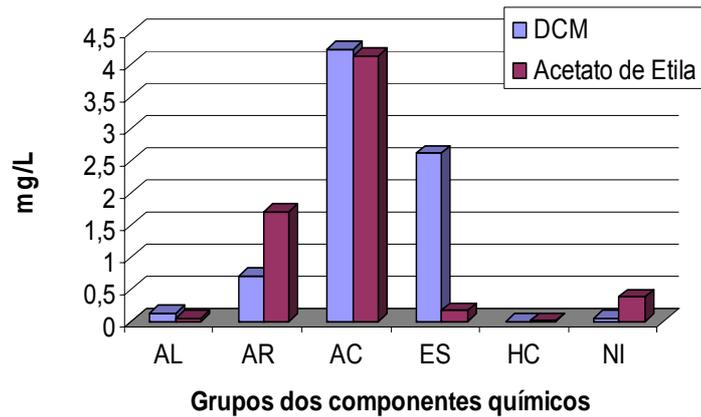
Quadro 2 – Principais diferenças entre os principais compostos identificados por CG/EM dos filtrados A/D e (EP) coletados na fábrica

t _R (min)	Identificação	Porcentagem do composto em relação ao total detectado (%)			
		A/D		(EP)	
		DCM	AcOEt	DCM	AcOEt
7,624	ácido 2-furanocarboxílico	43	26	3,25	11
8,174	ácido 2-metil-2-hidroxiopropanóico	-	24	-	6
8,527	ácido 3-hidroxiopropanóico	-	3,1	-	12
10,559	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	6,4
14,381	ácido 1,4-butanodióico (ácido succínico)	-	17	-	0,8
14,956	ácido pirotartárico	-	5,5	-	5,5
15,764	ácido fumárico	-	8	-	0,4
24,884	ácido 2,5-difuranocarboxílico	-	-	-	7,7
28,205	ácido vanílico	4	-	-	0,3
31,766	ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	4,7	-	-	-
35,669	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	13,2	-	3,53	0,7
46,964	NI	5,7	-	-	-
48,341	ácido docosanóico	-	-	3,2	-
55,376	ácido hexacosanóico	1,7	-	10,5	-
57,952	ácido 24 hidroxitetraacosanóico	-	-	7,8	-
58,980	ácido octacosanóico	-	-	3,9	-
61,160	beta-sitosterol	3,5	-	16,5	-
61,441	beta-sitostanol	3,9	-	10	1
62,366	ácido 26-hidroxiexacosanóico	-	-	6,5	-
64,746	esteróide	-	-	3,9	-

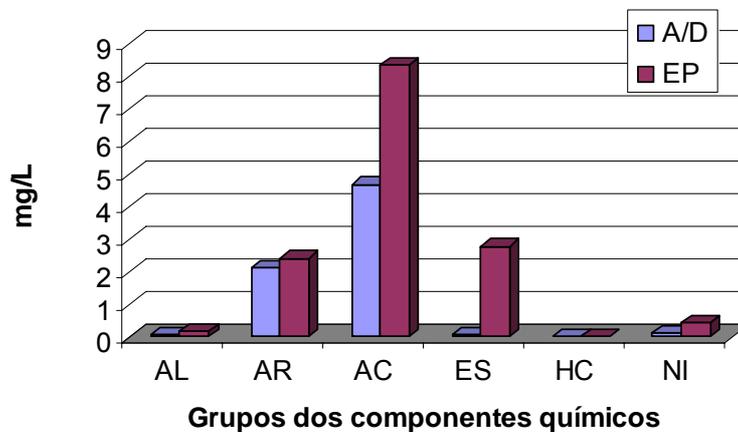
Além da diferença no tipo de extrativos encontrados nos dois filtrados de branqueamento estudados, a quantidade de extrativos no filtrado (EP) foi o dobro da detectada no filtrado A/D, como pode ser observado na Figura 23. A mesma distribuição foi encontrada por Silvestre et al. (1999, 2005).



a



b



c

Figura 23 - Classe dos constituintes químicos identificados do extrato obtido do filtrado original A/D por extração com DCM seguida de acetato de etila em (mg/L) (a); do extrato do filtrado original (EP) (b); do extrato total dos filtrados A/D e (EP) (c). (AL = álcool, AR = aromático, AC = ácido carboxílico, ES = esteróides, HC = hidrocarboneto, CI = carboidratos e NI = não identificados).

3.5 Efeito do fechamento parcial do filtrado alcalino na característica dos extrativos na polpa branqueada

A quantidade de extrato obtido da polpa branqueada após extração com DCM seguido de AcOEt e a quantidade de compostos identificados por CG/EM, a partir da seqüência controle e com adição de 15 kg/tas do filtrado alcalino está mostrada na Figura 24. Observa-se que a quantidade do extrato obtido para a seqüência com 15 kgDQO/tas foi ligeiramente maior, em 3%, que

aquela obtida a partir da seqüência controle. Entretanto a quantidade identificada do controle foi 3 % a mais que a polpa branqueada a partir da seqüência com 15 kgDQO/tas. No geral, a quantidade detectada foi cerca de 15%.

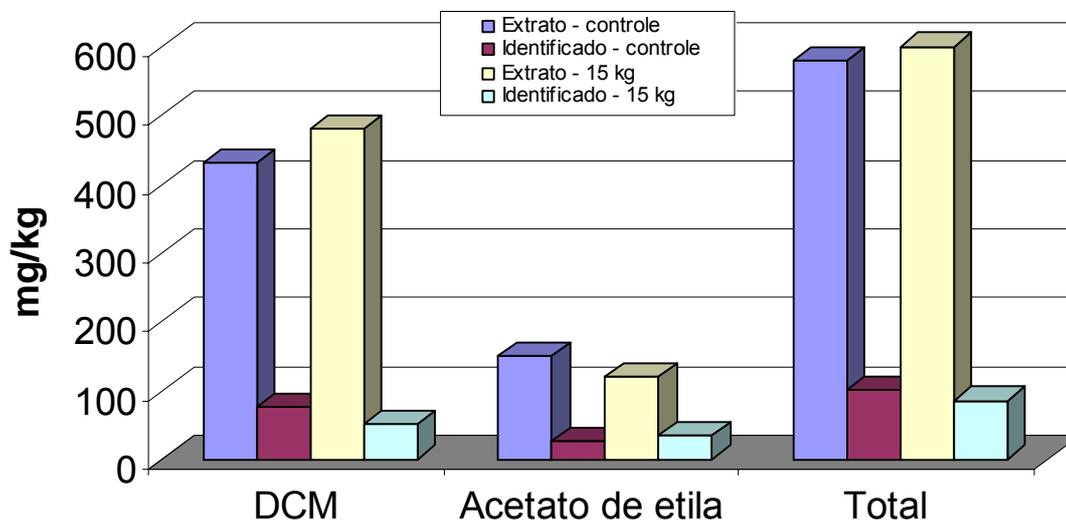
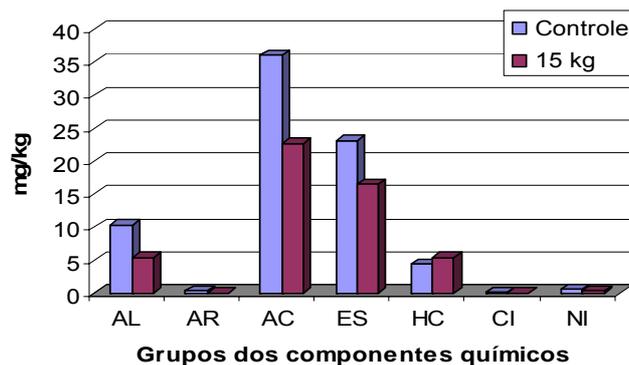


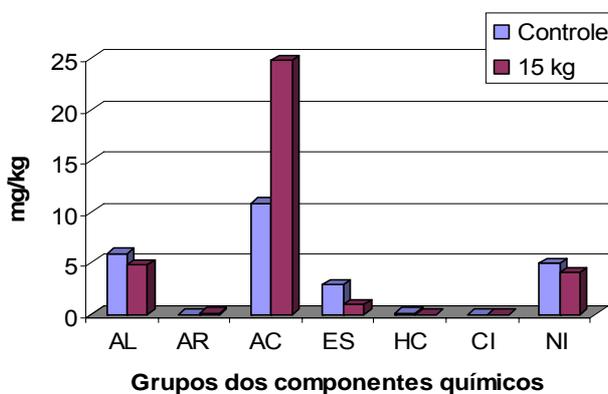
Figura 24 - Quantidade de extrato obtidos das polpas branqueadas após extração com DCM seguido de AcOEt e quantidade de compostos identificados por CG/EM (mg/L) para a seqüência controle e com 15 kgDQO/tas.

A polpa em que se recirculou o filtrado alcalino para lavagem da polpa pré-O₂ apresentou menor quantidade de extrativos em DCM e maior em acetato de etila (Figuras 25 e 26); É interessante observar que alguns compostos que antes se encontravam na polpa controle não foram detectados após a adição dos 15 kgDQO/tsa, como os hidrocarbonetos de cadeia longa; no entanto, outros compostos foram identificados na polpa, como alguns ácidos carboxílicos hidroxilados (10,3%), o ácido 2-hidroxitetraicosanóico (0,7%), o ácido succínico (0,5%), o ácido hexacosanóico (14,8%), o ácido heptacosanóico (0,4%), alguns esteróides e álcoois que não foram identificados, conforme detalhado no Quadro 3. A composição do *pitch* encontrada em fábricas de celulose é predominantemente formada por compostos alifáticos de cadeia longa, maiores que 20 carbonos (SILVESTRE et al., 1999). Uma quantidade significativa desses ácidos hidroxilados também é encontrada. Apesar de esses ácidos graxos e ácidos hidroxilados existirem em

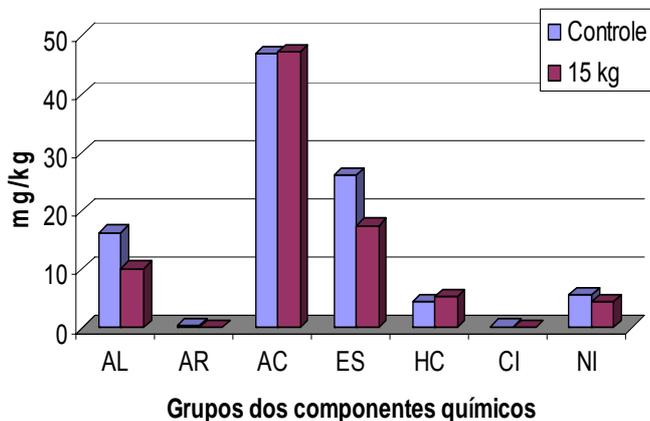
pequena quantidade em extratos de polpa, a sua abundância nos depósitos de *pitch* está relacionada à sua acumulação no processo e à sua precipitação preferencial com os íons metálicos (SILVESTRE et al., 1999). Zheng (2002) também observou a presença de ácidos graxos em amostras de *pitch* coletadas na máquina de secagem de uma fábrica kraft de celulose de eucalipto, em que a maior parte consistia do ácido hexadecanóico, além dos ácidos tetradecanóico, pentadecanóico, heptadecanóico, octadecanóico, nonodecanóico, icosanóico, heneicosanóico e docosanóico. Outro estudo também mostra a presença desses compostos na água branca (PINHEIRO, 2005).



a



b



c

Figura 25 - Classe dos constituintes químicos identificados do extrato obtido da polpa branqueada controle por extração com DCM seguida de acetato de etila (a); da polpa branqueada com 15 kgDQO/tas de *carryover* (b); do extrato total das polpas controle e com 15 kgDQO/tas (c). (AL = álcool, AR = aromático, AC = ácido carboxílico, ES = esteróides, HC = hidrocarboneto, CI = carboidratos e NI = não identificados).

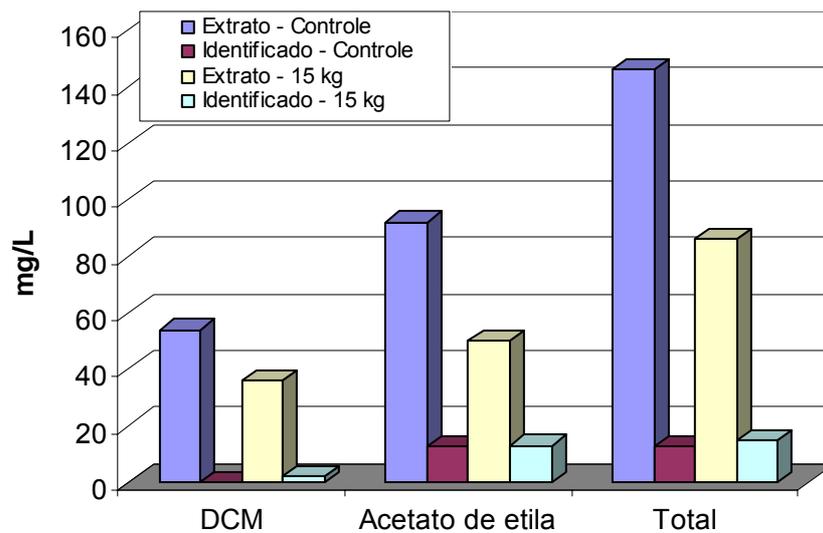


Figura 26 - Quantidade de extrato obtidos dos filtrados A/D após extração com DCM seguido de AcOEt em mg/L e quantidade de compostos identificados por CG/EM (mg/L) para a seqüência controle e com 15 kgDQO/tas.

Quadro 3 – Principais diferenças entre os principais compostos identificados por CG/EM da polpa branqueada a partir da seqüência controle e com 15 kgDQO/tas do filtrado alcalino

t _R (min)	Identificação	Porcentagem do composto em relação ao total detectado (%)			
		Controle		15 kg	
		DCM	AcOEt	DCM	AcOEt
7,794	ácido oxálico	-	3,5	-	-
7,849	NI	-	-	-	3,5
12,159	álcool	0,3	2	-	3,4
13,955	glicerol	2	15	8	-
16,163	NI (m/z = 218)	-	19,5	-	8,4
19,272	ácido carboxílico hidroxilado	0,1	14	-	-
21,640	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	10,3
35,796	Ácido hexadecanóico (palmítico)	8,5	1	6,8	1,3
48,427	Ácido docosanóico	2,8	2,4	3	5
50,286	ácido tricosanóico	3,3	3	3	5,5
52,130	ácido tetracosanóico	6,1	6,1	6,8	11
53,791	ácido pentacosanóico	2,2	2	2,3	3,7
55,429	esteróide	-	10,5	-	-
55,491	ácido hexacosanóico	-	-	-	14,8
55,558	heptacosan-1-ol	6,4	-	0,3	-
59,118	ácido octacosanóico	2,2	0,5	3	5,8
61,495	beta-sitosterol	5,5	-	6,3	-
61,691	beta-sitostanol	9,9	1,1	13,5	-
62,015	estimasta-3,5-dien-7-ona	5,8	-	-	-
62,494	ácido 26-hidroxiexacosanóico	1,8	-	2,9	3
64,721	esteróide	1,8	-	5	-

Apesar de a quantidade dos compostos obtidos da extração seqüencial ter sido maior no controle, alguns compostos específicos aumentaram após a adição de 15 kgDQO/tsa, principalmente os ácidos graxos de maior cadeia e alguns esteróides. Entre eles estão os ácidos heneicosanóico, docosanóico, tricosanóico, tetracosanóico, pentacosanóico, 24-hidroxitetracosanóico, octocosanóico e 26-hidroxiexacosanóico. Alguns ácidos carboxílicos e álcoois hidroxilados de baixa massa molecular também aumentaram na polpa com 15 kg/tas em relação à polpa controle. Outros álcoois de cadeia longa, como o hexacosan-1-ol, o ocatcosan-1-ol também aumentaram. O conteúdo de β -sitosterol e β -sitostanol na polpa branqueada após a adição de 15 kgDQO/tsa foi menor que no controle, porém outros compostos de esteróides surgiram

após a adição de 15 kg/tas de *carryover*, como os de tempos de retenção (t_R) iguais a 57,171; 61,242; 62,844; 69,612.

