

ERIKA NASCIMBEN SANTOS

**EFEITOS DA RECIRCULAÇÃO DE EFLUENTES TRATADOS NO
BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA KRAFT**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

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

T

S237e
2018 Santos, Erika Nascimben, 1991-
Efeitos da recirculação de efluentes tratados no
branqueamento de polpa celulósica kraft / Erika Nascimben
Santos. – Viçosa, MG, 2018.
viii, 50f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Inclui apêndices.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 42-47.

1. Polpa de madeira - Branqueamento. 2. Água - Reuso.
3. Águas residuais - Estações de eliminação. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal.
Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

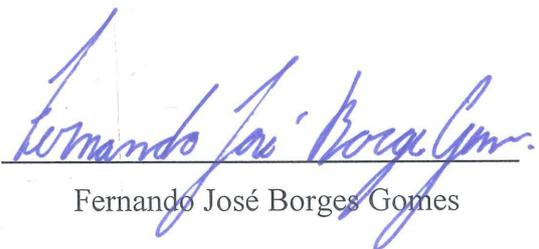
CDO adapt CDD 22. ed. 634.986119

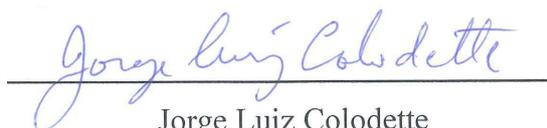
ERIKA NASCIMBEN SANTOS

**EFEITOS DA RECIRCULAÇÃO DE EFLUENTES TRATADOS NO
BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA KRAFT**

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

APROVADA: 15 de março de 2018.


Fernando José Borges Gomes


Jorge Luiz Colodette
(Coorientador)


Cláudio Mudadu Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais que sempre estiveram do meu lado, me apoiando em qualquer decisão.

Ao Cláudio Mudadu, por ser exemplo de profissional e pessoa, pela paciência e cuidado, por todos os ensinamentos, força e carinho.

Ao Jorge Colodette, pela dedicação e suporte.

A todos os professores da Ciência Florestal, por todo aprendizado nesta caminhada.

A todos os técnicos do Laboratório de Celulose e Papel, principalmente ao Carlinhos, pela motivação e coragem de todos os dias.

Às meninas do Branqueamento, pela disponibilidade e ajuda com o experimento.

Aos presentes no laboratório de Meio Ambiente por toda ajuda, em especial, ao Rogério, pela força e carinho que foram cruciais para poder estar aqui hoje e Rafles por ser um exemplo de engenheiro e pessoa.

À Samilly, principalmente, por estar comigo ao longo destes dois anos e, muitas vezes, ser o meu porto seguro. Aos meus estagiários, Belén, Karyna, Michelle e Thiago, pela ajuda em todos os momentos e motivação. À Bruna pela força e dedicação sem limites.

À Rep. Amadas e Mulherísticas por estarem sempre presentes nos momentos de descontração e angústias, pelo compartilhamento e fortalecimento. Ao Laurian, pela parceria e cumplicidade nesta etapa tão importante da minha vida.

À Bárbara e Lívia, por sempre estarem presentes e dispostas a me ajudar com dúvidas.

Ao CNPq, pelo suporte e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À CENIBRA, pelos materiais fornecidos e dúvidas esclarecidas. Em especial, ao Fernando que esteve neste trabalho desde seu início.

E, por fim, a Deus e meu anjo da guarda por me guiarem e me ajudarem a enxergar o melhor de mim e de todas as pessoas sempre.

E a todos que se fizeram presentes e compartilharam momentos neste tempo de mestrado. Se hoje eu cheguei até aqui, o caminho foi menos árduo ao lado de vocês.

Coisas boas acontecem sempre.

Confie!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Branqueamento da polpa celulósica kraft.....	4
2.1.1. Reações da polpa com os reagentes químicos.....	4
2.1.2. Lavagem da polpa.....	5
2.2. Impactos ambientais do branqueamento.....	6
2.2.1. Consumo de água.....	6
2.2.2. Efluente do branqueamento.....	8
2.3. Minimização dos impactos do branqueamento.....	12
2.4. Fechamento de circuitos no branqueamento.....	12
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1. Caracterização inicial.....	15
3.2. Simulações do branqueamento.....	16
3.3. Caracterização final.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1. Caracterização inicial.....	20
4.1.1. Polpa pré-branqueada.....	20
4.1.2. Efluentes.....	21
4.2. Simulação do branqueamento.....	24
4.3. Caracterização final.....	27
4.3.1. Polpa branqueada.....	27
4.3.2. Refino e confecção dos papéis.....	30
4.3.3. Filtrados gerados.....	37
5. CONCLUSÕES.....	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
APÊNDICE A.....	48
APÊNDICE B.....	49
ANEXO I.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Lavagem entre estágios do branqueamento do tipo contracorrente <i>jump-stage</i>	5
Figura 2. Lavagem entre estágios do branqueamento do tipo contracorrente <i>split-flow</i>	6
Figura 3. Consumo de água fresca ($m^3 tsa^{-1}$) em diferentes etapas de produção de polpa kraft branqueada	7
Figura 4. Geração de efluente ($m^3 tsa^{-1}$) em diferentes etapas de produção de polpa kraft branqueada	7
Figura 5. Fluxograma das etapas de trabalho	15
Figura 6. Fluxograma do experimento do branqueamento $D_{ht}(EP)DP$ utilizando as diferentes águas de lavagens nos estágios.....	17
Figura 7. Fluxograma detalhado das etapas do trabalho	19
Figura 8. Polpa pré-branqueada com oxigênio coletada na fábrica.....	20
Figura 9. Águas utilizadas no experimento. EBC: efluente de baixa carga orgânica, EAC: efluente de alta carga orgânica, Ag: água deionizada, AB: água branca	21
Figura 10.DQO dos filtrados do estágio D_{ht} ao longo das repetições. BC: efluente de baixa carga; AC: efluente de alta carga; Água: água deionizada, AB: água branca	25
Figura 11. DQO dos filtrados do estágio EP ao longo das repetições. BC: efluente de baixa carga; AC: efluente de alta carga; Água: água deionizada, AB: água branca	26
Figura 12. Polpa branqueada até alvura 90% ISO e folha da polpa branqueada.....	28
Figura 13. Resultados do teste Tukey a 5% de significância feito no programa R que compara os branqueamentos feitos com água branca (AB), água deionizada (Ag), efluente de baixa carga (EBC) e de alta carga (EAC).....	30
Figura 14. Papéis refinados e confeccionados a partir das polpas branqueadas.....	31
Figura 15. Grau Schopper Riegler dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC).....	31
Figura 16. Índice de tração dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)	32
Figura 17. Índice de arrematamento dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC).....	33
Figura 18. Energia absorvida na tração dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC).....	33
Figura 19. Resistência à passagem de ar dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC).....	34
Figura 20. Módulo de elasticidade específico (MOE) dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)	35
Figura 21. Índice de rasgo dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)	36
Figura 22. Índice de rasgo dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)	37
Figura 23. Filtrados após estágios de branqueamento realizados com os diferentes tipos de água de lavagem (EBC: efluente de baixa carga orgânica; EAC: efluente de alta carga orgânica; Ag: água deionizada; AB: água branca da máquina de secagem).....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Compostos encontrados no efluente do branqueamento de polpa celulósica kraft	9
Tabela 2. Procedimentos analíticos de caracterização da polpa.....	15
Tabela 3. Condições dos branqueamentos realizados em laboratório	16
Tabela 4. Procedimentos analíticos de caracterização física e óptica dos papéis confeccionados com a polpa branqueada.....	18
Tabela 5. Caracterização da polpa pré-branqueada coletada na fábrica.....	20
Tabela 6. Caracterização da água branca (AB), efluente de baixa carga orgânica (EBC) e de alta carga orgânica (EAC) coletados na fábrica	22
Tabela 7. Teor de metais da água branca (AB), efluente de baixa carga orgânica (EBC) e de alta carga orgânica (EAC) coletados na fábrica	23
Tabela 8. Quantidade de reagente utilizada no estágio D para lavagem com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa carga (EBC) e alta carga (EAC).....	25
Tabela 9. Caracterização das polpas branqueadas lavadas com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa e alta carga (EBC e EAC)	28
Tabela 10. Caracterização das polpas branqueadas lavadas com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa e alta carga orgânica (EBC e EAC).....	29
Tabela 11. Caracterização dos filtrados D_{ht} e EP misturados na proporção 1:1 dos branqueamentos com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa carga (EBC) e alta carga (EAC).....	38
Tabela 12. Caracterização dos filtrados D_{ht} e EP misturados na proporção 1:1 dos branqueamentos com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa carga (EBC) e alta carga (EAC).....	39
Tabela 13. Caracterização dos refinados e folhas feitos com polpa branqueada a partir de água deionizada (Ag) e efluente de alta carga (AC)	48
Tabela 14. Análise estatística da caracterização física e óptica dos papéis confeccionados. Y_{Ag} : equação para os papéis feitos com água deionizada; Y_{AC} : equação para os papéis feitos com efluente de alta carga; Y_c : equação comum aos dois tratamentos. Hipótese nula (H_0): $Y_{Ag} = Y_{AC} = Y_c$	49

RESUMO

SANTOS, Erika Nascimben, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2018. **Efeitos da recirculação de efluentes tratados no branqueamento de polpa celulósica Kraft.** Orientador: Cláudio Mudadu Silva. Coorientador: Jorge Luiz Colodette.

O branqueamento é o estágio da produção de polpa celulósica kraft que gera maior carga hídrica poluente e muitas fábricas têm buscado minimizar ou até mesmo eliminar a quantidade de efluente gerado. O fechamento de circuitos d'água vislumbra-se como uma opção atrativa para a redução do consumo de água e da geração de efluentes. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a viabilidade técnica de utilizar efluentes tratados como água de lavagem nos estágios do branqueamento. A sequência $D_{ht}(EP)DP$ de branqueamento foi simulada em laboratório utilizando quatro tipos de água de lavagem: a) água deionizada, b) água branca (AB) da máquina de secagem, c) efluente de baixa carga orgânica (EBC) proveniente da planta química e do pátio de madeira da fábrica, tratado por decantação; e d) efluente de alta carga orgânica (EAC) tratado biologicamente por um processo de lodos ativados. Para alcançar alvura da polpa de 90% ISO, o consumo de ClO_2 da sequência completa de branqueamento foi de 8,1, 8,0, 16,3 e 13,8 $kgClO_2\ tas^{-1}$ ao utilizar água deionizada, AB, EBC e EAC, respectivamente. A viscosidade, n° kappa e o teor de ácido hexenurônico da polpa branqueada com os efluentes diminuíram em relação à polpa branqueada com água deionizada. Os testes físicos e ópticos dos papéis confeccionados não demonstraram alterações estatísticas significativas com a mudança do tipo de água utilizada para lavagem. Os filtrados dos estágios D_{ht} e EP apresentaram valores de condutividade elétrica, cor, turbidez, DQO, SDT e teor de Ca, Fe, K, Na e Cu maiores para os branqueamentos realizados com os efluentes em relação às referências (água deionizada e AB). Não obstante, sua qualidade não compromete a eficiência da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Conclui-se que foi possível utilizar efluente na lavagem dos estágios de branqueamento, uma vez que as qualidades dos filtrados gerados, da polpa branqueada e dos papéis confeccionados foram satisfatórias, havendo, contudo, um incremento no consumo de reagentes ao longo da sequência e, conseqüentemente, um aumento do custo de produção de polpa celulósica.

ABSTRACT

SANTOS, Erika Nascimben, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2018.
Effects of treated effluent recirculation on the bleaching plant of a Kraft pulp mill.
Advisor: Cláudio Mudadu Silva. Co-Advisor: Jorge Luiz Colodette.

The bleaching plant is the kraft pulp mill sector that generates the highest volume of effluents and many mills have sought to minimize or even eliminate this pollution source. The recycling of water can be seen as an attractive option to reduce water consumption and effluent generation. The objective of the present research was to evaluate the technical feasibility of using treated effluent as wash water in the bleaching stages. The bleaching sequence $D_{ht}(EP)DP$ was simulated in laboratory using four types of wash water: a) deionized water, b) whitewater (WW) from drying machine, c) low effluent organic load (LEL) from the chemical plant and wood yard of the mill and treated by sedimentation; and d) high organic load effluent (HEL) treated biologically by an activated sludge process. To achieve pulp brightness of 90% ISO, the consumptions of ClO_2 in the bleaching sequence were 8.1, 8.0, 13.8 and 16.3 $kgClO_2\ odt^{-1}$ when using deionized water, WW, LEL and HEL, respectively. The viscosity, kappa number and hexenuronic acid of the bleached pulp, when effluents were applied as wash water, decreased in comparison to the bleached pulp when deionized water was used. Physical and optical tests of the papers did not show any statistically significant difference whatever wash water used. The filtrates of D_{ht} and EP stages presented values of electrical conductivity, color, turbidity, COD and Ca, Fe, K, Na and Cu content higher when effluent was used in relation to the references (deionized water and WW). Nevertheless, the filtrates quality would not jeopardize the Wastewater Treatment Plant (WTP) efficiency. It was possible to use effluent as wash water in the bleaching stages, since the filtrates and the paper produced with the bleached pulp complied with the quality standards. However, there was an increase in the consumption of chemicals in the bleaching sequence when effluents were used, and, consequently, an increase on the pulp production costs.