Alguns compostos que não foram detectados na polpa controle, foram encontrados na polpa com 15 kg/tas de *carryover*, destacando-se o ácido hexacosanóico, heptacosanóico e alguns esteróides.

A presença e o acúmulo desses compostos na polpa branqueada são prejudiciais, pois, além de formarem incrustações nos equipamentos do processo, podem gerar pintas na celulose, prejudicando a sua qualidade. Além da presença de compostos relacionados com a composição do *pitch*, a polpa branqueada apresentou compostos que parece estarem relacionados com a reversão de alvura. Segundo Gellerstedt e Dahlman, (2003), compostos carboxílicos de baixa massa molecular, derivados de açúcar, mostraram ter correlação com a reversão de alvura da polpa.

Os compostos identificados, separados por classes (álcoois, aromáticos, ácidos carboxílicos, esteróides, hidrocarbonetos e carboidratos), e os não-identificados estão apresentados nas Figuras 26. A Figura 26a mostra que houve aumento da quantidade de hidrocarbonetos nos extratos de DCM após o branqueamento com *carryover*. No entanto, na maioria das vezes, o hidrocarboneto não é o mesmo que foi detectado para o controle, pois apresentaram tempos de retenção diferenciados, sendo os presentes na polpa com *carryover* aqueles com tempo de retenção maior.

3.6 Efeito do fechamento parcial do filtrado alcalino na característica dos filtrados gerados

A quantidade de extrato obtido do filtrado A/D após extração com DCM seguido de AcOEt e a quantidade de compostos identificados por CG/EM, a partir da seqüência controle e com adição de 15 kg/tas do filtrado alcalino está mostrada na Figura 26. Observa-se que a quantidade do extrato obtido para a seqüência com 15 kgDQO/tas foi menor em relação a seqüência controle. Isto pode ser explicado devido ao fato de se ter utilizado mais dióxido de cloro na seqüência com 15 kg/tas, oxidando mais os compostos, tornando-os mais solúveis, não sendo, portanto, extraídos em DCM e/ou AcOEt. Entretanto a quantidade detectada da seqüência com 15 kgDQO/tas de filtrado alcalino foi 8,7 % a mais que a polpa branqueada controle.

Os principais constituintes presentes no filtrado proveniente da seqüência com 15 kgDQO/tas de *carryover* foram os ácidos carboxílicos de alta e baixa massa molecular, sendo os de alta massa molecular extraídos em DCM e os de baixa, em AcOEt. Os ácidos carboxílicos hidroxilados de cadeia curta se apresentaram em maior quantidade que os ácidos graxos, isto comprova a afirmação feita anteriormente de que a quantidade de extrativos obtidos pelo filtrado A/D, após a adição do *carryover*, ter sido menor devido a degradação maior desses compostos. A maior quantidade de extrativos apresentados no filtrado A/D após o *carryover* se deve principalmente à maior quantidade de novos compostos detectados e não ao aumento dos compostos já detectados no controle; embora isso também ocorra, o que pode ser observado claramente no Quadro 4. Dentre os compostos encontrados no filtrado A/D provenientes da seqüência com 15 kg/tas do filtrado alcalino e que não foram encontrados na seqüência controle, destacam-se o ácido 2,5-furanocarboxílico, ácido tetracosanóico, hexacosanóico e esteróide não identificado com t_R igual a 68,102. Vários ácidos graxos e esteróides foram encontrados apenas no filtrado A/D da seqüência com 15 kg/tas, conforme Quadro 4 do apêndice. Alguns compostos aromáticos, como ácido 2-furanocarboxílico, ácido 2,5-furanocarboxílico, lactona do ácido 3-dioxi-2,5-hidroxi-2-(hidroximetil)-pentônico e ácido vanílico também foram encontrados. Foram detectados também alguns esteróides, porém em pouca quantidade, significando que o estágio A/D não foi

capaz de remover esses compostos, ficando retido na polpa e/ou sendo removidos no estágio seguinte de extração.

Quadro 4 – Principais diferenças entre os principais compostos identificados por CG/EM do filtrado A/D a partir da seqüência controle e com 15 kgDQO/tas do filtrado alcalino

t _R (min)	Identificação	Porcentagem do composto em relação ao total detectado (%)			
		Controle		15 kg	
		DCM	AcOEt	DCM	AcOEt
7.858	ácido 2-furanocarboxílico	-	63	-	48,6
8.226	ácido 2-metil-2-hidroxiopropanóico	-	12,4	-	4,7
8.660	ácido 3-hidroxiopropanóico	-	2,9	-	8
8.854	ácido glioxálico	17	-	1,1	-
14.463	ácido 1,4-butanodióico (ácido succínico)	-	5,9	-	7
14,958	ácido tartárico	-	3	-	2,6
15,812	ácido fumárico	-	2,6	-	3
16.715	NI	-	-	13,4	
24.870	ácido 2,5-furanocarboxílico	-	-	-	4,4
29.928	NI	-	-	7,4	-
35.706	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	-	0,5	7,7	0,5
39.549	ácido graxo clorado com 17 C	22,8	-	2,5	-
40.261	ácido octadecanóico	34,2	-	5,3	0,5
52.011	ácido tetracosanóico	-	-	5,4	-
53.173	NI	26	-	-	-
55.412	ácido hexacosanóico	-	-	6,3	-
68.102	Esteróide	-	-	6,1	-

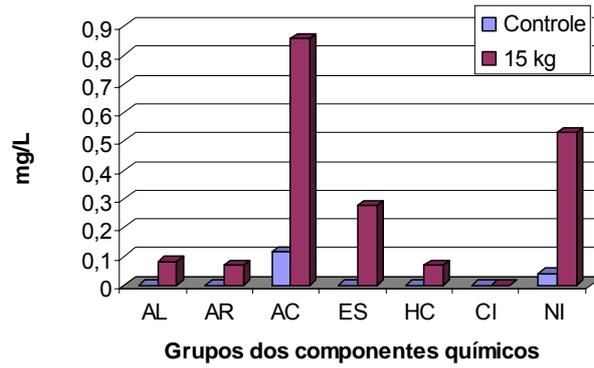
Extratos de efluente do primeiro estágio de dioxidação foram analisados por Silvestre et al. (1999), os quais mostraram que a maioria dos compostos é formada de ácidos alifáticos hidroxilados de cadeia curta – a maioria deles não identificadas.

Os tratamentos de efluentes utilizados em fábrica de celulose kraft, como lagoa aerada e lodo ativado, reduzem a carga de material orgânico presente nos efluentes antes de serem enviados para o corpo receptor.

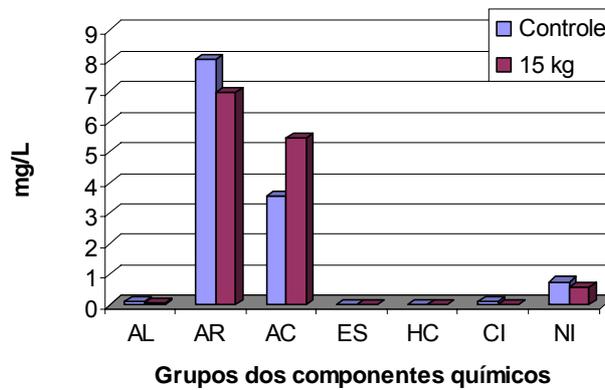
Extrativos de madeira não-voláteis podem ser removidos dos efluentes de três maneiras: biodegradação aeróbica pelos microrganismos, oxidação pelo ar e adsorção no lodo. No caso dos ácidos graxos, a bio-oxidação parece ter o principal mecanismo de remoção (BACK e ALLEN, 2000).

Mörck, citado por Back e Allen (2000), mostra que os ácidos graxos saturados são mais difíceis de serem removidos no tratamento aeróbio que os insaturados. Uma remoção de 80% dos ácidos abiético, neoabiético, pimárico, isopimárico, palústrico e diidroabiético foi atingida, enquanto apenas 50% do total dos ácidos graxos saturados, como palmítico, esteárico e araquídico, foram removidos durante o tratamento de efluentes de branqueamento por lodos ativados. Os ácidos graxos provocaram efeito tóxico e acumulativo ao peixe (BACK e ALLEN, 2000).

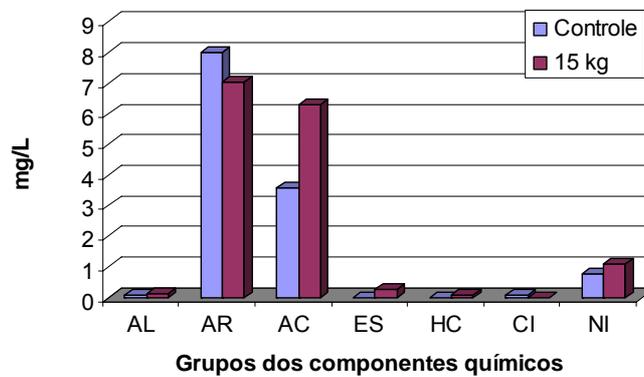
Na Figura 27 são apresentados os resultados das análises no filtrado A/D, por separação das classes durante o controle e após a adição de 15 kgDQO/tsa do filtrado alcalino. Como pode ser observado, há acréscimo de todas as classes de compostos dos extratos em DCM, porém, para o extrato em acetato de etila, os compostos aromáticos e os não-identificados reduziram após a adição do *carryover*.



a



b



c

Figura 27 - Classe dos constituintes químicos identificados no extrato do filtrado A/D após a extração com DCM (mg/L) gerados durante o branqueamento controle e com adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* do filtrado alcalino (a); após a extração com acetato de etila (b); após a extração com DCM seguido de acetato de etila (AL = álcool, AR = aromático, AC = ácido carboxílico, ES = esteróides, HC = hidrocarboneto, CI = carboidratos e NI = não identificados).

A quantidade de extrato obtido do filtrado (EP) após extração com DCM seguido de AcOEt e a quantidade de compostos identificados por CG/EM, a partir da seqüência controle e com adição de 15 kg/tas do filtrado alcalino está mostrada na Figura 28. Observa-se que a quantidade do extrato obtido para a seqüência com 15 kgDQO/tas foi menor em relação a seqüência controle. Isto pode ser explicado pelo mesmo motivo discutido para o filtrado A/D. Entretanto a quantidade detectada da seqüência com 15 kgDQO/tas de filtrado alcalino foi 3 % a mais que a polpa branqueada controle.

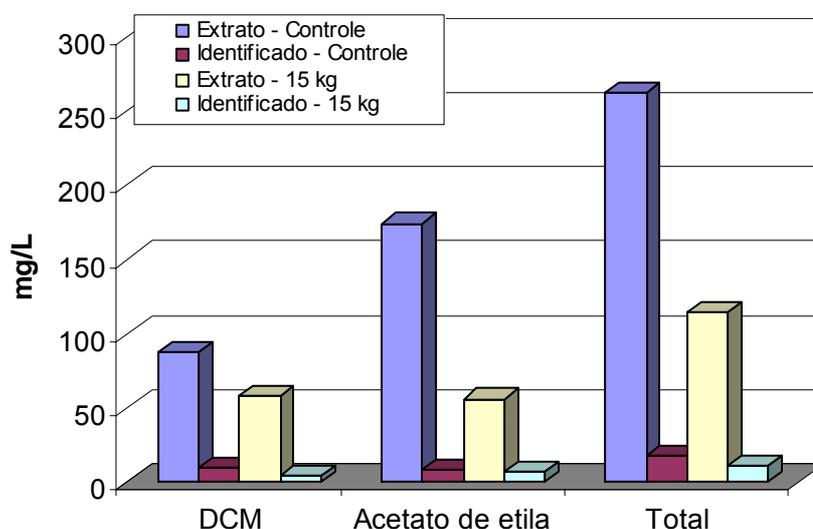
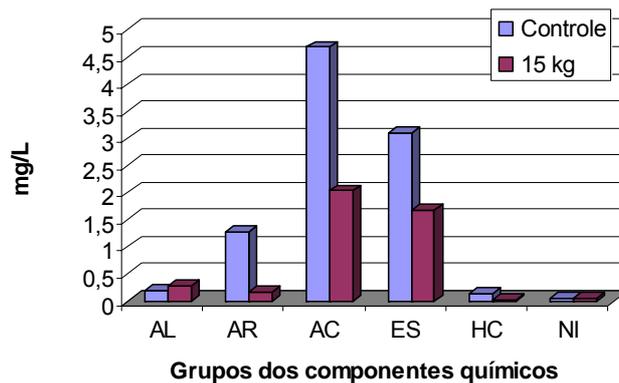
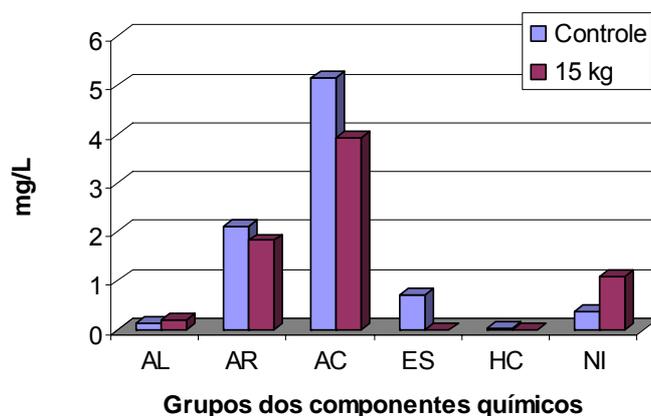


Figura 28 - Quantidade de extrato obtidos dos filtrados (EP) após extração com DCM seguido de AcOEt em mg/kg e quantidade de compostos identificados por CG/EM (mg/kg) para a seqüência controle e com 15 kgDQO/tas.

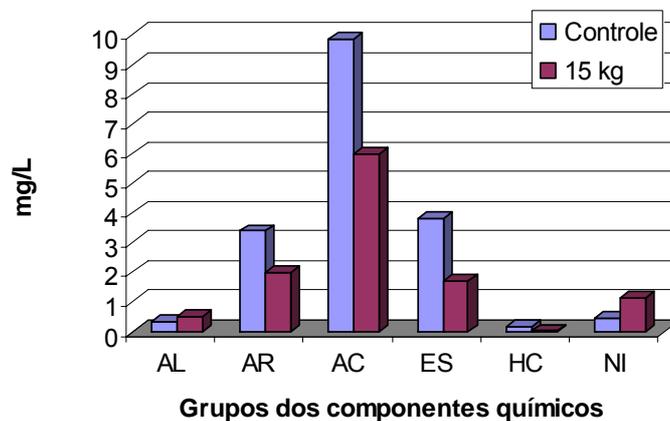
Alguns compostos aumentam com a adição de *carryover*, como os ácidos 3-hidroxiopropanóico, succínico, 2-metil-glutárico e outros hidroxilados. Além disso, houveram compostos que não foram detectados no controle e que surgiram com a adição de 15 kg/tas de *carryover*, como o ácido 2-hidroxitetracosanóico, glicerol, ácido 2,3-diidroxiopropanóico, fumárico, 4-hidroxibenzóico, além de alguns não identificados. Na grande maioria, os compostos foram reduzidos após a adição do *carryover*. Na Figura 29 é apresentada essa redução.



a



b



c

Figura 29 - Classe dos constituintes químicos identificados no extrato do filtrado (EP) após a extração com DCM (mg/L) gerados durante o branqueamento controle e com adição de 15 kgDQO/tas de *carryover* do filtrado alcalino (a); após a extração com acetato de etila (b); após a extração com DCM seguido de acetato de etila (AL = álcool, AR = aromático, AC = ácido carboxílico, ES = esteróides, HC = hidrocarboneto, CI = carboidratos e NI = não identificados).