1. INTRODUÇÃO

Em 2017, o Brasil se consolidou em 2º lugar no ranking mundial de maiores produtores de polpa celulósica, ultrapassando a China e Canadá e atrás somente dos EUA. Concomitantemente, o país é o principal exportador de polpa do mundo e exporta, 69% da celulose produzida (IBÁ, 2017).

Atualmente, 95% das polpas químicas produzidas mundialmente provêm de processos químicos alcalinos, como o processo kraft (Colodette & Gomes, 2015).

O consumo específico de água do processo produtivo de polpa celulósica kraft diminuiu de $50 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ na década de 1980 para $25 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ nos dias atuais (IPPC, 2013). Este consumo pode ainda ser considerado elevado devido ao alto nível de produção. Uma fábrica de polpa celulósica kraft que produz anualmente cerca de um milhão de toneladas pode demandar um volume de água similar ao de uma cidade de um milhão de habitantes. Apesar de possuir alto potencial poluidor, o setor de polpa celulósica e papel investe em tecnologias nos seus processos de cozimento e branqueamento para diminuir seus impactos ambientais (Andrade, 2006).

O branqueamento, além da elevada geração de efluentes, é o estágio que mais consome água em uma indústria deste setor, utilizando, frequentemente, valores de 18 m^3 de água por tonelada de polpa produzida. Muitas fábricas já alcançam um consumo de água de 12 m^3 por tonelada de polpa no branqueamento, a partir de reúso de água (Huber, Burnet, & Petit-Conil, 2014). Esta etapa é responsável por consumir 50% de toda a água da fábrica e por até 80% da geração dos efluentes de uma fábrica (Reeve & Silva, 2000).

Pesquisas para minimizar ou até mesmo eliminar a quantidade de efluente gerado têm sido realizadas a partir de estratégias com esse foco, como: indústria de mínimo impacto, recuperação de filtrado do branqueamento, fechamento de circuito no branqueamento, fechamento parcial de circuito, etc. (Axegård et al., 1997).

Além da preocupação com a redução da geração de efluentes, as fábricas têm buscado gerar efluentes com menores cargas orgânicas e inorgânicas. A utilização da sequências de branqueamento ECF – *Elemental Chlorine Free* – tem sido importante na geração de efluentes com menor carga de contaminantes, além de facilitar o possível reúso (Gleadow et al, 1997; Axegård et al., 1997).

O fechamento de circuitos d'água tem sido proposto para alcançar uma redução do consumo de água e da geração de efluentes. Todavia, toda forma de recirculação e reúso deve ser cautelosamente estudada para garantir que não ocasione efeitos negativos ao processo ou à qualidade do produto. Ao recircular água, muitos distúrbios podem ocorrer, causando problemas na capacidade de produção e qualidade do processo, como aumentar os processos de corrosão e incrustação dos equipamentos e tubulações (Nuortila-Jokinen, Huuhilo & Nystrom, 2003), além da acumulação de contaminantes na água de processo, que também pode trazer odores e alterar a qualidade do produto final (Hubbe et al., 2016).

No Brasil, atualmente, a lavagem da polpa em cada estágio do branqueamento tem sido realizada com a utilização de água branca da máquina de secagem da polpa e/ou com os filtrados do próprio branqueamento. Vários outros tipos de recirculação têm sido propostos, a fim de avaliar sua viabilidade técnica, econômica e ambiental para reduzir os impactos ambientais gerados pelo setor de polpa celulósica (Axegård et al., 1997).

A reutilização de água acarreta numerosos benefícios ambientais e econômicos, como a economia de água bruta, seguida de sua disponibilização a outros usos e concomitante redução do custo de tratamento. Além disso, há uma diminuição do volume de efluente lançado ao corpo d'água receptor e conseqüente redução do custo de tratamento dos efluentes.

Os efluentes industriais são tratados em estações de tratamento de efluentes (ETE) compostas por tratamento primário e secundário e são lançados nos corpos d'água receptores, sem serem aproveitados na indústria.

Há uma busca constante por alternativas de uso de efluentes no processo sem que haja comprometimento com o processo fabril e com a qualidade do produto. Uma possível alternativa pouco conhecida é a utilização dos efluentes tratados como água de lavagem nos estágios de branqueamento (Vehmaa, Råmark & Tervola, 2016). A partir do estudo da qualidade do efluente tratado e da água requerida para lavagem da polpa nos estágios, pode-se buscar substituir água fresca por efluente tratado diminuindo, assim, significativamente o consumo total de água da fábrica.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a viabilidade técnica de se utilizar efluentes tratados de fábrica de polpa celulósica kraft como água de lavagem dos

estágios do branqueamento, podendo, assim, reduzir substancialmente o consumo de água fresca no processo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Branqueamento da polpa celulósica kraft

O branqueamento é uma continuação do cozimento e ocorre por meio de reações de oxidação/extração da lignina a partir de adição de reagentes químicos apropriados, que devem ser de baixo custo e seletivos, ou seja, capazes de remover a lignina rapidamente sem atacar os carboidratos. O objetivo desta etapa é melhorar a alvura e limpeza da polpa celulósica (Eiras, 2002; Suess & Filho, 2005).

O branqueamento é dividido em três etapas: i) mistura entre polpa, reagentes químicos e vapor; ii) reação da mistura em recipientes apropriados; iii) lavagem da polpa após a reação. A lavagem elimina as substâncias oxidadas e expõe novas superfícies à ação do oxidante, reduzindo assim, o consumo de reagentes químicos (Mendez & Area, 2009a).

O branqueamento mais comumente utilizado é o denominado *Elemental Chlorine Free* (ECF), ou seja, que não utiliza o cloro elementar (Cl_2) como reagente de branqueamento, mas o dióxido de cloro (ClO_2), menos nocivo ao meio ambiente.

2.1.1. Reações da polpa com os reagentes químicos

O branqueamento é realizado em estágios alternados de caráter ácido e alcalino, para garantir a devida oxidação e remoção da lignina, além do alvejamento da polpa para alcançar a alvura desejada. Diversos reagentes branqueadores podem ser utilizados, sendo os mais comuns: dióxido de cloro, oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio e hidróxido de sódio, com estágios nomeados D, O, P, Z e E respectivamente.

Cada estágio da sequência de branqueamento $D_{ht}(EP)DP$ possui diferentes finalidades, sendo elas:

- Oxidação da lignina: D (ClO_2), D_{ht} (ClO_2 a quente);
- Remoção dos grupos hexenurônicos (hexA): D_{ht} (ClO_2 a quente);
- Remoção da lignina oxidada: EP (extração alcalina com H_2O_2);
- Alvejamento da polpa: P (H_2O_2).

O tipo e número de estágios de branqueamento dependem de limitação quanto às normas vigentes de proteção ao meio ambiente, finalidade de uso da polpa, processo de cozimento feito e características da matéria-prima (Mendez & Area, 2009b).

2.1.2. Lavagem da polpa

Para garantir a eficiência do branqueamento, lava-se a polpa após a reação. Já que a sequência é feita de forma alternada entre estágios ácidos e alcalinos, é possível fazer a retrolavagem de forma a reduzir o consumo de água.

As indústrias fazem a lavagem da polpa no sentido contracorrente da mesma, o que traz diversos benefícios, como limitar que materiais sejam arrastados para próxima etapa (*carry-over*), garantir remoção de metais, reduzir o consumo de água fresca e vapor, além de reduzir a demanda de reagentes químicos durante o branqueamento (Sillampää, 2005).

De acordo com Histed, Mccubbin & Gleadow (1996), a lavagem pode ser feita de três diferentes maneiras, sendo as *jump-stage* e *split-flow* as mais utilizadas atualmente, pois, além de consumirem menos água por serem contracorrente, diminuem também a demanda de álcali e ácido para controlar o pH entre os estágios. Na lavagem contracorrente *jump-stage*, os filtrados do final do branqueamento são utilizados em estágios anteriores semelhantes (Figura 1).

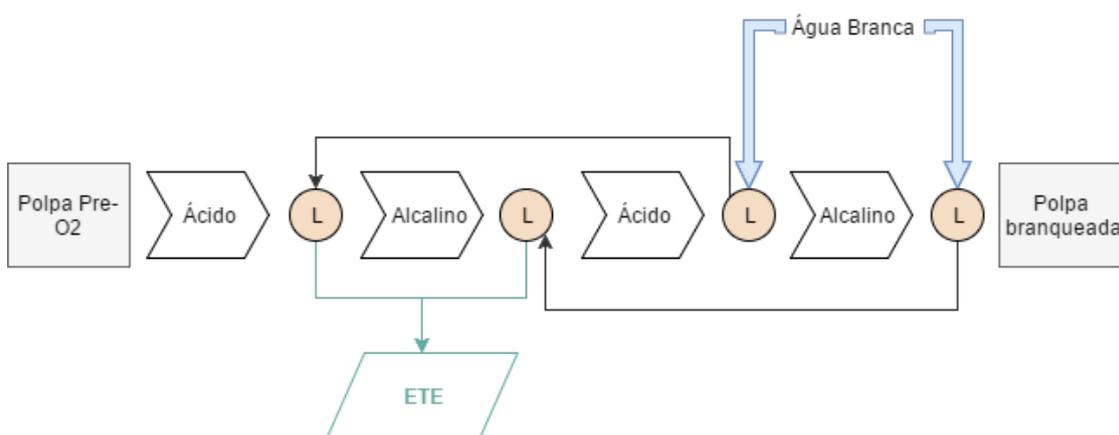


Figura 1. Lavagem entre estágios do branqueamento do tipo contracorrente *jump-stage*

Fonte: retirado e adaptado de Histed, Mccubbin & Gleadow, 1996

Na lavagem contracorrente *split-flow*, os filtrados do final do branqueamento são utilizados em estágios anteriores específicos, dividindo o fluxo de filtrado em duas correntes: uma lava a polpa do estágio imediatamente anterior (de pH diferente) e outra salta um estágio e lava o anterior, de pH similar (Figura 2). Este sistema reduz o consumo de ácido e base para controle de pH entre os estágios, porém sua complexidade é maior.

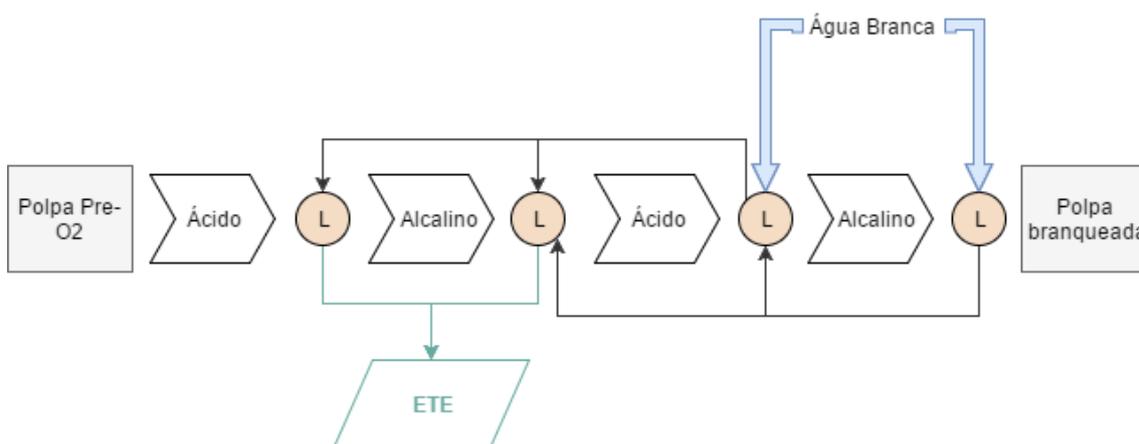


Figura 2. Lavagem entre estágios do branqueamento do tipo contracorrente *split-flow*

Fonte: retirado e adaptado de Histed, Mccubbin & Gleadow, 1996.

2.2. Impactos ambientais do branqueamento

Os impactos ambientais da etapa de branqueamento estão relacionados, principalmente, ao alto consumo de água e à geração de efluentes com elevados volume e carga orgânica.

2.2.1. Consumo de água

A etapa de branqueamento é a que gera maior carga poluente, sendo responsável por até 50% do consumo de água de uma indústria de celulose (NCASI, 2009; Reeve & Silva, 2000) (Figura 3) e 80% da geração de efluentes (Reeve & Silva, 2000) (Figura 4).

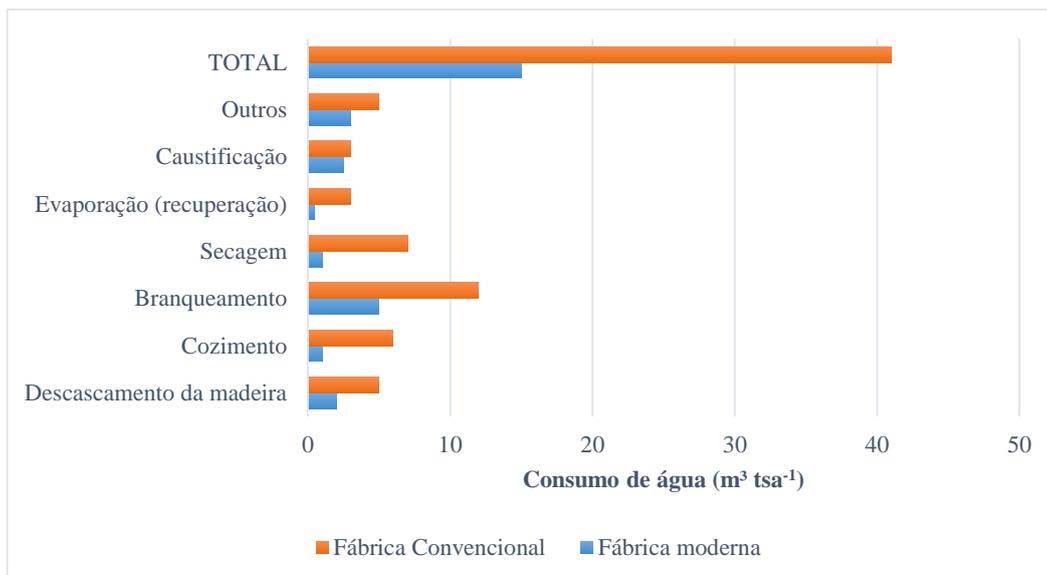


Figura 3. Consumo de água fresca ($\text{m}^3 \text{ tsa}^{-1}$) em diferentes etapas de produção de polpa kraft branqueada

Fonte: adaptado de Reeve & Silva, 2000.

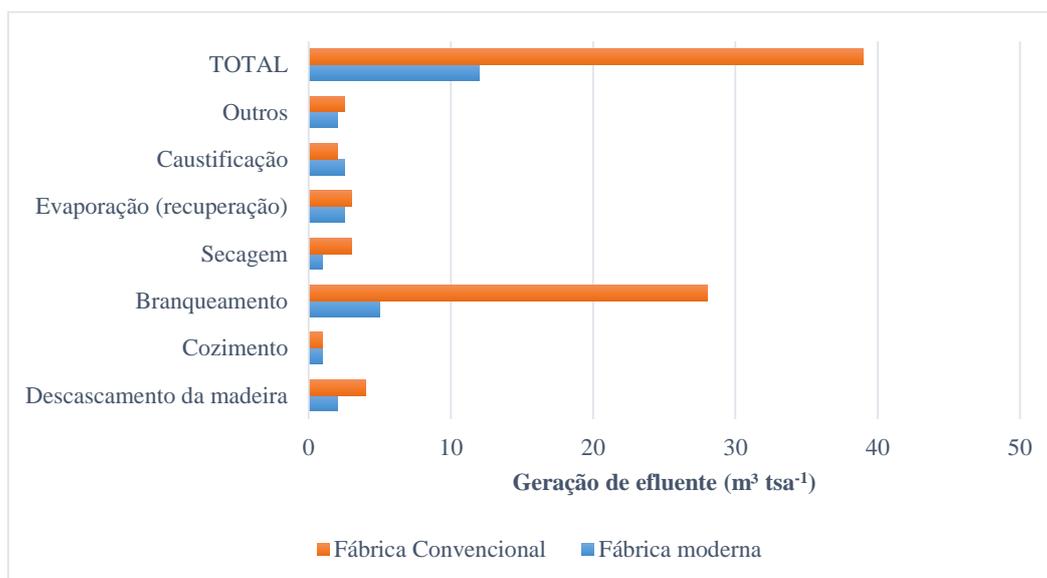


Figura 4. Geração de efluente ($\text{m}^3 \text{ tsa}^{-1}$) em diferentes etapas de produção de polpa kraft branqueada

Fonte: adaptado de Reeve & Silva, 2000.

A principal causa do consumo de água elevado da etapa de branqueamento é a necessidade de lavar a polpa a cada estágio, para garantir que todo o material oxidado seja removido com eficiência antes da polpa ser direcionada ao próximo estágio.

A quantidade de efluente gerado no branqueamento depende basicamente do sistema de lavagem utilizado, e pode variar de 5 a 70 m³ de efluente por tonelada de polpa (Towers & Turner, 1998).

Como se deseja reduzir o consumo de água, atualmente muitas fábricas não utilizam água fresca originada da ETA e sim, água branca da máquina de secagem da polpa ou dos condensados da evaporação do licor negro no branqueamento da polpa (Sillampää, 2005). Além disso, as lavagens no sentido contracorrente *jump-stage* e *split-flow* da polpa contribuem para a diminuição do consumo de água deste setor.

2.2.2. Efluente do branqueamento

O efluente líquido do branqueamento é uma mistura complexa, constituída de inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da polpa durante os diversos estágios. Os sólidos presentes no efluente podem ser determinados em suspensos e dissolvidos. O primeiro é constituído basicamente de fibras, pedaços de fibras e aditivos utilizados no branqueamento. O segundo, por sua vez, é subdividido em orgânicos, provenientes, sobretudo, da matéria-prima utilizada; e inorgânicos, originados dos reagentes utilizados no cozimento e branqueamento (Tabela 1) (Mounteer, 2015).

Com a utilização da tecnologia ECF de branqueamento, poucos compostos organoclorados nocivos ao meio ambiente são lançados no corpo receptor e a maior parte deles é encontrada na fração do efluente de alta massa molar, considerada como não tóxica, por não ser absorvida por organismos aquáticos (US EPA, 2006).

Tabela 1. Compostos encontrados no efluente do branqueamento de polpa celulósica kraft

Sólidos	Origem
Suspensos	Fibras; Pedacos de fibras; Aditivos do branqueamento.
Dissolvidos	Orgânicos Alta massa molar: lignina fortemente oxidada; Média massa molar: hemiceluloses degradadas; Baixa massa molar: extrativos e fragmentos da lignina residual.
	Inorgânicos Reagentes do branqueamento: Na, S, Cl; Matéria-prima: Ca, Mg, K, Si, Mn, Fe, Al, Cu, Ba.

Fonte: adaptado de Mounteer, 2015.

Cada estágio de branqueamento, após a lavagem, gera filtrados de qualidades distintas entre si e podem ser caracterizados separadamente:

i. Estágio D (ClO₂) e D_{ht} (ClO₂ à quente)

O ClO₂ é bastante seletivo, preservando boa parte dos carboidratos na polpa, se mantido em pH adequado e, por isso, é o reagente dominante no setor de celulose comercial de alta alvura. Porém, o estágio D ainda libera compostos organoclorados no efluente, mesmo que em proporções menores que o cloro elementar que era utilizado no passado (Suess & Filho, 2005).

O filtrado do estágio D pode ser utilizado para lavagem contracorrente de estágios anteriores semelhantes, como outros estágios D, porém, é impossível utilizá-lo em outras etapas do processo produtivo, uma vez que libera compostos organoclorados que são prejudiciais à polpa e substâncias de elevada corrosividade para os equipamentos da indústria, além de elevada Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio (DBO e DQO, respectivamente) e cor por remover seletivamente a lignina

A utilização do estágio D_{ht} que utiliza ClO₂ a temperaturas elevadas colabora para diminuição dos impactos ambientais deste setor, pois diminui-se o consumo de ácido e álcali e aumenta a remoção de lignina, uma vez que todo ClO₂ é consumido apenas para removê-la enquanto o ácido cumpre a função de remover o hexA (Brito, 2010).

Além disso, de acordo com Ventorim et al. (2005), o estágio D_{ht} diminui a formação de compostos organoclorados na polpa e no efluente devido ao menor uso de ClO_2 nesta etapa e degradação destes compostos nas condições ácidas e quentes.

ii. *Estágio EP (extração alcalina com H_2O_2)*

A etapa de extração alcalina é de extrema importância para a remoção de compostos oxidados nas etapas anteriores, pois, ao removê-los, o consumo de reagentes nos estágios posteriores diminui consideravelmente. Além disso, a extração alcalina contribui para diminuir os custos do branqueamento e a geração de efluentes organoclorados (Brito, 2010). Este estágio é realizado para compensar uma menor carga de ClO_2 aplicada no primeiro estágio de dioxidação e para garantir uma melhor oxidação da lignina residual (Colodette & Gomes, 2015).

A extração consegue remover lignina oxidada de elevado peso molecular, aumentando a carga de matéria orgânica recalcitrante, que é de difícil remoção na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Além disso, este estágio remove as quinonas produzidas no estágio D_{ht} anterior, aumentando a quantidade de cloreto no efluente. O efluente do estágio de extração alcalina pode ser utilizado apenas em estágios semelhantes, como o de peroxidação (H_2O_2). Se não houver estágios de dioxidação anterior, o filtrado do estágio EP também pode ser utilizado na lavagem da Pré-O (Costa et al., 2004).

A extração alcalina permite que a sequência de branqueamento seja feita com menos estágios, o que diminui consideravelmente o consumo de água, uma vez que não é necessário fazer tantas lavagens da polpa.

iii. *Estágio P (H_2O_2)*

O peróxido de hidrogênio, além de complementar a extração alcalina, é um excelente alvejante, responsável por aumentar a alvura da polpa e sua estabilidade no final da sequência (Colodette et al., 2006).

Uma vantagem ambiental muito importante do estágio P é o aumento significativo de alvura e redução da produção de compostos organo-halogenados (Colodette & Gomes, 2015). Porém, ao utilizar estágio P em sequência ao D, deve-se lavar eficientemente a polpa para evitar o arraste de material (*carry-over*), responsável pelo aumento do consumo do H_2O_2 e influenciar negativamente sua eficiência.

Em sua totalidade, a planta de branqueamento é responsável pela maior carga dos efluentes nas indústrias de pasta celulósica, contribuindo com 85% da cor total e 50% da DBO (Amaral, et al., 2003). Os sólidos suspensos do efluente podem ser removidos por simples decantação com eficiência de 80 a 90%. Os sólidos dissolvidos orgânicos são removidos, em sua maioria, por processos biológicos aeróbios, como lagoas aeradas ou sistemas de lodos ativados (Mounteer, 2015).

Os principais parâmetros para quantificar a matéria orgânica em efluentes, seu potencial poluidor, tratabilidade e eficiência do tratamento são: DBO, DQO e cor. Em geral, pode-se definir que os compostos de alta massa molar são responsáveis pela DQO e cor do efluente, enquanto os de baixa massa molar são responsáveis pela DBO do mesmo (Mounteer, 2015).

A medida da tratabilidade do efluente mais utilizada é feita a partir da relação DBO/DQO, ou seja, a relação entre matéria orgânica biodegradável e matéria orgânica total, que inclui a biodegradável e recalcitrante. Indústrias de celulose e papel possuem efluente com relação DBO/DQO entre 0,2 e 0,4 (Colodette & Gomes, 2015). Essa baixa relação indica a recalcitrância do efluente que se deve à presença de compostos de alta massa molar, como lignina residual, extrativos lipofílicos e subprodutos clorados que são muito difíceis de ser degradados (Hewitt, Parrot & McMaster, 2006).

Os processos biológicos utilizados são bastante eficientes para remover matéria orgânica biodegradável (DBO) – eficiência de 85-95% – mas não possuem a mesma eficiência para remoção da matéria orgânica recalcitrante (DQO) – eficiência de 40-80%. (Hewitt, Parrot & McMaster, 2006; Mounteer et al., 2007).

Apesar da elevada remoção de DBO, boa parte da DQO e cor permanecem inalterada após tratamento biológico, o que faz com que o efluente tratado muitas vezes não tenha qualidade ideal para ser lançada ao curso d'água receptor (Morais, Mounteer & Silveira, 2008). Outros processos vêm sendo desenvolvidos no sentido de melhorar a qualidade do efluente tratado lançado no corpo receptor, são estes: filtração em membranas, adsorção em carvão ativado, processos eletroquímicos, entre outros, mas poucas destas tecnologias são adotadas nas fábricas devido ao seu elevado custo de instalação e operação (Ince, Cetecioglu & Ince, 2011).