Diferentemente do filtrado A/D, os principais compostos identificados no filtrado (EP) foram os esteróides, como β -sitosterol, β -sitostanol, estimasta-3,5-dien-7ona. No Quadro 5 está apresentado os principais compostos detectados e identificados por CG/EM no filtrado (EP). Esses compostos também foram reportados por Barros (2003), em amostras de filtrados da seqüência de branqueamento DEDED de uma polpa de *Eucalyptus globulus*.

Quadro 5 – Principais diferenças entre os principais compostos identificados por CG/EM do filtrado (EP) gerado a partir da seqüência controle e com 15 kgDQO/tas do filtrado alcalino

t _R (min)	Identificação	Porcentagem do composto em relação ao total detectado (%)			
		Controle		15 kg	
		DCM	AcOEt	DCM	AcOEt
7.747	ácido 2-furanocarboxílico	8	21	0,6	21
8.244	ácido 2-metil-2-hidroxiopropanóico	0,2	9,7	-	6,4
8.686	ácido 3-hidroxiopropanóico	0,9	11,7	-	22,6
13.962	glicerol	-	-	4,3	1,1
14.994	ácido tartárico	-	5,2	-	4,4
23.020	NI	-	-	-	5,2
35.702	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	2,7	0,9	4	1,7
52.027	ácido tetracosanóico	5,7	3	7,7	1,8
55.448	Ácido hexacosanóico	7,5	4,3	9,3	-
57.966	ácido 24-hidroxitetracosanóico	5,6	2,2	-	1
57.982	ácido 2-hidroxitetracosanóico	-	-	5,5	-
61.283	beta-sitosterol	12	4,2	13,4	1,4
61.569	beta-sitostanol	7,8	3,2	12,6	2,5
62.367	ácido 26-hidroxiexacosanóico	4,7	1,6	4,3	0,6
64.786	esteróide	3,3	1	4,4	-
68.303	esteróide	6,7	-	10	-

O filtrado (EP) também apresentou os mesmos compostos aromáticos presentes no filtrado A/D, além dos ácidos 2-tiofenocarboxílico, 4-hidroxibenzóico e 3,4,5 trimetoxibenzóico. Alguns compostos aromáticos

clorados também foram identificados, como o ácido 3-cloro-4-hidroxi-5-metoxibenzóico e o ácido 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico (Quadro 5 do apêndice).

Quantidades elevadas de esteróides encontrados neste estudo como o sitosterol e estigmastanol são suspeitas de causar masculinização em peixes fêmeas (BACK e ALLEN, 2000); portanto, a presença desses compostos é prejudicial para a biota aquática.

Junna et al. (1982), citados por Back e Allen (2000) reportaram uma remoção de 40-55% de esteróis (sitosterol e sitostanol) e de 55-63% de triterpenos sob tratamento com lodos ativados.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Neste capítulo foi avaliado o efeito da recirculação do filtrado alcalino como *carryover* à polpa pré-O₂ na quantificação e na identificação dos extrativos presentes na polpa branqueada a partir da seqüência A/D(EP)DP e nos filtrados A/D e (EP) gerados. As principais conclusões foram:

- A polpa em que se recirculou o filtrado alcalino para lavagem da polpa pré-O₂ apresentou maior quantidade de extrativos em DCM e menor em acetato de etila; entretanto, a quantidade total de compostos obtidos após a extração seqüencial foi ligeiramente maior em relação ao controle.

- Apesar de a quantidade dos compostos detectados da extração seqüencial da polpa branqueada ter sido maior no controle, alguns compostos específicos aumentaram após a adição de 15 kgDQO/tsa, principalmente os ácidos graxos de maior cadeia e alguns esteróides, dentre os quais os ácidos heneicosanóico, docosanóico, tricosanóico, tetracosanóico, pentacosanóico, 4-hidroxitetracosanóico, octocosanóico e 26-hidroxiexacosanóico. Alguns compostos que não foram detectados na seqüência controle, foram detectados na seqüência com 15 kg/tas de *carryover*, como o ácido hexacosanóico, heptacosanóico e alguns esteróides não identificados.

- A recirculação do filtrado alcalino para lavagem da polpa pré-O₂ mostrou ligeiro aumento na quantidade de extrativos detectados no filtrado A/D obtidos da extração com DCM seguido do acetato de etila, apesar de a quantidade de extrato obtida, ter sido menor em relação ao controle. Foram detectados maior quantidade de ácidos carboxílicos de cadeia curta no filtrado A/D da seqüência com 15 kg/tas. Vários ácidos graxos e esteróides que não foram detectados na seqüência controle, foram encontrados no filtrado proveniente da seqüência com adição de 15 kg/tas, como o ácido 2,5-furano carboxílico, ácido tetracosanóico, hexacosanóico e esteróides não identificados.

- Os resultados dos extrativos em DCM seguido de acetato de etila do filtrado (EP) gerados do branqueamento da seqüência A/D(EP)DP mostraram que os principais compostos encontrados nas amostras reduziram com o arraste de 15 kg/tas do filtrado alcalino no branqueamento. Os principais compostos identificados no filtrado (EP) foram os esteróides, como o β -

sitosterol, o β -sitostanol, estigmasta-3,5-dien-7ona, além dos ácidos carboxílicos e alguns compostos aromáticos.

- Alguns compostos aumentam com a adição de *carryover*, como os ácidos 3-hidroxiopropanóico, succínico, 2-metil-glutárico e outros hidroxilados. Além disso, houve compostos que não foi detectado no controle e que surgiram com a adição de 15 kg/tas de *carryover*, como o ácido 2-hidroxitetracosanóico, glicerol, ácido 2,3-diidroxiopropanóico, ácido fumárico, ácido 4-hidroxibenzóico, além, de alguns compostos não identificados.

5. REFERÊNCIAS

BACK, E.; ALLÉN, L. **Pitch Control, wood resin and deresination**. 1^a ed. Atlanta, USA: Tappi Press, 2000. 392 p.

BARROS, C.S.R.F. *Eucalyptus globulus* low molecular weight organic compounds: behaviour during wood kraft pulping and pulp bleaching. **Tese, D.S.** Universidade de Aveiro, 2003. 221p.

CRUZ, M.P. Caracterização de extrato de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de polpa de celulose e papel. **Tese, M.S.** UFV, 2004. 96 p. a ser publicada.

FREIRE, C.S.R.; SILVESTRE, A.J.D.; PASCOAL NETO, C.; CAVALEIRO, J.A.S. Lipophilic extratives of the inner and outer barks o *Eucalyptus globulus*. **Holzforschung**, v.56, n.4, p.372-79, Apr. 2002.

GOTILIEB, O.R. **Introdução à espectroscopia de massas das substâncias orgânicas**. Rio de Janeiro, 1968. 175 p.

GELLERSTEDT, G.; DAHLMAN, O. Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. **Anais...**, 2003. p.313-327.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking science nad technology. Editor, Book 3: **Forest products chemistry**. Helsinki:Fapet Oy, 2000. 350 p.

GRANT, D.W. Analysis and optimization. In: **Capillary Gas Chromatography**. Series Editors, 1995. cap.8, p.234-266.

KASEY, M.; LEONARD, I.; LYGO, D.; PROCTER, G. **Advance Practical Organic Chemistry**. New York: Chaptman and Hall, 1990. 264 p.

PINHEIRO, P.F. Influência da composição da polpa kraft branqueada pelas seqüências OD_{HT}(PO)D e OD_{HT}(PO)DP nos processos de reversão de alvura. **Tese, M.S.** UFV, 2005. 147 p.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica dos compostos orgânicos**, 6^a ed., Guanabara: Rio de Janeiro, 2002.

SILVESTRE, A.J.D.; PEREIRA, C.C.L.; NETO, C.P.N.; EVTUGUIN, D.V.; DUARTE, A.C.; CAVALEIRO, J.A.S.; FURTADO, F.P. Chemical composition of pitch deposits from ECF *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp mill: its relationship with wood extractives and additives in process streams. **APPITA**, v.52, n.5, 1999.

SILVESTRE, A. J.D.; FREIRE, C.; PASCOAL NETO, C. *Eucalyptus globulus* wood extractives: composition and fate during pulping and bleaching. **Proceedings...** 7th Brazilian Symposium on the chemistry of lignins and other wood components, 2001:69-76.

SILVESTRE, A.; NETO, C.; e FREIRE, C. Componentes lipofílicos da madeira de *Eucalyptus globulus*: composição e comportamento durante a produção de pasta de papel. **O papel**, 2005.

SJÖATRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry pulping and papermaking**. [s.l.] Springer, 1999. 316 p.

CAPÍTULO 4

EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DO FILTRADO ALCALINO DE SEQÜÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO ECF DE FIBRA CURTA NO CICLO DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

1. INTRODUÇÃO

A utilização do filtrado alcalino gerado no processo de branqueamento da celulose para lavagem da polpa pré-O₂ é uma estratégia interessante quando a intenção é a redução do consumo de água e conseqüentemente geração de efluentes. No Brasil, a Lei nº 9433 de 1997, determina taxas para utilização e descarga de água para uso industrial. Atualmente, no Estado de São Paulo, já está havendo cobrança pela retirada e lançamento de água no rio Paraíba do Sul, de grande importância para os estados do Sudeste brasileiro.

A recirculação deste filtrado é uma tendência como alternativa para o fechamento de circuito das águas para as indústrias de celulose e papel que vem buscando alternativas de modificações no seu processo, a fim de adequar-se a exigências legais destinadas a proteger o meio ambiente.

No entanto, a recirculação dos efluentes gera vários problemas no processo kraft, incluindo o acúmulo de contaminantes inorgânicos. Esses elementos são introduzidos aleatoriamente no processo por meio de madeira, água e/ou insumos químicos utilizados. Além disso, ocorre aumento considerável na concentração de cloretos. A presença de cloretos causa formação de incrustações, aumento na taxa de corrosão de equipamentos e tubulações, acúmulo no sistema de recuperação e, em particular, nas cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação. O cloreto e o potássio diminuem a temperatura do ponto de fusão das cinzas da caldeira de recuperação, levando à formação de depósitos e obstruindo as passagens dos gases. O cloreto tem características similares às do potássio no que diz respeito ao acúmulo nos sistemas, porém seus efeitos são mais sérios que os do potássio, eles podem reduzir em até 400 °C a temperatura de fusão das cinzas (Skrifvars, 1991, citado por THOMPSON et al., 1997). Assim, ocorre redução na capacidade e disponibilidade da caldeira, podendo aumentar o risco de corrosão. Quando isso ocorre, as fábricas são forçadas a aplicar várias medidas para remover e/ou minimizar a formação de depósitos indesejáveis (PALEOLOGOU et al, 2001).

A formação do material pegajoso proveniente do cloreto e potássio e suas interações na caldeira são bastante complexas. Por exemplo, a temperatura desse material é significativamente reduzida quando o aumento de cloreto varia de 0 a 5% moles de Cl/(Na+K). Por outro lado, o efeito do potássio, é muito menos dramático, particularmente quando a quantidade de cloreto é menor que 1,5 % moles de Cl (Na+K) (Tran, 2004).

Seqüências de branqueamento ECF e TCF baseadas em reagentes químicos como o dióxido de cloro, ozônio e peróxido, podem teoricamente aumentar e facilitar o grau de reutilização da água. O desenvolvimento do estágio de dióxido de cloro a quente (D_{HT}) para a remoção seletiva de parte dos ácidos hexenurônicos é uma alternativa, principalmente para fibras curtas, que contêm altos teores desses ácidos. Segundo Eiras e Colodette (2003), seqüências utilizando o estágio D_{HT} consomem menos dióxido de cloro que o estágio convencional D, além de gerar menos compostos orgânicos clorados e clorato, porém geram mais íons cloretos. O estágio seguinte de extração alcalina após D_{HT} reduz a geração dos compostos orgânicos clorados ligados à

polpa e filtrado, além de reduzir a geração de cloretos no filtrado, quando comparado com o estágio de extração seguido de um D convencional (VENTORIM et al, 2005), o que pode favorecer o fechamento de circuito.

Potencialmente, é possível recircular o filtrado alcalino do branqueamento para o ciclo de recuperação, já que este possui características similares às do material normalmente enviado para a caldeira de recuperação. O filtrado alcalino contém menor concentração de cloreto e metais do que o filtrado ácido, o que torna mais viável o seu retorno para a recuperação. Além disso, os filtrados alcalinos contêm alta concentração de sódio, que pode ser recuperado, além de altas concentrações de cor, demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e demanda química de oxigênio (DQO) (BLACKWELL, 1992; MARTIN et al., 1996).

Atualmente, existem duas fábricas na América do Norte recirculando os filtrados do branqueamento para o ciclo de recuperação química. No entanto, existem exigências para que permita esta estratégia seja viável. A fábrica Blue Ridge Paper, situada na Carolina do Norte - EUA, utiliza o sistema conhecido como BFRSM (Bleach Filtrate Recycle) desde 1997, que é baseado em três elementos principais: recirculação do filtrado do branqueamento por lavagem em contra corrente; remoção e controle dos metais formados no primeiro estágio ácido de branqueamento e; remoção do cloreto para que seus níveis não causem danos na operação da caldeira de recuperação (CARON E DELANEY, 1998; BROWN et al, 1999; MAPLES et al, 1994; CARON e WILLIAMS, 1996). A recirculação de 10% do filtrado alcalino para o ciclo de recuperação aumentou a concentração de cloreto no licor branco de 1,62 para 6,74 g/L, dados de uma fábrica na Columbia Britânica – Canadá (Clarke e Hitzroth, citados por PALEOLOGOU et al, 2001).

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da recirculação parcial do filtrado alcalino de seqüências de branqueamento D(EP)DP e D_{HT}(EP)DP ao ciclo de recuperação química, principalmente em relação ao aumento do conteúdo de cloreto no sistema.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2. Material

2.1.4 Coleta e preparação da amostra

Amostra de polpa pré-deslignificada com O₂ proveniente de uma fábrica de celulose kraft foi caracterizada e posteriormente lavada em excesso com H₂O deionizada, seguido de uma lavagem com H₂SO₄, 0,01 N até pH 2,0, (SCAN- C 30:73 adaptada), para reduzir a quantidade de cloreto na polpa. Para avaliar as outras fontes de cloreto que entram no sistema, foram coletados cavacos de madeira de eucalipto, água e NaOH industriais que alimentam o processo kraft.

2.1.5 Caracterização da amostra

A polpa pré-O₂ foi caracterizada por meio das análises de número kappa, alvura, viscosidade, cloreto sódio e potássio. As amostras de madeira, água e NaOH também foram caracterizadas quanto a cloreto, sódio e potássio. As metodologias utilizadas estão descritas no Quadro 1.

As análises das polpas, cavaco, água, NaOH e filtrados gerados a partir das seqüências de branqueamento foram efetuadas seguindo padrões da TAPPI e Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater, conforme descrito no Quadro 1.

Quadro 1 - Metodologias analíticas dos parâmetros analisados nas amostras

Análises	Referência
Número kappa	TAPPI – 236
Alvura	ISO – 2469
Viscosidade	TAPPI 230 om 94
Cloreto	Standard Methods – 4500 B
Sódio	Standard Methods – 3500 B
Potássio	Standard Methods – 3500 K

2.2 Métodos

2.2.1 Plano experimental

2.2.1.1 Branqueamento utilizando a seqüência D(EP)DP e D_{HT}(EP)DP

Os estágios de branqueamento foram conduzidos utilizando 100 g. a.s de polpa em sacolas de polietileno sob banho-maria com temperatura controlada. O pH dos estágios foram ajustados com quantidade apropriada de NaOH e H₂SO₄, quando necessário. Após cada estágio de branqueamento, as amostras foram lavadas com 9 m³/tas de água deionizada. A quantidade de reagentes aplicada foi baseada na massa absolutamente seca da polpa. As condições dos estágios estão apresentadas no Quadro 2.

Foi avaliada a concentração de cloreto, potássio e sódio nos filtrados de extração gerados.

Quadro 2 - Condições dos estágios de branqueamento da seqüência D(EP)DP e D_{HT}(EP)DP

Estágios	D	D_{HT}	(EP)	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10	10
Temperatura (°C)	65	95	75	80	80
Tempo (min)	120	120	40	120	45
Fator kappa	0,26	0,18	-	-	-
ClO ₂ (kg/tas)	-	-	-	8	-
NaOH (kg/tas)	5	2	14	-	3
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	-	5	-	3
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	-	-	-	-	-
pH final	3,0	2,5	12,0	4,0-4,5	10,5

2.2.1.3 Estratégia de recirculação do filtrado alcalino da seqüência D(EP)DP e D_{HT}(EP)DP

As seqüências de branqueamento foram executadas de forma a atingir a mesma alvura final de 89%ISO e gerar o filtrado da extração que poderia ser recirculado para o ciclo de recuperação. A polpa pré-O₂ foi lavada em excesso para que pudesse remover o máximo de cloreto que viesse dos estágios anteriores ao branqueamento e para que o cloreto medido no filtrado (EP) fosse proveniente apenas do branqueamento. Os estágios de branqueamento foram lavados com H₂O deionizada por este mesmo motivo. Entretanto, na

realidade, a lavagem dos estágios de branqueamento é feita em contracorrente, gerando efluente apenas nos estágios ácidos e alcalinos e a entrada de água fresca ocorre apenas no último estágio. A estratégia proposta foi feita, simulando prensas como equipamentos de lavagem após os estágios de branqueamento e o filtrado alcalino seria recirculado para o ciclo de recuperação para ser utilizado como chuveiro no último lavador da polpa pré-O₂, como mostra a Figura 1. A quantidade de filtrado a ser recirculada foi definida baseando-se em uma condição real e específica de uma fábrica de celulose kraft. O valor de 3 m³/tas é devido a limitações do equipamento utilizado e, principalmente pela capacidade de evaporação do licor preto fraco.

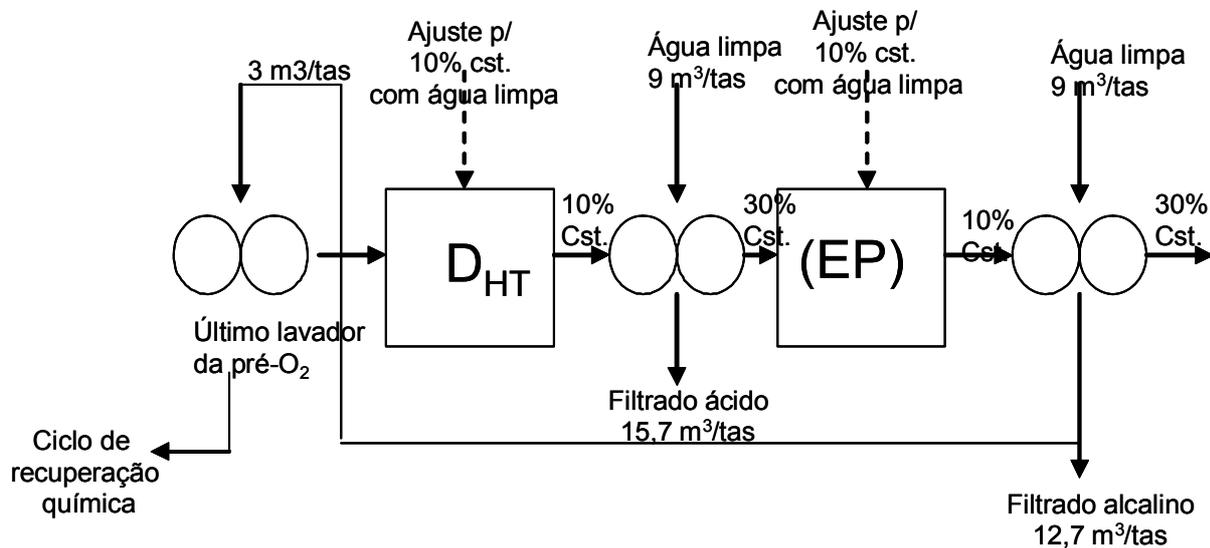


Figura 1 – Representação do esquema de recirculação do filtrado alcalino para o ciclo de recuperação

Foram feitas medidas do número kappa, alvura e viscosidade da polpa após o estágio (EP) e a alvura ao final da seqüência de branqueamento. Os filtrados alcalinos foram coletados e analisados quanto à concentração de cloreto, sódio e potássio. Um levantamento de dados destes íons no licor preto fraco, licor branco e cinzas do precipitador de uma fábrica de celulose kraft foi necessário para fazer uma previsão de quais seriam as modificações prováveis que ocorreria no ciclo de recuperação.

2.2.2 Condições dos estágios de branqueamento

2.2.2.1 Estágio dióxido de cloro convencional e a quente

O tratamento com dióxido de cloro foi efetuado em sacolas de polietileno, com 100 g a.s. de polpa pré-O₂, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adição de água, para ajuste de consistência, de hidróxido de sódio, para ajuste do pH e do dióxido de cloro, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 120 minutos a 65°C para o estágio D e 95 °C para o estágio D_{HT}. Depois de completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual, para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com 9 m³/tas de água deionizada e centrifugada.

2.2.2.2 Extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP)

A extração alcalina foi efetuada em sacolas de polietileno, com aproximadamente 100 g a.s. de polpa pré-O₂, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adição de água, para ajuste de consistência, de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, e peróxido de hidrogênio, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostatizado, onde permaneceu por 40 minutos a 75 °C. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com 9 m³/tas de água deionizada e centrifugada. O filtrado gerado foi caracterizado quanto a concentração de cloreto, sódio e potássio.

2.2.2.3 Branqueamento com dióxido de cloro (D)

Este estágio foi efetuado em sacolas de polietileno, com amostras de 95 g a.s de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. Previamente, o pH inicial foi ajustado com hidróxido de sódio e, posteriormente, adicionado o dióxido de cloro. O requerimento de hidróxido de sódio foi dependente da seqüência utilizada. Após a mistura manual, em sacolas de polietileno, a

suspensão foi pré-aquecida em forno de microondas, até a temperatura desejada, e transferida para um banho termostático, onde permaneceu por 120 minutos a 80 °C. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de dióxido de cloro. A polpa foi lavada com 9 m³/tas de água deionizada e centrifugada.

2.2.2.4 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (P)

O branqueamento com peróxido de hidrogênio foi efetuado em sacolas de polietileno, com aproximadamente 95 g a.s. de polpa do estágio D, nas condições apresentadas no Quadro 2. Após adição de água, para ajuste de consistência, de hidróxido de sódio, para ajuste do pH, e peróxido de hidrogênio, a suspensão foi misturada manualmente, pré-aquecida em forno de microondas e transferida para um banho termostático, onde permaneceu por 45 minutos a 80 °C. Completada a reação, foram extraídas amostras do licor residual para análises de pH e residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi lavada com 9 m³/tas de água deionizada e centrifugada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro convencional (D) foi efetuado a 65°C por 120 minutos e pH final de 3,0, enquanto que o estágio com dióxido de cloro a quente (D_{HT}) foi efetuado a 95°C por 120 min e pH final 2,5, como tem sido proposto (LACHENAL, CHIRAT 2000; RAGNAR 2003; RAGNAR, LINDSTRÖM 2004; EIRAS, COLODETTE 2003). O fator kappa aplicado ao estágio D foi de 0,26 contra 0,18 para o estágio D_{HT}. Os resultados do branqueamento estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Resultado das seqüências de branqueamento

	Tratamento D(EP)		Tratamento D _{HT} (EP)			
	D	(EP)	D _{HT}	(EP)	D	P
Fator kappa	0,26	-	0,18	-	-	-
Temperatura, °C	65	75	95	75	80	80
Tempo, min	120	40	120	40	120	45
Número kappa	-	2,08	-	1,77	-	-
Alvura, %ISO	-	85,5	-	82,7	87,2	89
Viscosidade, mPa.s	-	16,1	-	12,5	-	-

Polpa kraft pré-O₂: Número kappa 9,2; Alvura 55,3%ISO; Viscosidade 23,9 mPa.s

O aumento da temperatura, a redução do pH em 0,5 unidades e a redução do fator kappa em 0,08 unidades no primeiro estágio de dioxidação provocou a redução do número kappa após o estágio de extração em 15%, porém a alvura reduziu em 3,3%. Os resultados comprovam que o estágio D_{HT} melhora a eficiência de remoção do número kappa, medido após a extração, bem como é menos eficiente no ganho de alvura quando comparado com o estágio D convencional (EIRAS, COLODETTE 2003; RAGNAR, LINDSTRÖM 2004, VENTORIM et al 2005). A redução na alvura obtida no D_{HT}(EP) pode ser explicada pelas reações de reversão de alvura que pode ocorrer quando a polpa é mantida a alta temperatura e longo tempo na completa ausência do dióxido de cloro (EIRAS, COLODETTE, 2003). O tratamento ácido a quente induz a formação de novos grupos de hidroxila de lignina fenólica, o qual pode favorecer o aumento de novos cromóforos (Uchida et al, 1999 citado por VENTORIM, 2005). O tratamento com D_{HT}(EP) resultou em uma polpa com

22% a menos de viscosidade em relação ao tratamento D(EP). A polpa exposta a altas temperaturas por um tempo prolongado e sob condições de pH baixo pode a hidrólise dos carboidratos. A perda significativa da viscosidade pode ter sido causada pela ação do cloro e ácido hipocloroso derivados do dióxido de cloro, os quais são intensificados com aumento da temperatura (Ventorim, 2005).

As entradas de cloreto no ciclo de recuperação química são provenientes da própria madeira, da água industrial utilizada para a lavagem da polpa pré-O₂ e principalmente do NaOH utilizado no licor de cozimento, como mostra o Quadro 4. Também foram medidos os íons nos filtrados da extração provenientes dos tratamentos D(EP) e D_{HT}(EP).

Quadro 4 – Concentração dos íons cloreto, potássio e sódio em diferentes fontes

Fontes	Cl ⁻ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)
Água industrial	3,9	1,48	8,5
NaOH	6500	77	290.000
Madeira	196,4	302	131
Polpa Pré-O ₂	45,0	ND	43,3
Filtrado alcalino D(EP)	35,0	1,48	369
Filtrado alcalino D _{HT} (EP)	31,45	ND	389

ND = não detectado

A seqüência com estágio D_{HT} favoreceu uma geração menor de íons cloreto no filtrado alcalino em 10% em relação à seqüência com estágio Do. A proposta para a recirculação deste filtrado para o ciclo de recuperação, como chuveiro no último estágio de lavagem da polpa pré-O₂ pode ser facilitada para seqüências em que utilizam estágio D_{HT}. Desta maneira, o consumo de água da fábrica poderia ser reduzido para fábricas que utilizam água neste ponto do processo, assim como o volume de efluentes. Além disso, a carga de matéria orgânica do efluente também seria reduzida (BLACKWELL, 1992; MARTIN et al., 1996), bem como os compostos organoclorados, devido a maior vazão ser proveniente apenas do estágio ácido com foi demonstrado no Capítulo 1.

A geração de efluentes seria reduzida em 9,5 % e o consumo de água seria reduzido em 3 m³/tas. Entretanto, para viabilizar a estratégia proposta é

de fundamental importância saber qual é o efeito em relação ao incremento de íons cloreto no ciclo de recuperação, quando da substituição da água utilizada para lavagem da polpa pré-O₂ por filtrado da extração do branqueamento. A substituição de água pelo filtrado da extração proveniente do tratamento D(EP) e D_{HT}(EP) aumenta 797 e 706%, respectivamente, a entrada de cloreto para o ciclo de recuperação. Não houve aumento de potássio e o aumento de sódio foi de 42 vezes para o tratamento D(EP) e de 44 vezes para o tratamento D_{HT}(EP).

Foi feito um levantamento de dados de uma fábrica de celulose kraft, em que se utiliza água industrial como chuveiro no último estágio de lavagem da polpa pré-O₂ (Ex. prensa) para avaliar a diferença que ocorreria na composição do licor preto a ser enviado para a caldeira de recuperação (Quadro 5).

Quadro 5 – Dados médios anuais de uma fábrica de celulose kraft

	Cl ⁻	K ⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	Relação molar Cl/Na + K
Filtrado após lavagem pré-O ₂	250ppm	69,7ppm	1000ppm	-
Licor preto forte	2,28 %	2,13%	18,2%	-
Licor branco	5,27 g/L	-	-	-
Cinzas do precipitador eletrostático	7,38%	5,2%	31,6%	0,14

A lavagem da polpa pré-O₂ com o filtrado da extração acarretaria em um aumento direto no licor preto fraco, considerando que estes íons estariam solúveis na suspensão licor/polpa. A partir dos aumentos medidos para os tratamentos D(EP) e D_{HT}(EP), foi feita uma estimativa do incremento dos íons no ciclo de recuperação química e está apresentado no Quadro 6. Para o cálculo da estimativa de incremento ao licor preto forte foi considerado a vazão do licor preto forte da situação real de uma fábrica de celulose kraft para ser queimado na caldeira de recuperação e o teor de sólidos secos. A equação abaixo mostra como foram feitos os cálculos.

$$\text{Quantidade do íon para queima (ton/dia)} = ((C \times Q)/1000000) \times 24$$

Onde: C = concentração do íon estimado no filtrado após lavagem da polpa pré-O₂ (mg/L) e

Q = vazão do licor preto forte queimado na caldeira de recuperação (m³/h).

A partir da quantidade calculada do íon em toneladas por dia, foi calculada a porcentagem deste íon que representa o total de sólidos secos a ser queimado na caldeira (massa total de sólidos = 1800 tss/dia).

Finalmente, acrescentou o valor encontrado ao percentual atual existente deste íon no licor preto forte, base sólido seco.

Quadro 6 – Estimativa do incremento dos íons cloreto, potássio e sódio no ciclo de recuperação após a substituição da água industrial pelo filtrado da extração

	Cl ⁻		K ⁺ (ppm)	
	D(EP)	D _{HT} (EP)	D(EP)	D _{HT} (EP)
Filtrado após lavagem pré-O ₂	1992ppm	1900ppm	69,7ppm	68,2 ppm
Licor preto forte	3,84%	3,77%	2,13%	2,13%

O incremento estimado do teor de cloreto no licor preto forte, base sólido seco, foi de 68 e 65 % para a substituição de água fresca pelo filtrado alcalino proveniente da seqüência D(EP) e D_{HT}(EP), respectivamente. Enquanto que para o teor de potássio, não houve alteração.

Segundo Khalaj-Zadeh et al 2005, existe uma relação linear entre o conteúdo de cloreto e potássio do *smelt*, *carryover*, licor negro e nas cinzas dos precipitadores da caldeira de recuperação. Entretanto a relação encontrada por este autor é específica para a caldeira estudada e pode não ser aplicável para condições de outras caldeiras. A palavra *carryover*, neste caso, significa as partículas de licor preto, parcialmente queimadas e/ou gotas de *smelt* oxidadas dos gases de combustão da caldeira de recuperação. Por serem partículas de grande tamanho, estas tendem a depositar nas superfícies dos tubos superaquecedores. A composição do *carryover* é dependente da composição do licor preto e das condições de operação da caldeira (tamanho das gotas do licor preto, conteúdo de sólidos, taxa e distribuição do fluxo de ar, temperatura da fornalha), da temperatura e composição do gás e do tempo de residência das partículas (KHALAJ-ZADEH et al 2005).