2.3. Minimização dos impactos do branqueamento

O lançamento de efluentes contaminados com dioxinas originadas de etapas cloradas tem diminuído a medida que a legislação se torna mais rígida. A utilização de tecnologias como ECF colabora para que o lançamento de compostos organoclorados tenha diminuído significativamente nos corpos receptores (Brito, 2010).

A diminuição do consumo de reagentes também é de interesse tanto para a indústria quanto para o meio ambiente, uma vez que pode aumentar o lucro da primeira e diminuir os impactos negativos ao segundo. Os estágios E, D_{ht} e pré-O, são fundamentais para diminuir este consumo e até mesmo recuperar os reagentes utilizados.

Além da qualidade do efluente gerado, uma preocupação deste setor também é o seu elevado volume, uma vez que a água se torna cada vez mais escassa em muitas regiões do Brasil. Muito se tem feito para diminuir o consumo de água nesta etapa, na década de 1990 utilizava-se até 60 m³/tsa de madeira (Reeve, 1999), atualmente, fábricas modernas conseguem consumir apenas 25 m³/tsa (IPPC, 2013). Isso é possível graças à utilização de água branca de secagem da polpa e a recirculação de filtrados, por exemplo. Porém, este valor ainda é elevado e sua diminuição é difícil uma vez que a polpa precisa ser bem lavada para evitar o arraste de materiais.

2.4. Fechamento de circuitos no branqueamento

Devido à geração de grandes volumes de efluentes líquidos no branqueamento de polpa celulósica, a reutilização dos filtrados deste estágio se torna uma alternativa. O fechamento parcial nesta etapa pode alcançar reduções de consumo de água fresca em até 66% e de geração de efluente em 67% (Gonçalves, 1999).

Porém, essa recirculação deve ser feita com cautela devido ao acúmulo de elementos não processáveis (ENP) no sistema, principalmente Cl, K, P, Si, Al, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe e Cu (Välttilä et al., 1996). O acúmulo destes elementos é responsável pelo aumento da taxa de decomposição de agentes de branqueamento, incrustações, corrosão, além de poderem diminuir a qualidade da polpa produzida (Lindberg et al., 1994; Costa et al., 2000).

Os ENP são, em sua maioria, advindos da própria madeira e difíceis de serem controlados. Outras fontes em menores quantidade destes elementos são os produtos químicos utilizados no cozimento da polpa e a água utilizada no processo, que são de mais fácil controle, como a utilização de produtos químicos de maior pureza e de água com baixo teor de íons (Jemaa et al., 1999).

No branqueamento, a presença de metais de transição, como Mn, Fe e Cu, causam uma rápida decomposição dos reagentes utilizados no branqueamento, principalmente o peróxido de hidrogênio, diminuindo a eficiência do estágio (Bryant, Robarge & Edwards, 1993). Para evitar esta decomposição causada pelos ENP, muitas indústrias utilizam quelantes em estágios ácidos que se associam a esses metais e são removidos (Rabelo, 2001). A presença de K, Cl e Cr são os principais responsáveis pela corrosão nos equipamentos e tubulações. Ca, Al, Si, Mg e Mn podem causar incrustações nos lavadores do branqueamento (Furley & Oliveira, 2000).

Os problemas causados pelo acúmulo destes elementos se tornam maiores ao realizar o fechamento total dos filtrados do branqueamento, utilizando-os em outras etapas do processo, como na recuperação do licor negro e caustificação, pois podem afetar significativamente os equipamentos destas etapas (Rabelo, 2001).

Para evitar maiores problemas com o acúmulo de ENP, os filtrados finais da recirculação de branqueamentos ECF devem ser direcionados à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), pois contêm compostos que inviabilizam sua reutilização de forma direta em outras etapas do processo (Parsad et al., 1996).

Para reduzir a concentração de ENP, ao fechar o circuito do branqueamento, é necessário reduzir a entrada dos mesmos no processo, a partir de purgas que evitam o acúmulo acentuado dos mesmos (Rabelo, 2001; Gleadow et al., 1997).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesse estudo foram provenientes de uma fábrica de polpa celulósica kraft branqueada que utiliza como matéria-prima madeira de eucalipto e produz 1,2 milhão de toneladas de polpa celulósica anualmente. O consumo de água da fábrica é de aproximadamente $50 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ proveniente do curso d'água. A sequência completa de branqueamento utiliza $18 \text{ m}^3 \text{ tas}^{-1}$ de água na lavagem dos estágios. A sequência adotada é $D_{ht}(EP)DP$, com estágios que utilizam dióxido de cloro à quente (D_{ht}), extração alcalina com peróxido de hidrogênio (EP), dióxido de cloro (D) e peróxido de hidrogênio (P). A lavagem é feita contracorrente do tipo *jump-stage*.

Os efluentes da fábrica são divididos em duas correntes que se reúnem antes de serem lançados no corpo d'água receptor, após tratamento:

- i) *efluente de alta carga orgânica* (EAC) proveniente do branqueamento e da área de recuperação química do licor negro. Tratado por decantação seguido do tratamento biológico por processo de lodos ativados;
- ii) *efluente de baixa carga orgânica* (EBC) originado do pátio de madeiras e na planta química e tratado por processo decantação.

Para a realização do estudo foram coletados três tipos de água: EAC, EBC e água branca proveniente da máquina de secagem da polpa celulósica. Polpa pré-branqueada após deslignificação com oxigênio também foi coletada.

Os materiais coletados na fábrica foram caracterizados. Diversas simulações de branqueamento foram realizadas utilizando os diferentes tipos de água de lavagem. Após o branqueamento, as polpas e filtrados foram caracterizados e comparados (Figura 5). Todas as análises e experimentos foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa em Viçosa, MG.

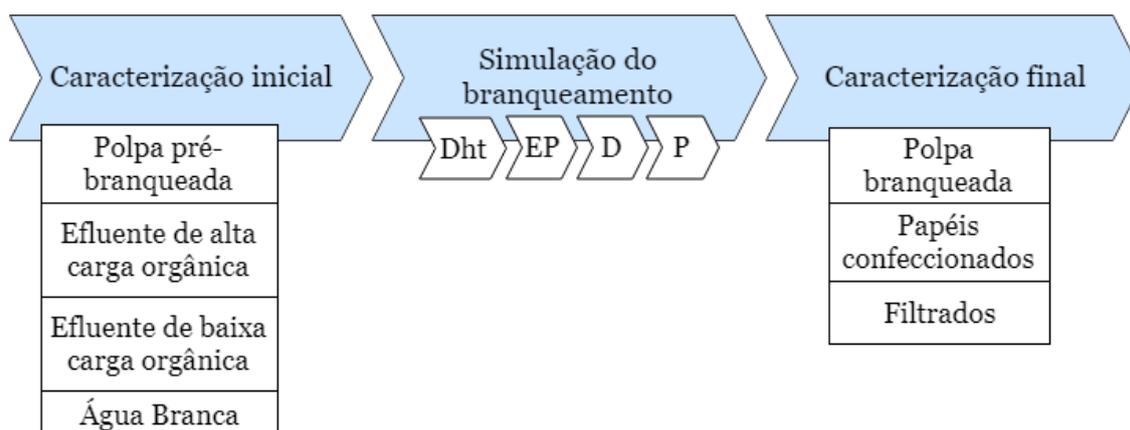


Figura 5. Fluxograma das etapas de trabalho

3.1. Caracterização inicial

A caracterização da polpa pré-branqueada coletada na fábrica foi feita a partir de metodologias prescritas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) (Tabela 2).

Tabela 2. Procedimentos analíticos de caracterização da polpa

Parâmetro	Norma
Alvura	TAPPI T525 om-86
Número Kappa	TAPPI T236 om-85
Viscosidade	TAPPI T230 om-94
Teor de ácido hexenurônicos	TAPPI T282 pm-07

A coleta dos efluentes tratados de alta e baixa carga orgânica (EAC e EBC) foi realizada por coleta simples na saída dos respectivos tratamentos da fábrica. A água branca (AB) foi coletada através de coleta simples na máquina de secagem. A caracterização destes efluentes foi realizada a partir dos parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, Sólidos Dissolvidos e Suspensos Totais (SDT e SST) cor, turbidez, condutividade elétrica, teor de metais e cloretos.

As análises foram feitas a partir de metodologias prescritas na 22ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, 2012).

3.2. Simulações do branqueamento

Após a caracterização inicial, o experimento foi feito de forma a simular uma sequência de branqueamento $D_{ht}(EP)DP$, alternando estágios com dióxido de cloro (ClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a fim de alcançar uma alvura de 90% ISO na polpa branqueada. Quatro sacos de polietileno com 200 g de polpa pré-branqueada em cada foram utilizados. As condições do branqueamento foram estabelecidas de acordo com as condições atuais da fábrica (Tabela 3). A água foi utilizada para ajuste de consistência.

A quantidade de dióxido de cloro utilizada no estágio D foi determinada a partir de cargas menores com 5g de polpa para alcançar, ao final da sequência completa, alvura 90% ISO. As quantidades de H_2SO_4 e NaOH foram determinadas a partir de testes iniciais com 5 g de polpa para alcançar, ao final de cada estágio, o pH final requerido.

Tabela 3. Condições dos branqueamentos realizados em laboratório

Condições	Estágios de Branqueamento			
	D_{ht}	EP	D	P
Consistência (%)	10	10	10	10
Tempo (min)	120	60	120	60
Temperatura (°C)	90	80	80	80
H_2SO_4 (kg tas^{-1})	1	-	*	-
NaOH (kg tas^{-1})	-	7,5	*	6,5
ClO_2 (kg tas^{-1})	6,3	-	**	-
H_2O_2 (kg tas^{-1})	-	3	-	3
Fator Kappa	0,20	-	-	-
N° Kappa	8,27	-	-	-
pH final	2,8 - 3,2	11 - 11,5	5,5 - 5,5	11 - 11,5

(*) Carga definida em laboratório para alcançar o pH final definido

(**) Carga definida em laboratório para alcançar alvura 90% ISO

Ao fim do tempo determinado, a mistura era retirada do saco, o pH e dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio residuais eram medidos pelo licor extraído e, em seguida, a polpa era lavada manualmente com a proporção de 9 $m^3 tas^{-1}$ com as diferentes águas de lavagem (água deionizada, AB, EBC e EAC). Inicialmente, as quatro polpas dos estágios D_{ht} e EP foram lavadas com água deionizada e, após os estágios D e P, cada polpa foi lavada com água deionizada, AB, EBC e EAC. Em seguida, o experimento foi repetido utilizando os filtrados dos estágios D e P para

lavagem das polpas dos estágios D_{ht} e EP de forma contracorrente *jump-stage* (Figura 6).

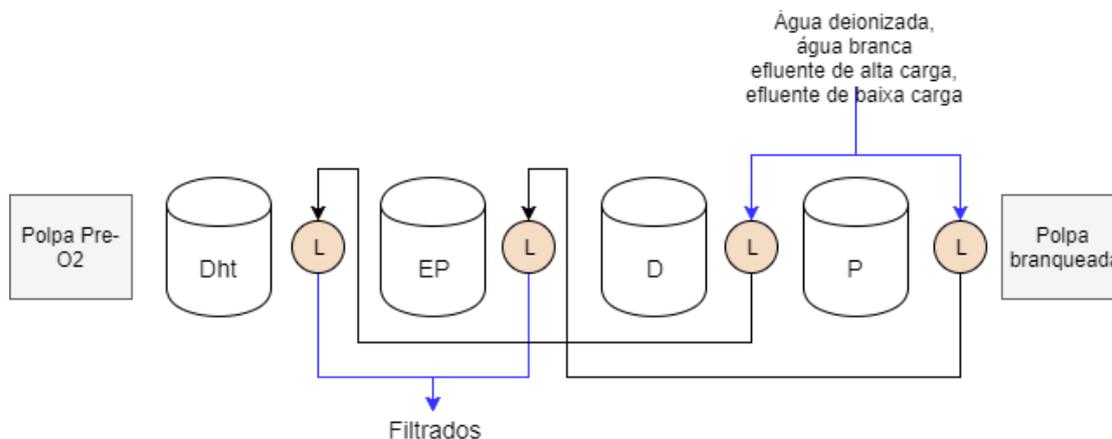


Figura 6. Fluxograma do experimento do branqueamento $D_{ht}(EP)DP$ utilizando as diferentes águas de lavagens nos estágios

Os filtrados dos estágios D_{ht} e EP foram coletados para medida da DQO.

A sequência de branqueamento foi repetida até o momento em que os teores de DQO dos estágios D_{ht} e EP permanecessem constantes (estado estacionário). Após a estabilização da DQO dos filtrados, foi feita uma última sequência completa para se obter a polpa branqueada e os filtrados D_{ht} e EP para caracterização final.

3.3. Caracterização final

A caracterização final da polpa branqueada foi realizada a partir dos mesmos parâmetros da polpa pré-branqueada (Tabela 2), além de reversão de alvura pela metodologia TAPPI UM200 (4 horas, 105°C, 0% umidade relativa) e teor de metais pela TAPPI T266 om-94 e T266 om-88.

Após a caracterização final das polpas branqueadas com os diferentes tipos de águas de lavagem, testes estatísticos foram feitos no programa R, comparando suas viscosidades para avaliar a diferença entre elas a partir do Teste Tukey a 5% de significância. As hipóteses testadas foram a) aceita-se H_0 , onde as médias das amostras analisadas são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, e b) rejeita-se H_0 , onde existe ao mínimo uma média estatisticamente distinta das demais.

Com os resultados do Teste Tukey, apenas as polpas que rejeitaram H_0 , ou seja, que são estatisticamente diferentes foram refinadas em refinador PFI, modelo MARK VI da

Hamar Norway seguindo a norma TAPPI T248 sp-08. Os graus de refinação foram medidos a partir do grau Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) pela norma ISO 5267-1 e uma curva de refino para cada polpa foi feita. A partir disso, papéis de cada grau de refino foram gerados a partir da metodologia TAPPI T205 sp-95 com gramatura de 60 g m^{-2} e suas características físicas e ópticas foram analisadas a partir de metodologias prescritas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) (Tabela 4).

Para os resultados das propriedades físico-mecânicas das polpas, foi utilizada a metodologia proposta por Regazzi (1996, 2003), utilizando teste F a 5% de significância para identidade de modelos. As hipóteses testadas foram a) aceita-se H_0 , onde as médias das amostras analisadas são iguais, ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos, podendo-se gerar uma curva média entre amostras, e b) rejeita-se H_0 , onde existe ao mínimo uma média estatisticamente distinta das demais.

As determinações relativas aos testes índice de tração, energia de deformação (TEA) e módulo de elasticidade específico (MOE) foram realizadas em uma máquina de ensaios universal do tipo Instron modelo 4204.

Tabela 4. Procedimentos analíticos de caracterização física e óptica dos papéis confeccionados com a polpa branqueada

Parâmetro	Norma
Espessura	TAPPI T551 on-06
Gramatura	TAPPI T410 om-08
Resistência à passagem de ar	TAPPI T536 om-07
Resistência ao arrebentamento	TAPPI T403 om-02
Resistência ao rasgo	TAPPI T414 om-04
Índice de tração	TAPPI T494 om-06
Energia de deformação (TEA)	TAPPI T494 om-06
Módulo de elasticidade (MOE)	TAPPI T494 om-06
Coefficiente de dispersão de luz	TAPPI T519 om-96
Alvura	TAPPI T525 om-86

Além disso, os filtrados ácidos e alcalinos gerados no branqueamento foram caracterizados para comparação entre as diferentes lavagens. Essa caracterização foi necessária para avaliar sua qualidade e avaliar a viabilidade de direcioná-los à Estação de Tratamento de Efluente (ETE) industrial. Os mesmos parâmetros dos efluentes

coletados foram analisados a partir das metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, 2012).

A síntese das etapas da metodologia apresentada de forma detalhada se apresenta na Figura 7.

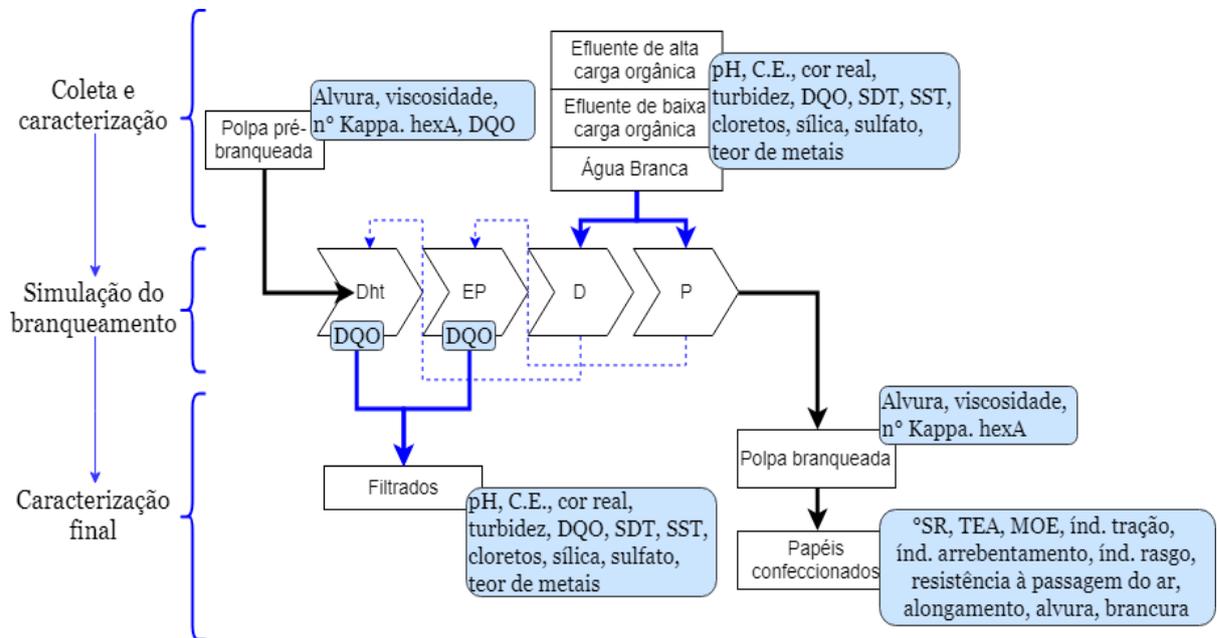


Figura 7. Fluxograma detalhado das etapas do trabalho

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão apresentados de acordo com as etapas realizadas, sendo elas: caracterização inicial, simulações do branqueamento e caracterização final.

4.1. Caracterização inicial

Os resultados da caracterização inicial da polpa pré-branqueada e efluentes coletados são apresentados nos itens a seguir.

4.1.1. Polpa pré-branqueada

A polpa pré-branqueada coletada na fábrica (Figura 8) e caracterizada possui valores relativamente baixos de viscosidade e valores típicos de n° kappa, alvura e ácidos hexenurônicos (hexA) para polpas de eucalipto (Tabela 5).

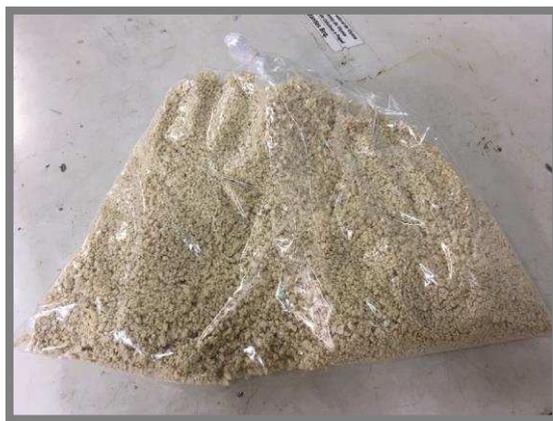


Figura 8. Polpa pré-branqueada com oxigênio coletada na fábrica

Tabela 5. Caracterização da polpa pré-branqueada coletada na fábrica

Parâmetro	Polpa pré-branqueada
Alvura (% ISO)	56
Número Kappa	8,3
Viscosidade ($\text{dm}^3\text{kg}^{-1}$)	808
hexA (mmol kg^{-1})	58

A lignina é um dos maiores responsáveis pela cor marrom da polpa celulósica, devido à existência de grupos cromóforos em sua composição, que aumentam tanto a reatividade quanto as características de absorção de luz (Theliander, 2009). Após a deslignificação com oxigênio (Pré- O_2), há um residual de lignina e grupos cromóforos

na polpa que são medidos pelo número kappa, geralmente entre 8-12 para polpas de eucalipto. O n° kappa da polpa caracterizada de 8,3 está dentro dos valores típicos encontrados na literatura para polpas similares.

O teor de ácidos hexenurônicos é influenciado pela matéria-prima e pelas condições do cozimento e deslignificação. Eles afetam negativamente a estabilidade da alvura e devem ser removidos durante o branqueamento. O valor de hexA de 58 mmol kg⁻¹ é comum para polpas de eucalipto devido à própria natureza da madeira (Theliander, 2009; Yang et al., 2003). A viscosidade da polpa (808 dm³ kg⁻¹) foi abaixo dos valores usuais (entre 1000 e 1200 dm³ kg⁻¹). Isso se deve ao fato da fábrica estudada produzir, em sua maioria, polpa celulósica para produção de papéis *tissue*, no qual é necessário um cozimento com condições mais severas, fazendo com que o grau de polimerização dos carboidratos seja menor daquele encontrado em condições normais. É desejável que a viscosidade para produção de papéis *tissue* seja reduzida para manter uma maciez alta, alcançada a partir da redução de interações e de resistência ao movimento (McKay et al., 2004).

4.1.2. Efluentes

A água branca, o efluente de alta carga e de baixa carga orgânica coletados na fábrica (Figura 9) devido à sua origem, apresentaram qualidades distintas entre si (Tabela 6).

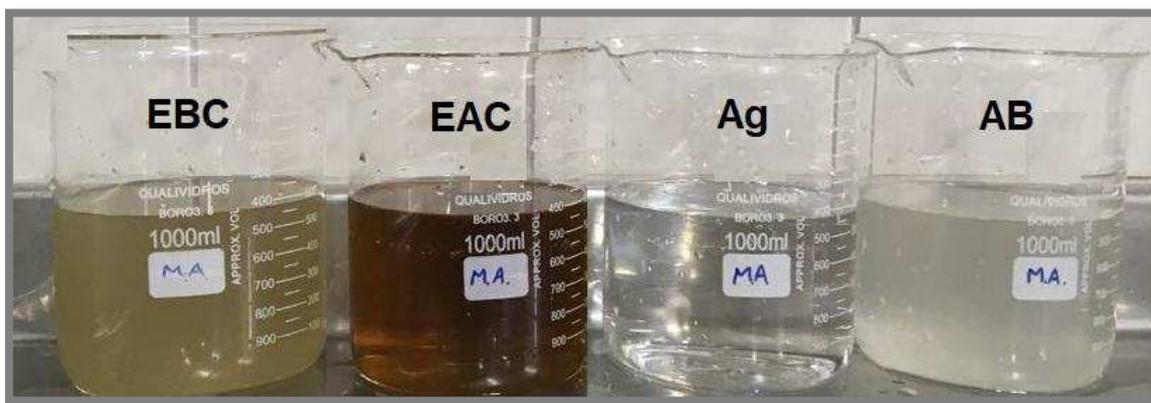


Figura 9. Águas utilizadas no experimento. EBC: efluente de baixa carga orgânica, EAC: efluente de alta carga orgânica, Ag: água deionizada, AB: água branca

Tabela 6. Caracterização da água branca (AB), efluente de baixa carga orgânica (EBC) e de alta carga orgânica (EAC) coletados na fábrica

Parâmetro	Amostra		
	AB	EBC	EAC
pH	6,7	7,5	6,7
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	865	1170	2630
Cor real (uT)	100	250	575
Turbidez (uT)	9,6	32	<0,10
DQO (mg L^{-1})	295	190	360
DQO (kg tas^{-1})	-	9,7	18,4
SDT (mg L^{-1})	680	800	1900
SST (mg L^{-1})	20	70	10

A água branca (AB) é originada da máquina de secagem da polpa celulósica, a quantidade de sólidos em suspensão (SST) de 20 mg L^{-1} se deve à presença de fibras em suspensão (Thompson et al., 2001). De acordo com Rintala & Lepistö (1992), a DQO da água branca se deve, entre 48 e 58%, à presença de carboidratos, ou seja, às fibras que estão na amostra. O restante da matéria orgânica se deve a compostos não-identificados, em sua maioria, lignina e extrativos da madeira (Rintala & Lepistö, 1992). Esses compostos são os principais responsáveis que conferem cor e SDT à água (100 uC e 680 mg L^{-1} , respectivamente).

O efluente de baixa carga orgânica (EBC), advindo da decantação do efluente do pátio de madeiras e planta química, possui um teor de sólidos em suspensão (70 mg L^{-1}) relativamente elevado, mostrando que a decantação não está sendo suficientemente eficiente.