Contudo, não foi possível estimar a composição dos íons cloreto e potássio no *smelt*, *carryover* e cinzas dos precipitadores a partir dos valores calculados no licor preto forte. Entretanto, o incremento do cloreto no licor preto forte foi bastante significativo, podendo reduzir a temperatura de fusão do *carryover*, levando à formação de depósitos e obstruindo as passagens dos

gases. Assim, ocorre redução na capacidade e disponibilidade da caldeira, podendo aumentar o risco de corrosão (PALEOLOGOU et al, 2001).

Para que torne viável a recirculação do filtrado alcalino é essencial que exista um sistema de remoção de cloreto e potássio como a purga da cinza do precipitador eletrostático. Existem uma série de tratamentos já propostos em literatura, outros já em operação, como a lixiviação das cinzas, lavagem do HCl, métodos eletroquímicos, troca iônica, separação por membrana (ultrafiltração, osmose inversa), evaporação do licor branco e cristalização de NaCl, evaporação e eletrodialise do filtrado de branqueamento (ULMGREN, 1996).

4. RESUMO E CONCLUSÃO

Neste capítulo foi avaliado o efeito da recirculação parcial do filtrado alcalino de seqüências de branqueamento D(EP)DP e D_{HT}(EP)DP ao ciclo de recuperação química, principalmente em relação ao aumento do conteúdo de cloreto no sistema. As principais conclusões foram:

- O estágio D_{HT} provocou a redução do número kappa após o estágio de extração em 15%, redução da viscosidade de polpa em 22%, porém a alvura reduziu em 3,3% em relação ao estágio Do convencional;

- A seqüência com estágio D_{HT} favoreceu uma geração menor de íons cloreto no filtrado alcalino em 10% em relação à seqüência com estágio Do. Porém, a substituição de água pelo filtrado da extração proveniente do tratamento D(EP) e D_{HT}(EP) aumenta 797 e 706%, respectivamente, a entrada de cloreto para o ciclo de recuperação. Este aumento representa um incremento estimado do teor de cloreto no licor preto forte, base sólido seco, de 68 e 65 % para a seqüência D(EP) e D_{HT}(EP), respectivamente. Enquanto que para o teor de potássio, não houve alteração;

- Não foi possível estimar o que ocorreria com a composição do *carryover*, porém a substituição de água fresca pelo filtrado alcalino para ambos os casos provoca um aumento significativo de cloreto no ciclo de recuperação;

- A recirculação do filtrado alcalino para o ciclo de recuperação química só é possível se existir um sistema de remoção de cloreto e potássio do sistema.

5. REFERÊNCIAS

APHA. Standard methods for examination of water and wastewater. – 20. ed. Washington: AWW-WPCF (1998).

BLACKWELL, B.; HITZROTH, A. Recycle of bleach plant extraction stage effluent to the kraft liquor cycle: a theoretical analysis. In: International Chemical Recovery conference. Proceedings... TAPPI: Seattle, 1992. p.329-350.

BROWN, C.J.; SHEEDY, M.; PALEOLOGOU, M.; THOMPSON, R. Pulp and Paper Canada. n.100, v. 8, 1999.

CARON, J. R.; WILLIAMS, L. D. Design and integration of the bleach filtrate recycle process. In: Tappi Minimum Effluent Mills Symposium. **Proceedings...** Atlanta, 1996.

CARON, J.; DELANEY, G. Initial learnings from the BFR demonstration. In: 84th Annual Meeting CPPA. **Proceedings...** Montreal, 1998

EIRAS K.M.M., COLODETTE, J.L. Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. JPPS, v.29, n.2, 2003.

KHALAJ-ZADEH, A.; TRAN, H.; KUHN, D.C.S. Field studies on composition of carryover particles in recovery boilers. In: Tappi Engineering Pulping Environmental Conference. Proceedings...TAPPI: Philadelphia, 2005.

LACHENAL, D. AND CHIRAT, C. High temperature chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. Tappi Journal v.83, n.8, 2000.

MAPLES G.; AMBADY, R., CARON, J.R.; STRATTON, S.C.; CANOVAS, R.E. BFR: A new processo toward bleach plant closure. Tappi Journal, n.77, v. 11, 1994.

MARTIN, F.; NEPOTE, J.; GIRARD, K.; JAEGEL, A.; GUO Y.; EDWARDS L. Towards mill closure: Lessons learned. In: Minimum Effluent Mills Symposium. **Proceedings...** TAPPI: Atlanta, 1996. p.167-176.

PALEOLOGOU, M. ; MAHMOOD, T. ; VOSS, R. ; BERRY, R. Progressive system closure: A Canadian perspective. In: 7th Brazilian symposium on the chemistry of lignins and other woods components. **Proceedings...** UFV: Belo Horizonte, 2001. p.229-240.

RAGNAR, M. A comparative study of hot versus conventional chlorine dioxide bleaching for different wood species. *Appita Journal*, v.56, n.6, 2003.

RAGNAR, M. AND LINDSTROM, M.E.. A comparison of emerging technologies: hot chlorine dioxide bleaching versus hot acid treatment. *Paperi Puu*, v. 86, n.1, 2004.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – Scantest Standard. Distribution: Secretariat, Scandinavian pulp, paper and board test committee, Stockholm, Sweden. August, 1994.

THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. Sodium recovery with chloride removal from electrostatic precipitator catch at coast and/or closed-cycle mills using bipolar membrane electrodialysis. **Tappi Journal**, 1997. p.154-160.

TRAN, H. Fouling of tube surfaces in kraft recovery boilers. In: 40 years – Recovery boiler seminar. **Proceedings...**Finland, 2004. 16p.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; EIRAS, K.M.M. the fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v.20, n.1, 2005. p.7-11.

3. CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da recirculação do filtrado alcalino de seqüências de branqueamento para lavagem da polpa deslignificada com O₂ na branqueabilidade de polpa de fibra curta e fibra longa, avaliar a influência do acúmulo de vários contaminantes na qualidade da polpa final e dos efluentes, além do efeito no ciclo de recuperação, principalmente em relação a concentração de cloreto e potássio.

Foi verificado que o arraste de matéria orgânica proveniente do filtrado alcalino das seqüências utilizadas afetou a braqueabilidade da polpa, aumentando o número kappa, conseqüentemente reduzindo a alvura final. Entretanto, o aumento no consumo de dióxido de cloro foi maior para a seqüência de fibra curta para cada unidade de *carryover* aplicado em 11%. Este fato é devido ao maior número kappa da polpa de fibra longa na entrada do branqueamento, ocorrendo mais estágios de oxidação mesmo na seqüência controle. Logo, o consumo alto de dióxido de cloro já inerente da seqüência de fibra longa foi suficiente para consumir a maior parte do *carryover* adicionado.

A recirculação do filtrado alcalino proporcionou efeito bem mais evidente no número kappa da polpa após o estágio de extração que na alvura após este estágio e final. Logo, o número kappa após o estágio de extração não é suficiente para estimar o consumo de reagentes químicos nos estágios de branqueamento, mesmo que a recirculação do filtrado tenha ocorrido apenas no primeiro estágio de branqueamento. É necessário obter os valores de alvura de toda a seqüência, pois o aumento do número kappa pode ser compensado nos próximos estágios.

A polpa branqueada de fibra curta apresentou, com a adição de 15 kg/tas de arraste, aumento no teor de OX e maior reversão de alvura que a seqüência controle. A viscosidade tanto para a fibra longa, como para a fibra curta não foram alteradas com a recirculação do filtrado alcalino. As propriedades físico-mecânicas da polpa refinada para fibra longa não foram afetadas, segundo o teste estatístico de identidade de modelos aplicado. Entretanto, para fibra curta, o volume específico aparente da polpa refinada controle foi diferente da polpa com 15 kg/tas de *carryover*.

O comportamento dos inorgânicos para as seqüências avaliadas em fibra longa apresentou maiores teores de cálcio, sódio, sulfato e cloreto com a recirculação de 15 kg/tas do filtrado alcalino no filtrado ácido, enquanto o filtrado alcalino apresentou maiores teores de sódio e sulfato. A recirculação do filtrado alcalino pode reduzir em 13% a geração de efluente proveniente do branqueamento para a estratégia proposta e reduzir o consumo de água de 5,4 m³/tas. O efluente a ser encaminhado para a estação de tratamento possui menor carga orgânica, menor teor de AOX, porém pode causar dificuldade na tratabilidade devido à redução da sua biodegradabilidade e maior teor de extrativos.

O efeito da recirculação do filtrado alcalino a partir de seqüências com Do e D_{HT} para o ciclo de recuperação química aumenta significativamente a concentração de cloreto no sistema, mesmo que o estágio D_{HT} tenha favorecido uma geração menor de íons cloreto no filtrado alcalino em 10% em relação à seqüência com estágio Do. Para que a proposta de recirculação se torne viável, é essencial que exista um sistema de remoção de cloreto e potássio das cinzas do precipitador eletrostático.

A polpa em que houve adição do *carryover* devido à lavagem da polpa pré-O₂ apresentou maior quantidade de extrativos em DCM e menor em acetato de etila; entretanto, a quantidade total de compostos obtidos após a extração seqüencial foi ligeiramente maior em relação ao controle.

A análise química refinada dos extrativos da polpa branqueada de fibra curta após o arraste de 15 kg/tas do filtrado alcalino ao branqueamento, mostrou que: alguns compostos específicos aumentaram após a adição de 15 kgDQO/tsa na polpa branqueada, principalmente os ácidos graxos de maior cadeia e alguns esteróides. Além de a polpa ter apresentado compostos que não tinham sido detectados na seqüência controle, como o ácido hexacosanóico, heptacosanóico e alguns esteróides não identificados; houve ligeiro aumento na quantidade de extrativos detectados no filtrado A/D obtidos da extração com DCM seguido do acetato de etila e; os resultados dos extrativos do filtrado (EP) gerados do branqueamento da seqüência A/D(EP)DP mostraram que os principais compostos encontrados nas amostras reduziram com o arraste de 15 kg/tas do filtrado alcalino no branqueamento.

APÊNDICES

APÊNDICE – CAPÍTULO 1

Quadro 1 – Resultado do teste de Tukey para os valores de DQO (mg/L) dos filtrados A/D e (EPO) durante a seqüência controle e com a adição das cargas de *carryover* aplicadas

Ciclos	Controle		5 kg		10 kg		15 kg	
	D	(EPO)	D	(EPO)	D	(EPO)	D	(EPO)
0	1276c	1950a	974b	2174a	655a	2392ab	700a	2083a
1	1050b	2083a	939b	2138a	840b	2481b	820ab	2359ab
2	781a	2098a	901ab	2131a	821b	2427b	929bc	2347ab
3	717a	1929a	863ab	2105a	894b	2096a	976bc	2580bc
4	719a	2198a	787a	2023a	886b	2208ab	1040c	2729c
5	685a	2078a	789a	2111a	911b	2171ab	1049c	2720c
6	735a	2181a	-	-	902b	2204ab	953c	2765c
7	-	-	-	-	912b	2298ab	-	-

Quadro 2 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 15) encontrados para o índice de tração em função dos níveis de refino das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	111169,1	6		
Reduzido	111099,1	2		
Redução	69,99706	4	17,49927	0,141393
Resíduo	495,0524	4	123,7631	

F tabelado: 6,39

Quadro 3 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 16) encontrados para o *freeness* em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	2504916	6		
Reduzido	2500434	2		
Redução	4482,202	4	1120,55	0,376285
Resíduo	11911,73	4	2977,933	

F tabelado: 6,39

Quadro 4 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 17) encontrados para o índice de rasgo em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	1885,702	6		
Reduzido	1884,163	2		
Redução	1,539243	4	0,384811	1,997392
Resíduo	0,770627	4	0,192657	

F tabelado: 6,39

Quadro 5 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 18) encontrados para o índice de rasgo em função do TEA das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	58889049	6		
Reduzido	58810265	2		
Redução	78783,72	4	19695,93	1,146659
Resíduo	68707,18	4	17176,8	

F tabelado: 6,39

APÊNDICE – CAPÍTULO 2

Quadro 1 – Resultado do teste de Tukey para os valores de DQO dos filtrados A/D e (EP) durante a seqüência controle e com a adição de 15 kgDQO/tas

Ciclos	15 kg/tas	
	A/D	(EP)
0	2056 ^b	3640 ^g
1	1736 ^a	3378 ^g
2	1636 ^a	2815 ^f
3	1771 ^a	2752 ^f
4	1736 ^a	2503 ^{ef}
5	1761 ^a	2390 ^{de}
6	1757 ^a	2228 ^{cde}
7	1749 ^a	2103 ^{cd}
8	1706 ^a	1915 ^{bc}
9	1771 ^a	1661 ^{ab}
10	1724 ^a	1536 ^a
11	1748 ^a	1498 ^a
12	1758 ^a	1423 ^a
13	-	-

Quadro 2 - Desempenho do branqueamento durante os vários ciclos – controle. Dosagens de reagentes foram alteradas nos estágios A/D e D para se atingir o objetivo de 89%ISO de alvura

Ciclos	# kappa	Alvura (%ISO)		Carga de ClO ₂ (kg/tas)		Carga de H ₂ SO ₄ (kg/tas)		Carga de H ₂ O ₂ (kg/tas)		Carga de NaOH (kg/tas)			DQO (mg/L)		Consumo de oxidantes (%)			
		(EP)	(EP)	P	A/D	D	A/D	D	(EP)	P	A/D	(EP)	P	A/D	(EP)	A/D	(EP)	D
1	1,8	75,7	87,1	24,7	10	5	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	2056	3640	100	99	79	99
2	1,7	76,3	87,6	24,7	10	5	2,0	5,0	5,0	8,0	10	2,5	1736	3378	100	100	100	99
3	1,4	78,6	88,8	24,7	10	5	2,0	5,0	5,0	8,0	10	2,5	1636	2815	100	99	97	97

Quadro 3 - Desempenho do branqueamento durante os vários ciclos de utilização de filtrados do estágio (EP) – 15kgDQO/tas.

Dosagens de reagentes foram alteradas nos estágios A/D e D para se atingir o objetivo de 89%ISO de alvura

Ciclos	# kappa	Alvura (%ISO)		Carga de ClO ₂ (kg/tas)		Carga de H ₂ SO ₄ (kg/tas)		Carga de H ₂ O ₂ (kg/tas)		Carga de NaOH (kg/tas)			DQO (mg/L)		Consumo de oxidantes (%)			
		(EP)	(EP)	P	A/D	D	A/D	D	(EP)	P	A/D	(EP)	P	A/D	(EP)	A/D	(EP)	D
1	2,2	76,1	87,2	24,7	10	15,6	2,0	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1771	2752	100	100	100	98
2	1,7	77,2	88,4	26,6	10	16	2,0	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1736	2503	100	99	99	98
3	1,6	76,7	88,1	26,6	10	16	2,0	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1761	2390	100	99	100	96
4	1,7	76,17	88,9	26,6	14	17,6	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1724	1536	100	99	98	96
5	1,7	76,8	89,2	26,6	14	16	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1749	2103	100	100	96	91
6	2,1	76,9	89,1	26,6	14	17,6	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1706	1915	100	99	96	99
7	1,9	76,57	89,1	26,6	14	17,6	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1771	1661	100	96	99	99
8	1,7	76,17	88,9	26,6	14	17,6	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1724	1536	100	100	98	96
9	2,0	77,39	89,2	26,6	14	17,6	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1748	1498	100	99	97	94
10	1,9	76,73	88,7	26,6	14	17,6	—	5,0	5,0	7,0	10	2,5	1758	1423	100	97	95	99

Quadro 4 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 7) encontrados para o índice de tração em função dos níveis de refino das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	71410,71	6		
Reduzido	71388,13	2		
Redução	22,58376	4	5,645939	0,075929
Resíduo	297,4322	4	74,35804	

F tabelado: 6,39

Quadro 5 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 8) encontrados para o índice de rasgo em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	830,9461	6		
Reduzido	825,1191	2		
Redução	5,827053	4	1,456763	3,606433
Resíduo	1,615739	4	0,403935	

F tabelado: 6,39

Quadro 6 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 9) encontrados para o consumo de energia em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	12938,95	6		
Reduzido	12873,29	2		
Redução	65,65893	4	16,41473	0,256433
Resíduo	256,0468	4	64,01169	

F tabelado: 6,39

Quadro 7 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 10) encontrados para o *freeness* em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	931738,5	6		
Reduzido	930493,5	2		
Redução	1245,028	4	311,257	0,191882
Resíduo	6488,506	4	1622,127	

F tabelado: 6,39

Quadro 8 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 11) encontrados para o arrebentamento em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	348,1522	6		
Reduzido	348,0205	2		
Redução	0,131747	4	0,032937	0,32509
Resíduo	0,405264	4	0,101316	

F tabelado: 6,39

Quadro 9 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 12) encontrados para a opacidade em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	57293,16	6		
Reduzido	57285,69	2		
Redução	7,470289	4	1,867572	0,565127
Resíduo	13,21877	4	3,304692	

F tabelado: 6,39

Quadro 10 – Resultado da análise de ANOVA para os modelos de regressão (Figura 13) encontrados para o VEA em função do índice de tração das polpas branqueadas controle e com 10 kg/tas de *carryover*

Fv (Parâmetro)	SQ	GL	QM	F
Completo	26,01083	6		
Reduzido	25,95365	2		
Redução	0,05718	4	0,014295	8,614127*
Resíduo	0,006638	4	0,001659	

F tabelado: 6,39

APÊNDICE – CAPÍTULO 3

Quadro 1 – Constituintes químicos dos compostos presentes na polpa pré-O₂ após extração com DCM seguida de acetato de etila em (mg/kg)

t _R (min)	Identificação	DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)
7.517	ácido 2-furanocarboxílico	-	0,142±0,006	0,142±0,006
7.800	ácido oxálico	-	0,800±0,002	0,800±0,002
8.541	ácido 3-hidroxiopropanóico	-	0,414±0,002	0,414±0,002
8.828	Ácido glioxálico	0,142±0,004	0,107±0,001	0,249
9.235	ácido 2-hidroxiutanóico	-	0,419±0,001	0,419±0,001
9.308	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,103±0,001	0,103±0,001
11.671	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,069±0,017	0,069±0,017
12.163	álcool	0,115±0,007	0,851±0,003	1,006
13.931	glicerol	0,871±0,011	2,609±0,008	3,480
14.372	2-metil-3-hidroxiutanóico	-	0,183±0,009	0,183±0,009
14.556	Hidrocarboneto de cadeia longa	-	0,065±0,022	0,065±0,022
15.321	Álcool	-	0,100±0,001	0,100±0,001
15.697	Álcool	-	0,982±0,006	0,982±0,006
16.168	NI (m/z = 218)	-	4,248±0,024	4,248±0,024
16.273	ácido dicarboxílico	-	0,145±0,003	0,145±0,003
16.568	ácido carboxílico hidroxilado	-	1,396±0,003	1,396±0,003
17.305	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,378±0,003	0,378±0,003
21.612	ácido carboxílico hidroxilado	-	2,447±0,003	2,447±0,003
22.264	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,060±0,001	0,060±0,001
23.881	NI	-	0,343±0,009	0,343±0,009
24.441	NI	-	0,205±0,007	0,205±0,007
24.537	Álcool	-	0,236±0,008	0,236±0,008
24.746	álcool polihidroxilado	-	0,120±0,009	0,120±0,009
25.155	Álcool	-	1,384±0,009	1,384±0,009
27.884	Xilose	-	0,092±0,001	0,092±0,001
29.279	ácido azelaico	-	0,101±0,007	0,101±0,007
29.481	arabinose	-	0,125±0,002	0,125±0,002
30.731	ácido tetradecanóico (ácido mirístico)	0,442±0,005	-	0,442±0,005
32.541	ácido graxo	0,128±0,001	-	0,128±0,001
33.265	ácido pentadecanóico	0,379±0,004	-	0,379±0,004
33.306	NI	-	0,167±0,004	0,167±0,004
33.802	hexadecan-1-ol	0,109±0,009	-	0,109±0,009
34.658	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,072±0,001	-	0,072±0,001
34.955	ácido palmitoléico	0,551±0,006	-	0,551±0,006
35.709	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	2,436±0,010	0,598±0,019	3,034
38.022	ácido heptadecanóico	0,096±0,003	0,111±0,012	0,207
38.492	octadecan-1-ol	0,071±0,000	-	0,071±0,000
39.352	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,164±0,001	-	0,164±0,001
39.540	ácido graxo clorado com 17 C	0,688±0,002	-	0,688±0,002
40.256	ácido octadecanóico (ácido esteárico)	0,756±0,007	0,383±0,007	1,139
41.566	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,103±0,004	-	0,103±0,004
42.669	ácido dihidroabiético	0,081±0,004	-	0,081±0,004
42.433	ácido nonadecanóico	-	0,116±0,009	0,116±0,009
43.395	ácido abiético	0,104±0,001	-	0,104±0,001
44.458	ácido icosanóico	0,229±0,005	0,236±0,014	0,465
46.435	ácido heneicosanóico	0,210±0,006	0,592±0,004	0,802
46.804	Docosan-1-ol	0,153±0,001	-	0,153±0,001
48.360	ácido docosanóico	0,708±0,009	1,232±0,001	1,940
50.207	ácido tricosanóico	0,443±0,001	1,460±0,005	1,903
50.531	tetracosan-1-ol	0,457±0,009	-	0,457±0,009
51.384	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,185±0,008	-	0,185±0,008
51.521	esqualeno	1,250±0,028	-	1,250±0,028
52.025	ácido tetracosanóico	2,266±0,052	2,700±0,032	4,966
53.143	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,260±0,008	-	0,260±0,008
53.728	ácido pentacosanóico	0,657±0,005	0,951±0,005	1,608
54.010	hexacosan-1-ol	0,480±0,008	-	0,480±0,008
54.555	ácido 22-hidroxidocosanoico	0,213±0,008	-	0,213±0,008
54.847	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,237±0,106	-	0,237±0,106
55.099	esteróide	-	0,231±0,013	0,231±0,013
55.449	ácido hexacosanóico	3,544±0,030	3,291±0,095	6,835
56.504	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,139±0,007	-	0,139±0,007

57.103	ácido heptacosanóico	-	0,151±0,004	0,151±0,004
57.173	esteróide	0,383±0,014	-	0,383±0,014
57.355	octacosanol	0,472±0,028	-	0,472±0,028
57.947	ácido 24 hidroxitetracosanóico	0,982±0,036	0,403±0,018	1,385
58.376	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,198±0,001	-	0,198±0,001
59.098	ácido octacosanóico	1,273±0,098	1,141±0,030	2,414
59.222	esteróide	0,708±0,026	-	0,708±0,026
61.740	beta-sitosterol	36,658±1,477	0,271±0,001	36,929
61.896	beta-sitostanol	6,429±0,203	0,321±0,024	6,750
62.079	estimasta-3,5-dien-7-ona	0,925±0,037	0,398±0,034	1,323
62.394	ácido 26-hidroxiexacosanóico	1,811±0,123	-	1,811±0,123
62.731	esteróide	0,644±0,041	-	0,644±0,041
64.332	esteróide	1,367±0,068	-	1,367±0,068
65.600	esteróide	2,559±0,110	-	2,559±0,110
68.656	ácido hidroxiheptacosanóico	0,419±0,022	-	0,419±0,022
Total		73,095	30,430	103,525

Quadro 2 – Constituintes químicos dos compostos identificados nos filtrados A/D e (EP) originais após extração com DCM seguida de acetato de etila em (mg/L)

t _R	Identificação	A/D			(EP)		
		DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)	DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)
7.413	ácido pentanóico	-	0,053±0,001	0,053±0,001	-	-	-
7.414	ácido 4-oxo-pentanóico (ácido laevúlico)	-	-	-	-	0,047±0,012	0,047±0,012
7.624	ácido 2-furanocarboxílico	0,256±0,016	1,688±0,045	1,944	0,252±0,321	0,714±0,024	0,966
8.174	ácido 2-metil-2-hidroxiopropanóico	-	1,555±0,010	1,555±0,010	-	0,407±0,017	0,407±0,017
8.527	ácido 3-hidroxiopropanóico	-	0,200±0,001	0,200±0,001	0,130±0,002	0,781±0,029	0,911±0,002
8.865	Ácido glioxálico	0,011±0,006	0,023±0,002	0,034	0,025±0,001	0,021±0,002	0,046
9.270	ácido 2-hidroxiбутанóico	-	-	-	0,053±0,002	0,207±0,008	0,260
9.523	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,013±0,001	0,013±0,001
10.559	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,419±0,011	0,419±0,011
10.730	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,037±0,001	0,037±0,001	-	0,033±0,000	0,033±0,000
10.855	2-metil-3-hidroxiбутанóico	-	-	-	-	0,027±0,001	0,027±0,001
10.998	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,054±0,000	0,054±0,000
11.479	ácido benzóico	-	-	-	0,100±0,002	-	0,100±0,002
11.696	ácido 2-tiofenocarboxílico	-	-	-	0,130±0,000	-	0,130±0,000
11.785	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,020±0,004	0,020±0,004
11.963	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,017±0,008	0,017±0,008
13.880	ácido 2-butanodióico (ácido maleico)	-	-	-	-	0,164±0,003	0,164±0,003
13.927	glicerol	0,015±0,003	0,019±0,000	0,034	-	-	-
14.168	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,015±0,000	0,015±0,000
14.381	ácido 1,4-butanodióico (ácido succínico)	-	1,119±0,014	1,119±0,014	-	0,056±0,000	0,056±0,000
14.956	ácido pirotartárico	-	0,358±0,006	0,358±0,006	-	0,358±0,009	0,358±0,009
15.396	ácido dicarboxílico	-	0,023±0,000	0,023±0,000	-	-	-
15.764	ácido fumárico	-	0,520±0,026	0,520±0,026	-	0,027±0,001	0,027±0,001
16.079	NI	-	-	-	-	0,072±0,001	0,072±0,001
16.182	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,031±0,002	0,031±0,002
16.373	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,031±0,000	0,031±0,000
16.530	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,053±0,000	0,053±0,000	-	0,036±0,001	0,036±0,001
16.838	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,122±0,002	0,122±0,002	-	0,106±0,003	0,106±0,003
17.190	ácido clorosuccínico	-	0,053±0,001	0,053±0,001	-	-	-

17.326	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,065±0,002	0,065±0,002
17.419	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,059±0,001	0,059±0,001	-	0,142±0,002	0,142±0,002
17.523	ácido dicarboxílico	-	0,108±0,001	0,108±0,001	-	-	-
17.746	NI	-	0,060±0,002	0,060±0,002	-	-	-
17.559	ácido glutárico	-	-	-	-	0,087±0,000	0,087±0,000
17.930	ácido 2-metilglutárico	-	-	-	-	0,031±0,001	0,031±0,001
18.465	álcool polihidroxilado	-	0,023±0,000	0,023±0,000	-	0,055±0,005	0,055±0,005
18.745	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,043±0,017	0,043±0,017
19.190	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,029±0,000	0,029±0,000
19.633	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,033±0,000	0,033±0,000	-	0,032±0,006	0,032±0,006
20.217	ácido 3-hidroxiocetanóico	-	-	-	-	0,063±0,003	0,063±0,003
21.560	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,121±0,000	0,121±0,000	-	0,084±0,005	0,084±0,005
22.703	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,032±0,000	0,032±0,000	-	0,035±0,003	0,035±0,003
22.947	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,068±0,002	0,068±0,002
23.213	NI	-	0,037±0,001	0,037±0,001	-	-	-
23.446	ácido 2-hidroxi-glutárico	-	0,035±0,001	0,035±0,001	-	0,011±0,000	0,011±0,000
24.334	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,043±0,001	0,043±0,001
24.427	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,035±0,001	0,035±0,001
24.884	ácido 2,5-difuranocarboxílico	-	-	-	-	0,500±0,013	0,500±0,013
25.228	ácido dodecanóico	-	-	-	-	0,051±0,002	0,051±0,002
25.373	composto aromático com m/z 300	-	0,054±0,003	0,054±0,003	-	0,150±0,004	0,150±0,004
25.724	ácido 2-hidrotridecanóico	-	-	-	0,048±0,000	-	0,048±0,000
	lactona do ácido 3-dioxi-2,5-hidroxi-2-(hidroximetil)-pentônico	-	0,037±0,002	0,037±0,002	-	-	-
27.008	NI	-	-	-	-	0,017±0,001	0,017±0,001
27.274	NI	-	-	-	-	0,016±0,000	0,016±0,000
27.532	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,022±0,001	0,022±0,001
27.840	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,042±0,001	0,042±0,001	-	0,070±0,007	0,070±0,007
28.057	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,021±0,000	0,021±0,000
28.205	ácido vanílico	0,025±0,013	-	0,025±0,013	-	0,034±0,001	0,034±0,001
28.324	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,081±0,000	0,081±0,000
28.539	composto aromático	-	-	-	0,081±0,000	-	0,081±0,000
28.618	ácido 2-hidroxitetradecanóico	-	-	-	-	0,049±0,001	0,049±0,001
28.762	NI (m/z = 316)	-	-	-	-	0,140±0,003	0,140±0,003
28.954	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,026±0,001	0,026±0,001
29.336	ácido graxo	0,013±0,001	-	0,013±0,001	-	-	-
29.685	NI	-	-	-	-	0,063±0,003	0,063±0,003
30.435	ácido dicarboxílico	-	-	-	-	0,032±0,001	0,032±0,001
31.076	NI	-	-	-	-	0,027±0,000	0,027±0,000
31.766	ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	0,028±0,006	-	0,028±0,006	-	-	-
32.312	ácido 4-hidroxifenilático	-	-	-	-	0,061±0,001	0,061±0,001
34.621	ácido 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	-	-	-	0,144±0,003	0,048±0,001	0,192
34.991	Composto aromático	-	-	-	-	0,033±0,002	0,033±0,002