O tratamento primário retém os sólidos suspensos do EAC, o que justifica seu baixo teor de SST (10 mg L^{-1}). O tratamento biológico é responsável pela degradação da matéria orgânica biodegradável e componentes tóxicos (Hubbe et al., 2016). Porém, essa sequência de tratamento não tem a capacidade de remover a matéria orgânica recalcitrante (não biodegradável), proveniente, sobretudo, da madeira, o que faz com que os valores de DQO, cor e SDT sejam relativamente altos (360 mg L^{-1} , 575 uC e 1900 mg L^{-1} , respectivamente) (Bajpai & Bajpai, 1994). A cor elevada é originada da própria lignina da madeira degradada durante o processo de polpação e branqueamento,

que possui elevado conteúdo aromático e estruturas insaturadas (Hubbe et al., 2016), além da presença de hemiceluloses, resinas, ácidos graxos, taninos, fenóis, entre outros (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). Esses materiais recalcitrantes são encontrados no efluente de alta carga devido, sobretudo, à existência de compostos com alto peso molecular (Mounteer et al., 2007).

O pH das amostras se encontram próximo à neutralidade, o que já era esperado pelo fato de haver uma correção de pH dos efluentes na fábrica. A DQO do EAC demonstra a recalcitrância da matéria orgânica, típica de fábricas de polpa celulósica. Os valores de todos os parâmetros dos efluentes lançados ao rio estão de acordo com a Deliberação Normativa do Conselho Estadual de Política Ambiental n°1/2008 que diz sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes (Minas Gerais, 2008) (Anexo I).

A água branca, o efluente de alta carga e de baixa carga orgânica coletados na fábrica também apresentaram teores de metais distintos entre si (Tabela 7).

Tabela 7. Teor de metais da água branca (AB), efluente de baixa carga orgânica (EBC) e de alta carga orgânica (EAC) coletados na fábrica

Parâmetro	Amostra		
	AB	EBC	EAC
Cloretos (mg L ⁻¹)	122	184	168
Ca	5,7	8,2	21,0
Fe	0,4	4,6	1,3
Teor de metais (mg L ⁻¹)			
K	4,7	6,7	25,8
Na	145	215	545
Cu	0,03	0,001	0,01
Mn	0,1	0,2	0,3
Mg	1,5	3,8	3,0

A quantidade de metais presente na água é um parâmetro crucial para possibilitar a sua recirculação, pois o acúmulo de elementos não processáveis (ENP) é um fator de qualidade limitante para o seu uso. Os metais são, em sua maioria, originados da própria madeira e direcionados para o efluente ao longo do processo produtivo. O grau de descascamento da madeira é uma das etapas que mais influenciam na quantidade de metal que vai para o efluente ou para a polpa (Vehmaa, Råmark & Tervola, 2016).

A água branca possui tais valores de teor de metais devido aos metais presentes na madeira que não são retidos na máquina de secagem da polpa e acabam sendo direcionados para a água branca. A quantidade de metais na água branca depende da matéria-prima e dos reagentes utilizados no processo (Lacorte et al., 2003).

O teor de metais encontrado no EAC mostra que o tratamento biológico é capaz de removê-los em proporções suficientes para o efluente ser lançado no corpo d'água, porém, para ser recirculado é preciso avaliar se há algum incremento ao longo da recirculação.

O processo kraft utiliza licor branco no cozimento da polpa (NaOH e Na_2S), gera licor verde na caldeira (Na_2CO_3 e Na_2S) e recupera licor branco através da caustificação e calcinação (Ca(OH)_2 e CaCO_3). Portanto, era esperado maiores concentrações de Na e Ca no EAC (Achoka, 2002). Além disso, era esperado que este efluente apresentasse maior teor de cloreto visto que a planta de branqueamento utiliza ClO_2 como reagente principal. Potássio e cloreto são os principais elementos responsáveis pela corrosão nos equipamentos e tubulações. Cálcio, manganês e magnésio podem causar incrustações nos lavadores do branqueamento (Furley & Oliveira, 2000). Os elevados teores encontrados no EAC poderiam ser limitantes para sua reutilização, mas, como neste caso, o lançamento de efluente é contínuo, não há acúmulo dos mesmos ao longo da recirculação, portanto seus níveis tendem a se manter constantes (estado-estacionário) após diversas repetições.

A quantidade de metais e cloreto presente no EBC não foi superior do que o encontrado no EAC, não apresentando limitação, portanto, para a sua recirculação. A quantidade de sólidos dissolvidos (SDT) de 800 mg L^{-1} se deve ao próprio arraste de inorgânicos na produção dos reagentes da planta química.

4.2. Simulação do branqueamento

Para alcançar o pH final adequado no estágio D, na lavagem com água deionizada e água branca, utilizou-se ácido sulfúrico, enquanto na lavagem com efluente, foi necessário utilizar hidróxido de sódio. Além disso, para alcançar a alvura 90% ISO estabelecida, a quantidade de dióxido de cloro requerida aumentou ao utilizar os efluentes EBC e EAC (Tabela 8).

Tabela 8. Quantidade de reagente utilizada no estágio D para lavagem com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa carga (EBC) e alta carga (EAC)

Condições D ₁	Ag	AB	EBC	EAC
H ₂ SO ₄ (kg tas ⁻¹)	0,7	0,7	-	-
NaOH (kg tas ⁻¹)	-	-	3,5	3,0
ClO ₂ (kg tas ⁻¹)	1,8	1,7	10,0	7,5

O consumo de ClO₂ da sequência completa de branqueamento, considerando a utilização de 6,3 kgClO₂ tas⁻¹ no estágio D_{ht}, foi de 8,1, 8,0, 16,3 e 13,8 kgClO₂ tas⁻¹ ao utilizar água deionizada, água branca, efluente de baixa (EBC) e de alta carga orgânica (EAC), respectivamente.

A sequência de branqueamento completa foi repetida por onze vezes até que a DQO estivesse estabilizada (estado-estacionário). A DQO dos filtrados D_{ht} iniciou em 520 mg L⁻¹ e permaneceu, em média, entre 600 e 850 mg L⁻¹ (Figura 10). A DQO dos filtrados EP iniciou em 470 mg L⁻¹ e permaneceu, em média, entre 450 e 600 mg L⁻¹ (Figura 11). A DQO foi considerada estável a partir da 11^o repetição e, a partir disto, a última sequência de branqueamento foi realizada para obtenção e caracterização final da polpa branqueada.

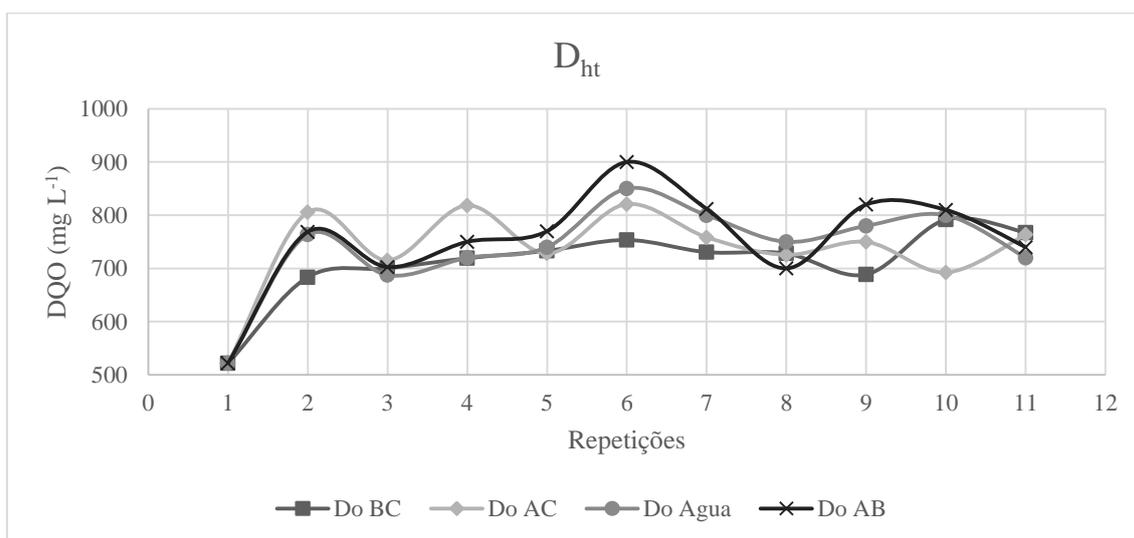


Figura 10. DQO dos filtrados do estágio D_{ht} ao longo das repetições. BC: efluente de baixa carga; AC: efluente de alta carga; Água: água deionizada, AB: água branca

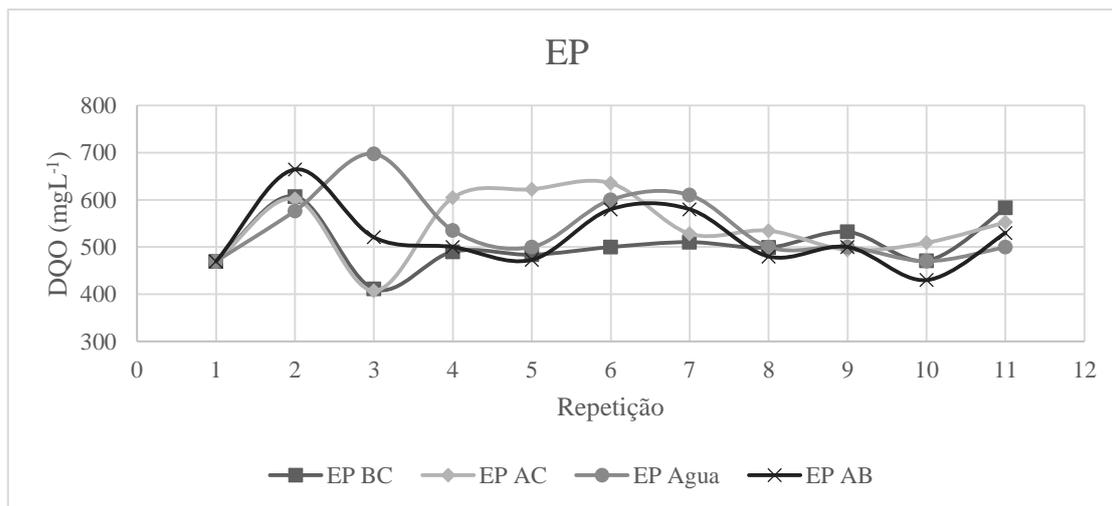


Figura 11. DQO dos filtrados do estágio EP ao longo das repetições. BC: efluente de baixa carga; AC: efluente de alta carga; Água: água deionizada, AB: água branca

O dióxido de cloro possui elevada interação com materiais orgânicos (Narkis et al., 1995). Por possuir muita matéria orgânica, o EAC reage muito facilmente com o ClO_2 , o que justifica o aumento de seu consumo de 8,1 para 13,8 $\text{kgClO}_2 \text{ tas}^{-1}$ ao utilizar este efluente no branqueamento em substituição à água deionizada. A presença de material orgânico compete pelo ClO_2 com a lignina da polpa, a qual se intenciona remover, diminuindo, portanto, a eficiência da dioxidação (Simões, Barroca & Castro, 2010).

Este aumento do consumo de dióxido de cloro contradiz o estudo feito por Vehmaa et al., 2016. Neste estudo, o efluente tratado é utilizado como água de diluição dos estágios D_{ht} e D e a alvura 90% ISO é alcançada sem aumentar o consumo de dióxido de cloro. Porém, neste estudo, o dióxido de cloro é mais distribuído no primeiro estágio de dioxidação (D_{ht}). Além disso, a sequência completa de branqueamento consome 17 $\text{kgClO}_2 \text{ tas}^{-1}$ tanto para a referência com água deionizada quanto para o efluente, valores superiores aos encontrados no presente estudo.

A quantidade de cobre, manganês e principalmente ferro aumenta os processos de reversão de alvura da polpa branqueada (Buchert et al., 1997), além de interferir negativamente na eficiência do estágio com peróxido de hidrogênio (P) (Eiras et al., 2001). Estes componentes são responsáveis por causar uma decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio através da geração simultânea de radical livre hidroxila e hidroperoxila (Siqueira, Silva & Seccombe, 2012). Portanto, ao se utilizar efluente com alto teor de Cu, Mn e Fe na lavagem dos estágios D e P, a demanda de ClO_2 no estágio

D aumenta para poder alcançar, ao final do estágio P, uma alvura de 90% ISO. Com isso, torna-se interessante redistribuir a quantidade de dióxido de cloro utilizada ao longo da sequência (D_{ht} e D), para aumentar a eficiência nos estágios iniciais e não afetar tão negativamente o estágio final P.

O EAC possui um maior teor de Mn e Fe (0,3 e 1,3 mg L⁻¹) em relação à AB (0,1 e 0,4 mg L⁻¹), o que também corrobora para o aumento do consumo de ClO₂ ao longo da sequência de branqueamento.