35.669	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	0,078±0,007	-	0,078±0,007	0,273±0,008	0,048±0,005	0,321
38.318	ácido 3-metoxi-4-hidroxifenilpirúvico	-	0,026±0,004	0,026±0,004	-	0,185±0,003	0,185±0,003
39.317	Hidrocarboneto de cadeia longa	-	-	-	-	0,011±0,000	0,011±0,000
39.548	ácido graxo clorado com 17 C	0,016±0,003	-	0,016±0,003	0,055±0,001	0,061±0,048	0,116
39.688	ácido graxo hidroxilado	-	-	-	0,022±0,000	-	0,022±0,000
40.228	ácido octadecanóico (ácido esteárico)	0,033±0,005	-	0,033±0,005	0,102±0,002	0,045±0,002	0,147
41.004	NI	-	-	-	0,045±0,002	0,016±0,001	0,061
41.602	hidrocarboneto de cadeia longa	0,006±0,001	-	0,006±0,001	-	-	-
44.434	ácido icosanóico	-	-	-	0,074±0,004	-	0,074±0,004
46.155	NI	-	-	-	-	0,040±0,003	0,040±0,003
46.417	ácido heneicosanóico	-	-	-	0,084±0,003	-	0,084±0,003
46.964	NI	0,034±0,007	-	0,034±0,007	-	-	-
48.341	ácido docosanóico	-	-	-	0,247±0,004	-	0,247±0,004
50.190	ácido tricosanóico	-	-	-	0,208±0,002	-	0,208±0,002
50.504	tetracosan-1-ol	0,008±0,001	-	0,008±0,001	0,041±0,000	-	0,041±0,000
51.303	ácido 2-hidroxidocosanóico	-	-	-	0,101±0,002	-	0,101±0,002
51.969	ácido tetracosanóico	0,015±0,004	-	0,015±0,004	-	0,041±0,003	0,041±0,003
53.017	ácido 2-hidroxitricosanóico	-	-	-	0,067±0,006	-	0,067±0,006
53.705	ácido pentacosanóico	-	-	-	0,167±0,008	-	0,167±0,008
53.981	hexacosan-1-ol	-	-	-	0,044±0,001	-	0,044±0,001
54.541	ácido 22-hidroxidocosanoico	-	-	-	0,127±0,004	-	0,127±0,004
54.689	ácido 2-hidroxitetracosanóico	-	-	-	0,157±0,006	-	-
55.376	ácido hexacosanóico	0,010±0,002	-	0,010±0,002	0,816±0,007	0,065±0,015	0,881
55.829	esteróide	-	-	-	0,097±0,005	-	0,097±0,005
56.298	ácido graxo	-	-	-	0,050±0,000	-	0,050±0,000
57.043	ácido heptacosanóico	-	-	-	0,028±0,000	-	0,028±0,000
57.322	octacosanol	-	-	-	0,045±0,000	-	0,045±0,000
57.952	ácido 24 hidroxitetracosanóico	-	-	-	0,605±0,017	-	0,605±0,017
58.980	ácido octacosanóico	-	-	-	0,305±0,003	-	0,305±0,003
59.869	esteróide	-	-	-	0,113±0,001	-	0,113±0,001
61.160	beta-sitosterol	0,021±0,000	-	0,021±0,000	1,279±0,023	0,099±0,011	1,378
61.441	beta-sitostanol	0,023±0,004	-	0,023±0,004	0,784±0,012	0,069±0,008	0,853
61.785	estimasta-3,5-dien-7-ona	-	-	-	0,043±0,000	-	0,043±0,000
62.366	ácido 26-hidroixacosanóico	-	-	-	0,500±0,009	-	0,500±0,009
64.756	esteróide	-	-	-	0,301±0,001	-	0,301±0,001
Total		0,592	6,453	7,045	7,743	6,519	14,262

Quadro 3 - Constituintes químicos identificados na polpa branqueada da seqüência controle e com 15 kgDQO/tas do filtrado alcalino após a extração com DCM seguida de acetato de etila em (mg/kg)

t _R	Identificação	Controle			15 kg		
		DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)	DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)
7.794	ácido oxálico	-	0,873±0,008	0,873±0,008	-	-	-
7.849	NI	-	-	-	-	1,225±0,032	1,225±0,032
8.535	ácido 3-hidroxipropanóico	-	0,281±0,010	0,281±0,010	-	0,271±0,002	0,271±0,002
8.830	Ácido glioxálico	0,148±0,015	0,105±0,006	0,253	-	0,114±0,000	0,114±0,000
9.228	ácido 2-hidroxibutanóico	-	0,168±0,003	0,168±0,003	-	0,343±0,009	0,343±0,009
9.303	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,245±0,005	0,245±0,005	-	-	-
11.668	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,154±0,023	0,154±0,023	-	-	-
12.159	álcool	0,253±0,057	0,537±0,000	0,790	-	1,193±0,010	1,193±0,010
12.082	ácido carboxílico	-	-	-	0,122±0,004	-	0,122±0,004
12.312	NI	-	0,135±0,004	0,135±0,004	-	-	-
13.955	glicerol	1,605±0,190	3,747±0,007	5,352	4,043±0,018	-	4,043±0,018
14.376	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,348±0,001	0,348±0,001	-	-	-
14.401	ácido 1,4-butanodióico (ácido succínico)	-	-	-	-	0,169±0,003	0,169±0,003
14.545	hidrocarboneto de cadeia longa	-	0,138±0,069	0,138±0,069	-	-	-
14.858	álcool	1,996±0,090	-	1,996±0,090	-	0,368±0,001	0,368±0,001
15.685	álcool	-	0,429±0,004	0,429±0,004	-	-	-
15.707	glicerol	-	-	-	-	0,401±0,001	0,401±0,001
16.059	ácido nonanóico	0,352±0,037	-	0,352±0,037	-	-	-
16.163	NI (m/z = 218)	-	4,888±0,026	4,888±0,026	-	2,921±0,016	2,921±0,016
16.548	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,257±0,002	0,257±0,002	-	-	-
17.324	álcool	-	-	-	-	0,334±0,003	0,334±0,003
17.408	álcool	-	-	-	-	0,097±0,006	0,097±0,006
19.272	ácido carboxílico hidroxilado	0,091±0,011	3,529±0,000	3,620	-	-	-
21.341	5-hidroxiidantoína	-	-	-	-	0,129±0,005	0,129±0,005
21.640	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	3,595±0,039	3,595±0,039
23.632	álcool	-	-	-	-	0,112±0,008	0,112±0,008
23.893	álcool	-	-	-	-	0,288±0,002	0,288±0,002
24.440	álcool	-	0,443±0,005	0,443±0,005	-	0,300±0,005	0,300±0,005
24.548	álcool	-	-	-	-	0,188±0,001	0,188±0,001
24.738	álcool	-	0,170±0,018	0,170±0,018	-	0,347±0,001	0,347±0,001
25.135	álcool	-	0,632±0,002	0,632±0,002	-	1,164±0,014	1,164±0,014
25.277	ácido dodecanóico	0,425±0,164	-	0,425±0,164	-	-	-
26.531	ácido ocatnodióico (ácido subérico)	0,342±0,195	-	0,342±0,195	-	-	-

27.246	Carboidrato	0,153±0,057	-	0,153±0,057	-	-	-
29.280	ácido azeláico	1,026±0,325	-	1,026±0,325	0,501±0,044	-	0,501±0,044
29.770	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,088±0,028	-	0,088±0,028	-	-	-
30.755	ácido tetradecanóico (ácido mirístico)	1,826±0,572	-	1,826±0,572	0,788±0,004	-	0,788±0,004
30.980	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,150±0,054	-	0,150±0,054	-	-	-
31.772	Ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	0,373±0,123	-	0,373±0,123	-	-	-
32.157	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,134±0,053	-	0,134±0,053	-	-	-
32.350	ácido graxo	0,192±0,113	-	0,192±0,113	-	-	-
32.550	ácido graxo	0,993±0,407	-	0,993±0,407	0,788±0,004	-	0,788±0,004
33.284	ácido pentadecanóico	1,599±0,492	-	1,599±0,492	0,651±0,028	-	0,651±0,028
33.806	hexadecan-1-ol	0,299±0,106	-	0,299±0,106	-	-	-
34.674	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,239±0,106	-	0,239±0,106	-	-	-
34.982	ácido palmitoleico	2,302±0,865	-	2,302±0,865	1,067±0,011	-	1,067±0,011
35.796	Ácido hexadecanóico (palmitico)	6,350±1,732	0,272±0,003	6,622	3,436±0,321	0,451±0,004	3,887
36.626	Ácido graxo	0,443±0,202	-	0,443±0,202	0,167±0,004	-	0,167±0,004
37.072	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,132±0,029	-	0,132±0,029	-	-	-
37.338	ácido graxo	0,181±0,181	-	0,181±0,181	-	-	-
36.639	ácido graxo	-	-	-	-	-	-
38.018	ácido heptadecanóico	0,302±0,008	-	0,302±0,008	-	-	-
38.446	Octadecan-1-ol	0,119±0,090	-	0,119±0,090	-	-	-
39.371	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,268±0,029	-	0,268±0,029	0,177±0,006	-	0,177±0,006
39.566	ácido graxo clorado com 17 C	1,420±0,009	-	1,420±0,009	0,914±0,037	-	0,914±0,037
39.706	ácido graxo hidroxilado	0,134±0,010	-	0,134±0,010	-	-	-
40.293	Ácido octadecanóico	1,613±0,019	0,246±0,002	1,859	1,051±0,103	0,380±0,011	1,431
40.771	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,068±0,008	-	0,068±0,008	-	-	-
40.838	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,060±0,008	-	0,060±0,008	0,168±0,004	-	0,168±0,004
41.573	Hidrocarboneto	0,296±0,020	-	0,296±0,020	-	-	-
42.386	ácido nonadecanóico	0,188±0,023	-	0,188±0,023	-	-	-
43.927	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,077±0,007	-	0,077±0,007	-	-	-
44.475	ácido icosanóico	0,767±0,009	-	0,767±0,009	0,390±0,050	0,311±0,003	0,701
44.857	NI	0,535±0,115	-	0,535±0,115	0,358±0,045	-	0,358±0,045

45.119	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,038±0,011	-	0,038±0,011	-	-	
46.480	ácido heneicosanóico	1,076±0,015	0,298±0,013	1,374	0,670±0,043	0,836±0,010	1,506
46.825	Docosan-1-ol	0,175±0,006	-	0,175±0,006	0,117±0,013	-	0,117±0,013
47.693	Hidrocarboneto de cadeia longa				0,404±0,010	-	0,404±0,010
47.755	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,460±0,485	-	0,460±0,485	-	-	
47.860	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,074±0,034	-	0,074±0,034	-	-	
48.427	Ácido docosanóico	2,118±0,144	0,616±0,021	2,734	1,547±0,107	1,740±0,009	3,287
48.884	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,046±0,004	-	0,046±0,004	-	-	
49.145	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,076±0,051	-	0,076±0,051	-	-	
49.582	Hidrocarboneto de cadeia longa				0,382±0,038	-	0,382±0,038
50.286	ácido tricosanóico	2,448±0,023	0,755±0,021	3,203	1,519±0,106	1,919±0,010	3,439
50.557	tetracosan-1-ol	0,393±0,093	-	0,393±0,093	0,336±0,019	-	0,336±0,019
50.738	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,111±0,003	-	0,111±0,003	-	-	
51.412	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,650±0,029	-	0,650±0,029	0,447±0,018	-	0,447±0,018
52.130	ácido tetracosanóico	4,585±0,144	1,539±0,029	6,124	3,435±0,199	3,847±0,062	7,282
52.430	Pentacosan-1-ol	0,153±0,132	-	0,153±0,132	-	-	
52.796	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,071±0,0080,129	-	0,071±0,0080,129	-	-	
53.179	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,641±0,129	-	0,641±0,129	0,305±0,006	-	0,305±0,006
53.791	ácido pentacosanóico	1,666±0,086	0,514±0,007	2,180	1,143±0,107	1,307±0,038	2,450
54.055	hexacosan-1-ol	0,282±0,058	-	0,282±0,058	0,344±0,024	-	0,344±0,024
54.743	ácido 2-hidroxitetracosanóico				0,354±0,073	-	0,354±0,073
54.875	Hidrocarboneto de cadeia longa				0,320±0,054	-	0,320±0,054
55.096	esteróide	0,384±0,384	-	0,384±0,384	-	-	
55.429	esteróide	-	2,633±0,114	2,633±0,114	-	-	
55.482	Hidrocarboneto de cadeia longa				2,978±0,365	-	2,978±0,365
55.491	ácido hexacosanóico				-	5,161±0,078	5,161±0,078
55.558	heptacosan-1-ol	4,783±0,443	-	4,783±0,443	0,162±0,029	-	0,162±0,029
56.042	esteróide				0,183±0,016	-	0,183±0,016
57.092	ácido heptacosanóico				0,135±0,018	0,245±0,004	0,380
56.545	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,111±0,062	-	0,111±0,062	-	-	
57.171	esteróide	0,489±0,117	-	0,489±0,117	0,612±0,113	-	0,612±0,113

57.327	octacosan1-ol	0,285±0,131	-	0,285±0,131	0,377±0,061	-	0,377±0,061
57.906	ácido 24-hidroxitetracosanóico	0,484±0,500	0,656±0,002	-	0,961±0,116	0,933±0,023	0,933±0,023
58.385	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,277±0,041	-	0,277±0,041	0,199±0,010	-	0,199±0,010
58.613	esteróide	0,271±0,066	-	0,271±0,066	0,443±0,127	-	0,443±0,127
58.839	esteróide	0,298±0,076	-	0,298±0,076	-	-	-
59.118	ácido octacosanóico	1,685±0,324	0,125±0,022	1,181	1,561±0,147	2,017±0,045	3,578
60.696	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,327±0,330	-	0,327±0,330	-	-	-
60.987	esteróide	0,968±0,787	-	0,968±0,787	-	-	-
61.242	esteróide	-	-	-	-	0,334±0,037	0,334±0,037
61.495	beta-sitosterol	4,172±5,900	-	4,172±5,900	3,172±0,347	-	3,172±0,347
61.543	esteróide	-	-	-	-	0,678±0,016	0,678±0,016
61.691	beta-sitostanol	7,459±1,156	0,287±0,004	7,746	6,792±0,662	-	6,792±0,662
62.015	estímasta-3,5-dien-7-ona	4,360±2,488	-	4,360±2,488	-	-	-
62.494	ácido 26-hidroxiexacosanóico	1,390±0,117	-	1,390±0,117	1,489±0,365	1,088±0,106	2,577
62.844	esteróide	-	-	-	0,569±0,024	-	0,569±0,024
64.272	esteróide	0,770±0,157	-	0,770±0,157	-	-	-
64.721	esteróide	1,386±0,697	-	1,386±0,697	2,523±0,204	-	2,523±0,204
68.331	esteróide	0,875±0,083	-	0,875±0,083	1,457±0,030	-	1,457±0,030
69.135	esteróide	0,588±0,102	-	0,588±0,102	-	-	-
69.612	esteróide de m/z 500	-	-	-	0,790±0,030	-	0,790±0,030
69.785	esteróide	1,145±0,370	-	1,145±0,370	-	-	-
Total		75,109	24,895	100,0	50,347	34,806	85,153