Apesar do EBC possuir menor quantidade de matéria orgânica que o EAC, o consumo de dióxido de cloro no estágio D foi maior (16,3 kgClO₂ tas⁻¹) para alcançar a alvura de 90% ao final do estágio P, devido ao seu alto teor de Mn e Fe (0,2 e 4,6 mg L⁻¹, respectivamente) justificado pela sua própria origem.

Para estabilizar o desempenho do estágio P, é necessário remover os metais antes da utilização dos efluentes (EAC e principalmente EBC) ou adicionar quelantes à polpa. O ponto negativo da quelação é a necessidade de um controle rigoroso de pH em uma faixa levemente ácida a neutra e a limitada biodegradabilidade desses quelantes (Fowles et al., 2007).

O custo de produção de polpa celulósica kraft branqueada aumenta sobremaneira com o incremento de reagentes do branqueamento, principalmente do dióxido de cloro que é um composto de alto custo.

Apesar do consumo de ClO₂ aumentar 100% ao utilizar EBC (de 8,1 para 16,3 kgClO₂ tas⁻¹ polpa) e 70% ao utilizar EAC (de 8,1 para 13,8 kgClO₂ tas⁻¹ polpa), em comparação à utilização de água deionizada, o valor total consumido ainda é aceitável, visto que muitas indústrias utilizam valores médios entre 10 e 20 kg ClO₂ tas⁻¹ de polpa.

Salienta-se que muitas fábricas sofrem escassez de água e tais medidas podem ser efetivas sem perder competitividade, embora haverá um aumento no custo de produção.

4.3. Caracterização final

Os resultados da caracterização final das polpas branqueadas, dos papéis confeccionados e dos filtrados gerados no branqueamento são apresentados abaixo.

4.3.1. Polpa branqueada

A alvura da polpa branqueada foi fixada em 90% ISO. A reversão de alvura aumentou ao utilizar os efluentes EBC e EAC. A viscosidade da polpa branqueada com os efluentes diminuiu em relação à viscosidade com polpa branqueada com água deionizada e água branca (AB), tal qual o número kappa e quantidade de ácidos hexenurônicos (Figura 12 e Tabela 9).



Figura 12. Polpa branqueada até alvura 90% ISO e folha da polpa branqueada

Tabela 9. Caracterização das polpas branqueadas lavadas com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa e alta carga (EBC e EAC)

Parâmetro	Polpa branqueada			
	Ag	AB	EBC	EAC
Alvura (% ISO)	90	90	90	90
Reversão de alvura (% ISO)	1,5	1,6	2,9	2,1
Nº de permanganato	1,9	1,8	0,3	0,9
Viscosidade (dm ³ kg ⁻¹)	675	660	565	520
hexA (mmol kg ⁻¹)	16,7	16,7	9,1	10,9

As polpas branqueadas com EBC e EAC tiveram resultados de reversão de alvura maiores, uma vez que estes efluentes possuem metais, principalmente cobre, manganês e ferro, que interferem negativamente a eficiência do estágio com peróxido de hidrogênio (P), diminuindo a estabilidade de alvura da polpa (Eiras et al., 2001).

Devido à íntima associação da lignina com os polissacarídeos da polpa, para acessá-la, é inevitável que os carboidratos sejam expostos durante a deslignificação e

branqueamento. Apesar do dióxido de cloro ser bastante seletivo, sua seletividade é limitada, fazendo com que, além da lignina, os carboidratos também sejam parcialmente degradados (Gierer, 1986). A reação do cloro com a lignina forma grupos carbonilas nas celuloses e hemiceluloses criando estruturas que se fragmentam, sofrendo “peeling”, ou descascamento dos carboidratos (Gargulak, Lebo & McNally, 2015). Portanto, quanto mais dióxido de cloro for utilizado para branquear a polpa, mais lignina e, conseqüentemente, carboidratos serão degradados (Lehtimaa et al., 2010), o que justifica a redução do nº kappa e da viscosidade, respectivamente, ao utilizar efluente no lugar de água no branqueamento da polpa.

Além de reagir com a lignina e carboidratos, o dióxido de cloro, em estágio ácido durante o branqueamento, também hidrolisa os ácidos hexenurônicos presentes na polpa, o que justifica a diminuição de seu valor nos branqueamentos com maior dosagem de ClO₂ (Yang et al., 2003).

Os teores de K, Na, Cu e Mn nas polpas branqueadas foram maiores para os branqueamentos feitos com efluente de baixa e alta carga orgânica (EBC e EAC) que com água branca (AB) e água deionizada. Os teores de Ca e Mg não foram maiores ao utilizar os efluentes em substituição à AB para a lavagem da polpa. O teor de Fe foi bastante elevado para a polpa branqueada com EBC (Tabela 10).

Tabela 10. Caracterização das polpas branqueadas lavadas com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa e alta carga orgânica (EBC e EAC)

Parâmetro	Polpa branqueada			
	Ag	AB	EBC	EAC
Ca	160	200	95	180
Fe	9,3	7,05	56,5	10,7
Teor de metais (mg L ⁻¹)				
K	36	55	105	170
Na	560	680	1035	1005
Cu	1,2	1,9	3,1	3,02
Mn	83	137	162	197
Mg	14,6	34,4	40,8	16,1

Os teores de Fe, K, Na, Cu e Mn foram maiores para as polpas branqueadas com EAC e EBC devido à maior presença dos mesmos nos próprios efluentes. Eles são retidos na polpa ao longo do branqueamento devido à complexação com grupos

carboxilas, que são agentes quelantes. A quantidade de cobre, manganês e principalmente ferro deve ser restrita, por interferirem na reversão de alvura da polpa branqueada (Buchert et al.,1997).

O branqueamento realizado com AB apresentou teores de Ca superiores aos realizados com água deionizada e efluentes EAC e EBC demonstrando que este parâmetro não se torna limitante ao uso dos efluentes, uma vez que a água branca já é frequentemente utilizada no branqueamento de polpa celulósica em muitas fábricas.

O teor de Mg pode ser limitante para recirculação pois causa retardo na oxidação da polpa (Zeronian & Inglesby, 1995), porém como este valor não é maior ao comparar água branca (utilizada atualmente na fábrica) e efluentes EAB e EBC, fica demonstrado que este componente também não é limitante na recirculação.

4.3.2. Refino e confecção dos papéis

A partir do teste Tukey a 5% de significância, constatou-se que não há diferença significativa entre os pares das médias de viscosidade das amostras feitas com água deionizada e água branca, assim como as feitas com efluente de baixa e alta carga orgânica, ou seja, aceita-se H_0 para estes pares de média. Porém, rejeitou-se H_0 para todos os outros pares testados, logo, estes pares se diferem entre si (Figura 13).

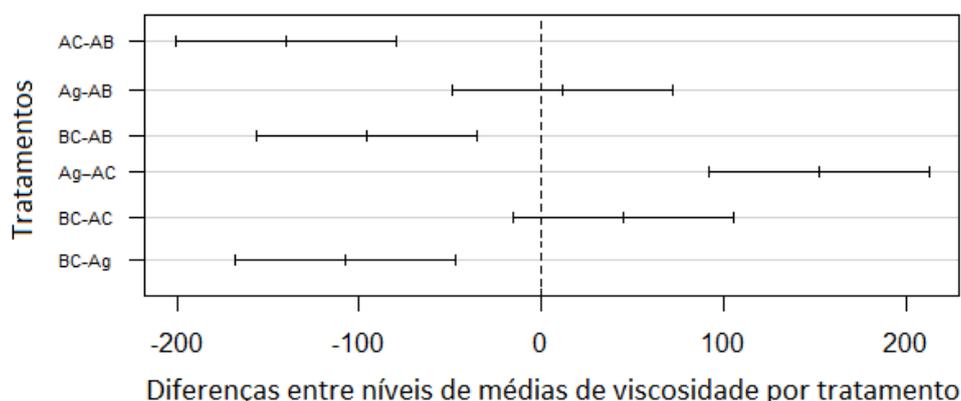


Figura 13. Resultados do teste Tukey a 5% de significância feito no programa R que compara os branqueamentos feitos com água branca (AB), água deionizada (Ag), efluente de baixa carga (EBC) e de alta carga (EAC)

Assim, foram realizados refinamentos e confeccionados papéis de polpa branqueada com água deionizada e efluente de alta carga, por apresentarem viscosidades estatisticamente diferentes (Figura 14). Em seguida, sua caracterização óptica e físico-mecânica foi

realizada (Apêndice A) e o Modelo de Identidades proposto por Regazzi (1996, 2003) foi aplicado (Apêndice B)

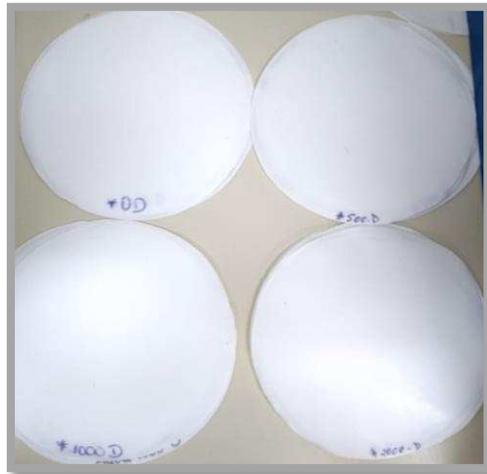


Figura 14. Papéis refinados e confeccionados a partir das polpas branqueadas

i. Grau Schopper Riegler

Esta propriedade é de grande importância no processo de formação dos papéis, influenciando a velocidade de formação da folha, consumo de energia para secagem da manta de fibras na tela, na prensagem na máquina de papel e, conseqüentemente, a produtividade industrial (Faria, 2016) (Figura 15).

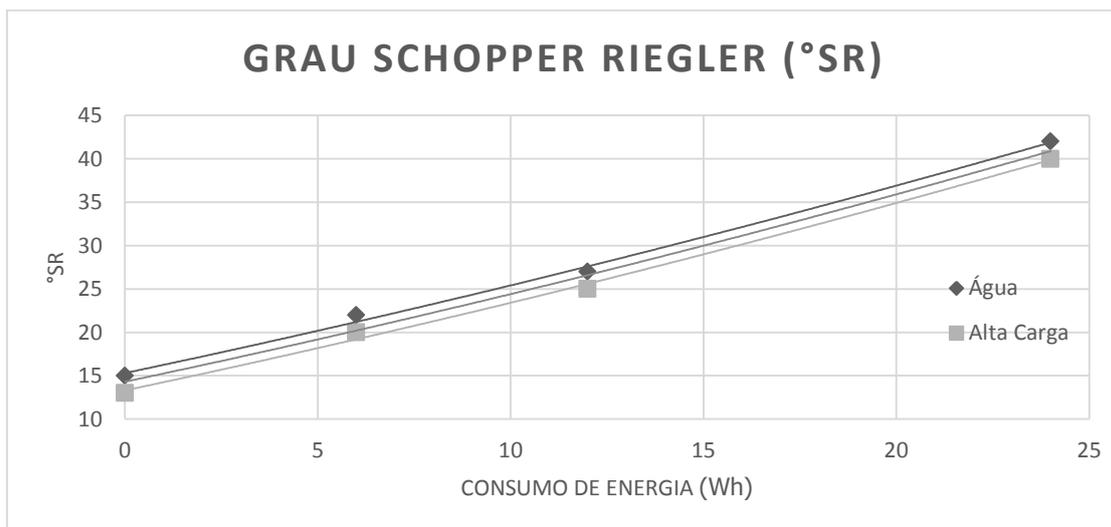


Figura 15. Grau Schopper Riegler dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

Os papéis confeccionados a partir de polpa lavada com água deionizada possuem um grau Schopper Riegler mais elevado devido à formação de uma manta de fibras melhor arranjada com o aumento de refino.

Apesar da polpa feita com efluente possuir um menor grau de resistência à drenagem, a diferença não é estatisticamente significativa de acordo com o Modelo de Identidades proposto por Regazzi (1996, 2003), visto que a curva comum média gerada pelo modelo é aplicada para ambas as amostras.

Além disso, os valores de consumo de energia foram muito próximos tanto para a polpa referência (lavada com água deionizada) quanto para as polpas feitas com efluentes, o que mostra que o custo de produção ao utilizar efluente não seria significativamente alterado.

ii. Índice de tração e arrebetamento e energia absorvida na tração (TEA)

O índice de tração é a força necessária para que um papel se rompa e está relacionada com a durabilidade do mesmo (Segura, 2015). O grau de refino, ligação entre fibras, estrutura do papel e comprimento das fibras alteram esta propriedade (Ferreira, 2008) (Figura 16).