Quadro 4 - Constituintes químicos identificados nos filtrados A/D gerados a partir das seqüências estudadas após a extração com DCM seguida de acetato de etila em (mg/L)

t _R	Identificação	Controle			15 kg		
		DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)	DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)
7.858	ácido 2-furanocarboxílico	-	7,891±0,392	7,891±0,392	-	6,325±3,249	6,325±3,249
8.226	ácido 2-metil-2-hidroxiopropanóico	-	1,549±0,045	1,549±0,045	-	0,617±0,004	0,617±0,004
8.660	ácido 3-hidroxiopropanóico	-	0,363±0,006	0,363±0,006	-	1,048±0,011	1,048±0,011
8.854	ácido glioxálico	0,027±0,002	-	0,027±0,002	0,021±0,001	-	0,021±0,001
9.289	ácido 2-hidroxiбутанóico	-	-	-	-	0,117±0,004	0,117±0,004
10.743	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,037±0,000	0,037±0,000	-	-	-
12.198	álcool	-	-	-	0,022±0,001	-	0,022±0,001
13.898	ácido maleico	-	-	-	-	0,143±0,001	0,143±0,001
13.936	glicerol	-	0,081±0,001	0,081±0,001	0,022±0,001	-	0,022±0,001
14.206	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,056±0,006	0,056±0,006
14.463	ácido 1,4-butanodióico (ácido succínico)	-	0,735±0,000	0,735±0,000	-	0,915±0,006	0,915±0,006
14.958	ácido pirotartárico	-	0,390±0,001	0,390±0,001	-	0,335±0,017	0,335±0,017
15.472	NI	-	0,208±0,004	0,208±0,004	-	-	-
15.812	ácido fumárico	-	0,146±0,001	0,146±0,001	-	0,319±0,038	0,319±0,038
16.133	NI	-	0,322±0,001	0,322±0,001	-	0,397±0,003	0,397±0,003
16.715	NI	-	-	-	0,252±0,283	-	0,252±0,283
16.853	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,167±0,001	0,167±0,001	-	0,097±0,000	0,097±0,000
17.548	ácido glutárico	-	0,111±0,005	0,111±0,005	-	0,382±0,002	0,382±0,002
17.762	NI	-	0,039±0,001	0,039±0,001	-	-	-
17.954	ácido 2-metilglutárico	-	-	-	-	0,043±0,001	0,043±0,001
18.488	álcool polihidroxilado	-	-	-	-	0,037±0,002	0,037±0,002
21.587	NI	-	0,138±0,006	0,138±0,006	0,068±0,002	-	0,068±0,002
22.729	NI	-	0,038±0,001	0,038±0,001	-	0,033±0,000	0,033±0,000
22.970	NI	-	-	-	-	0,048±0,000	0,048±0,000
23.218	NI	-	-	-	0,070±0,006	-	0,070±0,006
23.816	ácido pimélico	-	-	-	-	0,394±0,002	0,394±0,002
24.870	ácido 2,5-furanocarboxílico	-	-	-	-	0,568±0,004	0,568±0,004
25.962	Composto aromático	-	-	-	0,068±0,000	-	0,068±0,000
26.560	ácido subérico	-	-	-	-	0,387±0,015	0,387±0,015

27.011	lactona do ácido 3-dioxi-2,5-hidroxi- 2-(hidroximetil)-pentônico	-	0,096±0,001	0,096±0,001	-	0,058±0,004	0,058±0,004
27.882	xilopirranose	-	0,046±0,001	0,046±0,001	-		
28.246	ácido vanílico	-	0,041±0,001	0,041±0,001	-		
28.773	NI	-	-		-	0,058±0,002	0,058±0,002
29.298	ácido azeláico	-	-		-	0,273±0,001	0,273±0,001
29.482	arabinose	-	0,044±0,000	0,044±0,000			
29.928	NI	-	-		0,139±0,141	-	0,139±0,141
30.742	ácido tetradecanóico	-	-		0,025±0,000	-	0,025±0,000
31.010	NI	-	-		-	0,037±0,001	0,037±0,001
31.857	1,10-decanodióico (ácido sebáico)	-	-		-	0,157±0,000	0,157±0,000
32.174	hidrocarboneto de cadeia longa	-	-		0,005±0,001	-	0,005±0,001
33.282	ácido pentadecanóico	-	-		0,018±0,004	-	0,018±0,004
33.812	hexadecan-1-ol	-	-		0,009±0,001	-	0,009±0,001
34.300	undecanodióico	-	-		-	0,041±0,001	0,041±0,001
34.687	hidrocarboneto de cadeia longa	-	-		0,014±0,000	-	0,014±0,000
34.971	ácido palmitoléico	-	-		0,020±0,002	-	0,020±0,002
35.706	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	-	0,058±0,007	0,058±0,007	0,144±0,007	-	0,144±0,007
37.081	Hidrocarboneto de cadeia longa	-	-		0,010±0,000	-	0,010±0,000
38.498	octadecan-1-ol	-	-		0,008±0,001	-	0,008±0,001
39.364	Hidrocarboneto de cadeia longa	-	-		0,022±0,002	-	0,022±0,002
39.549	ácido graxo clorado com 17 C	0,036±0,001	-	0,036±0,001	0,047±0,005	-	0,047±0,005
40.261	ácido octadecanóico	0,054±0,001	-	0,054±0,001	0,099±0,028	0,064±0,004	0,163
41.567	Hidrocarboneto de cadeia longa	-	-		0,016±0,001	-	0,016±0,001
44.478	ácido icosanóico	-	-		0,009±0,002	-	0,009±0,002
46.448	ácido heneicosanóico	-	-		0,015±0,003	-	0,015±0,003
46.809	Docosan-1-ol	-	-		0,006±0,000	-	0,006±0,000
48.371	ácido docosanóico	-	-		0,045±0,009	-	0,045±0,009
50.218	ácido tricosanóico	-	-		0,037±0,006	-	0,037±0,006
50.529	tetracosan-1-ol	-	-		0,007±0,002	-	0,007±0,002
51.517	esqualeno	-	-		0,031±0,000	-	0,031±0,000

52.011	ácido tetracosanóico	-	-		0,101±0,011	-	0,101±0,011
52.829	hidrocarboneto de cadeia longa	-	-		0,003±0,000	-	0,003±0,000
53.173	NI	0,041±0,002	-	0,041±0,002			
53.734	ácido pentacosanóico	-	-		0,030±0,004	-	0,030±0,004
54.011	hexacosan-1-ol	-	-		0,008±0,001	-	0,008±0,001
54.571	ácido 22-hidroxidocosanoico	-	-		0,017±0,005	-	0,017±0,005
55.412	ácido hexacosanóico	-	-		0,118±0,013	-	0,118±0,013
57.251	álcool m/z = 467	-	-		0,007±0,001	-	0,007±0,001
57.936	ácido 24-hidroxitetracosanóico	-	-		0,042±0,014	-	0,042±0,014
58.977	ácido octacosanóico	-	-		0,032±0,007	-	0,032±0,007
61.204	beta-sitosterol	-	-		0,086±0,006	-	0,086±0,006
62.338	ácido graxo hidroxilado	-	-		0,030±0,017	-	0,030±0,017
64.751	esteróide	-	-		0,046±0,010	-	0,046±0,010
68.102	esteróide	-	-		0,114±0,025	-	0,114±0,025
Total		0,158	12,5	12,658	1,883	13,016	14,899

Quadro 5 - Constituintes químicos identificados nos filtrados (EP) gerados a partir das seqüências estudadas após a extração com DCM seguida de acetato de etila em (mg/L)

t _R	Identificação	Controle			15 kg		
		DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)	DCM (mg/kg)	Acetato de Etila (mg/kg)	DCM + Acetato de Etila (mg/kg)
7.747	ácido 2-furanocarboxílico	0,759±0,016	1,782±0,460	2,541	0,024±0,000	1,499±0,021	1,523
8.244	ácido 2-metil-2-hidroxiopropanóico	0,024±0,002	0,827±0,003	0,851	-	0,448±0,004	0,448±0,004
8.686	ácido 3-hidroxiopropanóico	0,091±0,001	0,993±0,010	1,084	-	1,590±0,031	1,590±0,031
8.902	Ácido glioxálico	0,025±0,003	0,023±0,008	0,048	0,030±0,002	0,025±0,000	0,055
9.293	ácido 2-hidroxiбутанóico	-	0,111±0,001	0,111	-	0,110±0,001	0,110±0,001
10.742	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,033±0,002	0,033	-	-	-
11.715	ácido 2-tiofenocarboxílico	0,118±0,009	-	0,118	-	-	-
12.122	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,035±0,005	0,035	-	-	-
13.962	glicerol	-	-	-	0,180±0,003	0,082±0,000	0,260
14.207	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,061±0,002	0,061	-	0,118±0,000	0,118±0,000
14.420	ácido 1,4-butanodióico (ácido succínico)	-	0,095±0,001	0,095	-	0,149±0,000	0,149±0,000
14.994	ácido pirotartárico	-	0,441±0,003	0,441	-	0,310±0,002	0,310±0,002
15.417	ácido dicarboxílico	-	0,043±0,004	0,043	-	0,066±0,001	0,066±0,001
15.676	ácido 2,3-dihidrohipropanoico	-	-	-	-	0,042±0,001	0,042±0,001
15.792	ácido fumárico	-	-	-	-	0,039±0,001	0,039±0,001
16.134	NI	-	0,203±0,004	0,203	-	0,479±0,003	0,479±0,003
16.224	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,042±0,002	0,042	-	-	-
16.411	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,025±0,001	0,025	-	0,024±0,001	0,024±0,001
16.571	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,075±0,001	0,075±0,001
16.646	ácido 2-hidroxiheptanóico	0,018±0,001	-	0,018	-	0,049±0,000	0,049±0,000
17.363	ácido dicarboxílico	-	-	-	-	-	-
17.555	ácido glutárico	-	0,201±0,003	0,201	-	0,160±0,001	0,160±0,001
17.962	ácido 2-metilglutárico	-	0,038±0,000	0,038	-	0,061±0,001	0,061±0,001
20.286	ácido 3-hidroxiocetanóico	0,029±0,001	-	0,029	-	-	-
21.592	ácido carboxílico hidroxilado	-	-	-	-	0,062±0,001	0,062±0,001
22.743	álcool polihidroxilado	-	0,121±0,002	0,121	-	0,120±0,000	0,120±0,000
22.985	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,124±0,027	0,124	-	-	-
23.020	NI	-	-	-	-	0,368±0,002	0,368±0,002
23.237	NI	-	-	-	-	0,061±0,001	0,061±0,001
24.425	ácido 4-hidroxiacetóico	-	-	-	-	0,039±0,000	0,039±0,000
26.554	ácido octanodióico (ácido subérico)	-	0,057±0,001	0,057	-	-	-
27.015	lactona do ácido 3-dioxi-2,5-hidroxi- 2-(hidroximetil)-	-	0,038±0,019	0,038	-	-	-

	pentónico						
27.884	ácido carboxílico	-	0,032±0,002	0,032	-	-	-
28.091	ácido carboxílico hidroxilado	-	0,080±0,009	0,08	-	0,085±0,001	0,085±0,001
28.282	ácido vanílico	0,071±0,002	0,160±0,000	0,231	0,089±0,003	0,228±0,003	0,317
28.366	NI	-	0,030±0,001	0,03	-	-	-
28.551	Composto aromático	0,119±0,006	-	0,119	0,051±0,005	-	0,051±0,005
28.785	NI (m/z = 316)	-	0,107±0,009	0,107	-	0,120±0,026	0,120±0,026
29.298	ácido azelaico	0,079±0,002	0,080±0,032	0,159	-	-	-
29.414	ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico	0,052±0,001	-	0,052	-	-	-
29.939	NI	-	-	-	0,036±0,002	-	0,036±0,002
	ácido carboxílico hidroxilado (m/z = 324)					0,016±0,001	0,016±0,001
31.853	ácido sebáico (ácido 1,10-decanodióico)	0,043±0,000	-	0,043	-	-	-
31.984	ácido 3-cloro-4-hidroxi-5-metoxibenzóico	0,072±0,001	-	0,072	-	-	-
34.653	ácido 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzóico	0,073±0,001	0,048±0,026	0,121	-	0,055±0,016	0,055±0,016
35.018	composto aromático (m/z = 413)	-	0,029±0,021	0,029	-	-	-
35.702	ácido hexadecanóico (ácido palmítico)	0,256±0,004	0,074±0,024	0,33	0,172±0,006	0,119±0,001	0,291
37.796	NI (m/z = 428)	-	-	-	-	0,048±0,002	0,048±0,002
37.803	composto aromático (m/z = 428)	-	0,053±0,030	0,053	-	-	-
39.348	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,022±0,000	0,016±0,000	0,038	0,010±0,003	-	0,010±0,003
39.555	Hidrocarboneto de cadeia longa	0,075±0,001	-	0,075	-	-	-
39.601	ácido graxo clorado	-	0,054±0,019	0,054	-	-	-
39.718	ácido graxo hidroxilado	0,029±0,001	-	0,029	-	-	-
40.255	ácido octadecanóico (ácido esteárico)	0,110±0,003	0,058±0,019	0,168	0,083±0,002	0,080±0,001	0,163
41.031	NI	0,058±0,003	0,026±0,009	0,084	-	-	-
44.463	ácido icosanóico	0,213±0,004	0,030±0,013	0,243	0,022±0,009	-	0,022±0,009
46.813	docosan-1-ol	0,024±0,001	-	0,024	0,022±0,001	-	0,022±0,001
46.450	ácido heneicosanóico	0,090±0,002	0,046±0,016	0,136	0,043±0,000	0,029±0,000	0,072
48.371	ácido docosanóico	0,244±0,002	0,117±0,038	0,361	0,135±0,003	0,059±0,001	0,194
49.563	hidrocarboneto de cadeia longa	0,025±0,000	-	0,025	-	-	-
50.221	ácido tricosanóico	0,206±0,002	0,094±0,034	0,3	0,122±0,003	0,054±0,001	0,176
50.540	tetracosan-1-ol	0,053±0,000	-	0,053	-	-	-
51.334	ácido 2-hidroxidocosanóico	0,105±0,001	0,049±0,017	0,154	-	-	-
52.027	ácido tetracosanóico	0,544±0,009	0,261±0,090	0,805	0,322±0,008	0,126±0,001	0,448
53.050	Ácido 2-hidroxitricosanóico	0,072±0,001	0,033±0,012	0,105	-	-	-
53.159	hidrocarboneto de cadeia	0,014±0,000	-	0,014	-	-	-

	longa						
53.733	ácido pentacosanóico	0,164±0,001	0,076±0,028	0,24	-	0,036±0,001	0,036±0,001
54.021	hexacosan-1-ol	0,057±0,000	-	0,057	0,031±0,002	-	0,031±0,002
54.564	ácido 22-hidroxidocosanóico	0,124±0,000	0,036±0,011	0,16	0,063±0,001	-	0,063±0,001
54.723	ácido graxo	-	0,075±0,021	0,075	0,092±0,000	-	0,092±0,000
54.734	ácido 2-hidroxitetracosanóico	0,151±0,002	-	0,151	-	-	-
55.448	Ácido hexacosanóico	0,707±0,020	0,364±0,129	1,071	0,391±0,020	0,166±0,004	0,557
55.869	esteróide	0,066±0,007	-	0,066	-	-	-
56.341	ácido graxo	0,045±0,000	-	0,045	-	-	-
57.081	ácido heptacosanóico	0,025±0,001	-	0,025	-	-	-
57.369	octacosanol	0,058±0,000	-	0,058	0,036±0,001	-	0,036±0,001
57.966	ácido 24-hidroxitetracosanóico	0,528±0,001	0,187±0,067	0,715	-	0,071±0,003	0,071±0,003
57.982	ácido 2-hidroxitetracosanóico	-	-	-	0,230±0,012	-	0,230±0,012
58.999	ácido octacosanóico	0,287±0,002	0,129±0,053	0,416	0,143±0,006	0,047±0,001	0,190
60.012	ácido 2-hidroxihexacosanóico	0,029±0,002	-	0,029	-	-	-
61.283	beta-sitosterol	1,133±0,036	0,357±0,181	1,49	0,519±0,023	0,095±0,005	0,614
61.569	beta-sitostanol	0,741±0,019	0,276±0,141	1,017	0,528±0,022	0,173±0,006	0,701
61.877	estigmasta-3,5-dien-7-ona	0,052±0,002	-	0,052	0,028±0,000	-	0,028±0,000
62.367	ácido 26-hidroxieacosanóico	0,442±0,012	0,135±0,045	0,577	0,182±0,021	0,042±0,002	0,224
64.786	esteróide	0,309±0,003	0,085±0,044	0,394	0,186±0,020	-	0,186±0,020
65.516	esteróide	0,147±0,002	-	0,147	-	-	-
68.303	esteróide	0,657±0,018	-	0,657	0,420±0,039	-	0,420±0,039
Total		9,44	8,49	17,93	4,19	7,03	11,22