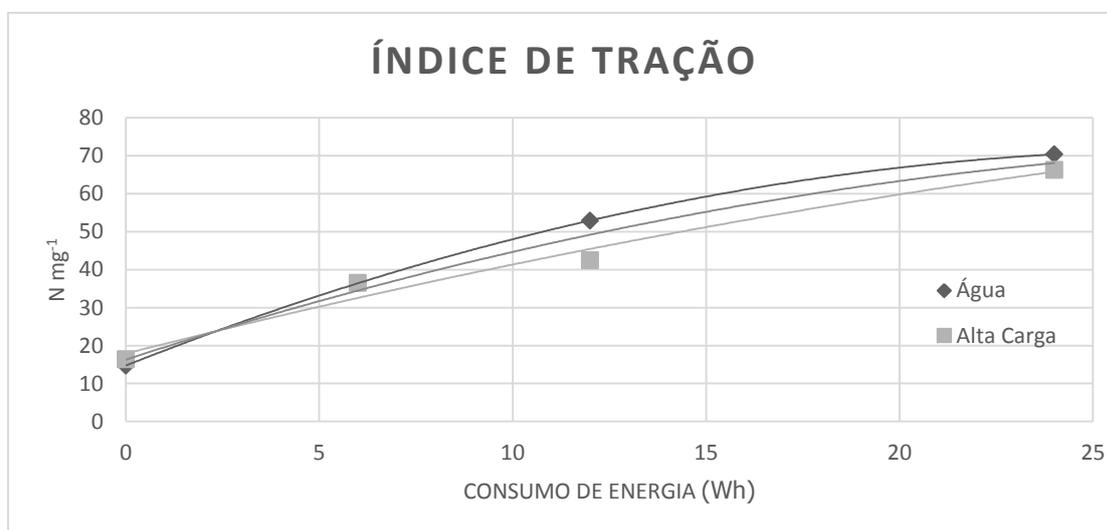


Figura 16. Índice de tração dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

O índice de arrebetamento é definido como a pressão necessária para produzir o arrebetamento do material, quando uma pressão uniformemente crescente é aplicada (D'Almeida, 1981; Silva, 2015) (Figura 17).

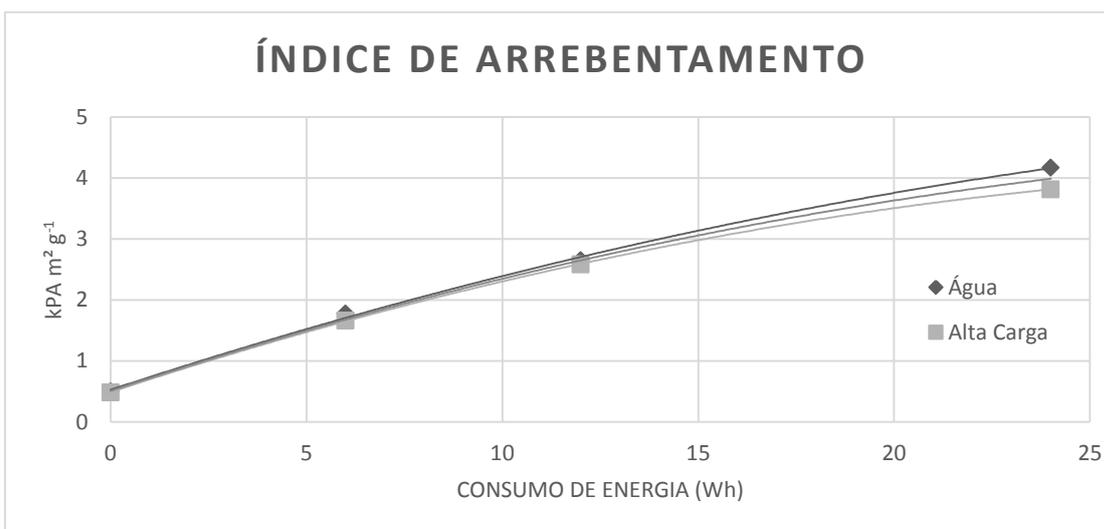


Figura 17. Índice de arrebatamento dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

A energia absorvida pelo corpo de prova em regime de tração, tradução do inglês de *Tensile Energy Absorption* (TEA) é uma propriedade do papel fortemente influenciada pela capacidade de ligações interfibras assim como o índice de tração (Figura 18).

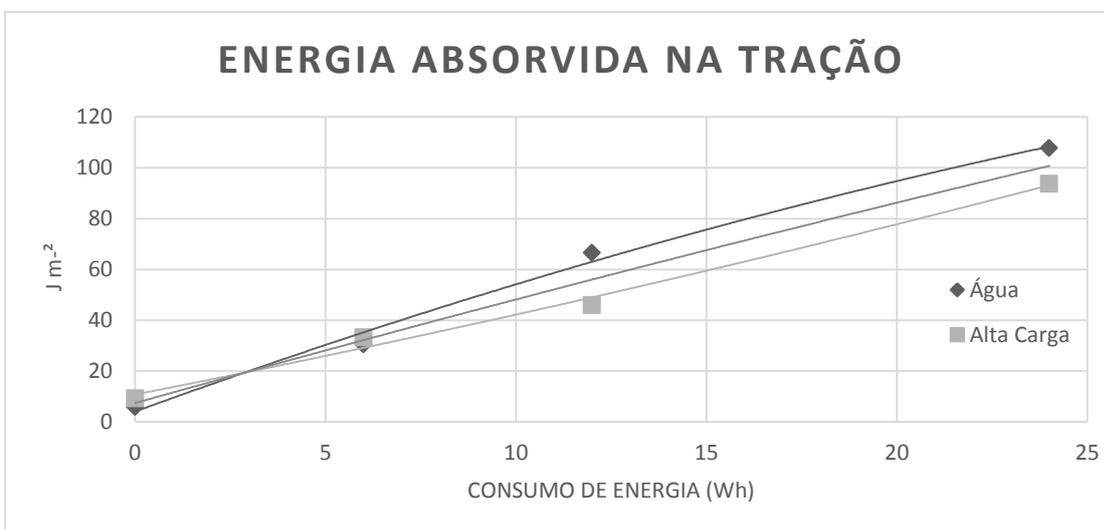


Figura 18. Energia absorvida na tração dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

As propriedades destes índices são afetadas principalmente pela capacidade de ligação entre as fibras, o que justifica a semelhança na tendência observada para ambos (Poltuski et al., 2014).

Ao adicionar efluente na lavagem da polpa, ambos os índices diminuem principalmente quando se aumenta o grau de refino. Isso é explicado pela própria diminuição da viscosidade da polpa lavada com efluente que diminui as ligações entre fibras e aumenta os espaços vazios entre elas durante a formação do papel (Moreira, 2006).

Além disso, as curvas se distanciam ao longo do aumento do grau de refino devido à própria viscosidade da polpa lavada com efluente ser menor, o que faz com que a malha de fibras formada com o refino não seja muito compactada.

Porém, esta diferença não é estatisticamente significativa de acordo pelo Modelo de Identidades proposto por Regazzi (1996, 2003, uma vez que a curva comum média gerada pelo modelo é aplicada para ambas as amostras.

iii. Resistência à passagem de ar

A resistência à passagem de ar consiste no tempo de um volume de ar definido atravessa o papel sob condições determinadas. Esta propriedade é influenciada exponencialmente pelo grau de compactação das fibras (Silva, 2011), ou seja, pelo grau de refino (Figura 19).

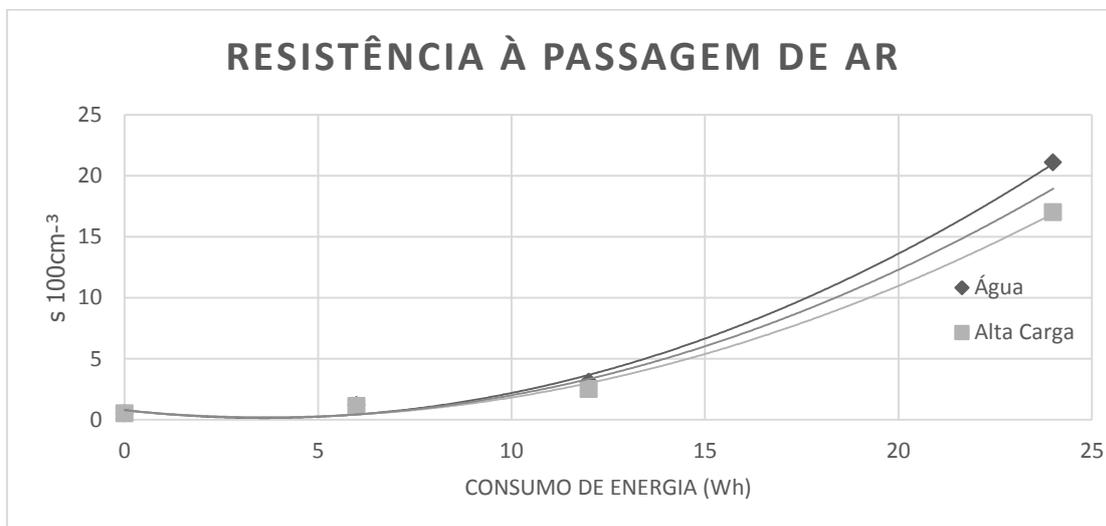


Figura 19. Resistência à passagem de ar dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

Quanto mais severas forem as condições de branqueamento, menor a viscosidade da polpa e maior dificuldade de compactação das fibras ao longo dos refinamentos, logo, maior a porosidade da rede (González, et. al., 2012) e menor a resistência à passagem de ar, o que é demonstrado pela polpa lavada com efluente.

Além disso, nota-se que, quanto maior o grau de refino, mais as curvas se distanciam, ou seja, a polpa lavada com água deionizada, por obter maior viscosidade, forma uma malha de fibras mais compactada que a polpa lavada com efluente ao ser refinada.

Apesar das curvas se distanciarem com o refino, a diferença não é estatisticamente significativa de acordo pelo Modelo de Identidades proposto por Regazzi (1996, 2003) uma vez que a curva comum média gerada pelo modelo é aplicada para ambas as amostras.

iv. Módulo de elasticidade específico (MOE) e índice de rasgo

O módulo de elasticidade expressa a capacidade de um material resistir a uma deformação, quando é submetido a um esforço crescente com aplicação de força por unidade de massa do material. O papel, quando submetido a um esforço contínuo, geralmente descreve, inicialmente, um comportamento linear (região de deformação elástica) e, após ultrapassar essa região, assume comportamento plástico (região de deformação plástica) até atingir a carga máxima que é capaz de absorver (carga máxima de ruptura), chegando ao rompimento (Moreira, 2006) (Figura 20).

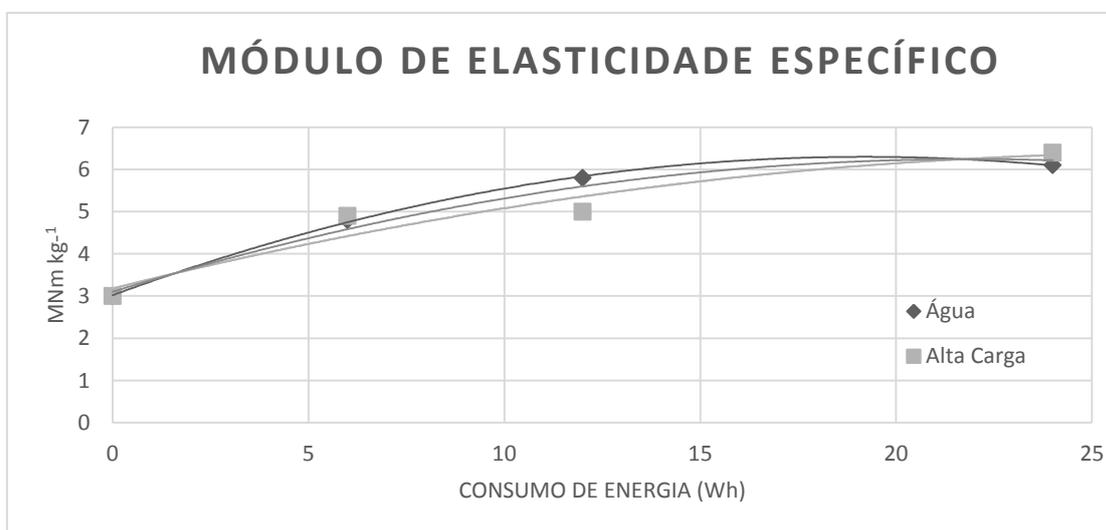


Figura 20. Módulo de elasticidade específico (MOE) dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

O índice de rasgo mensura o trabalho mecânico executado por um pêndulo, necessário para rasgar um conjunto de folhas, após realizar um corte inicial nas amostras até uma distância predeterminada (Klock, 2000). Os principais fatores que este

parâmetro são: processo de refinação, comprimento das fibras, quantidade de fibras e resistência da ligação entre elas (Ferreira, 2008) (Figura 21).

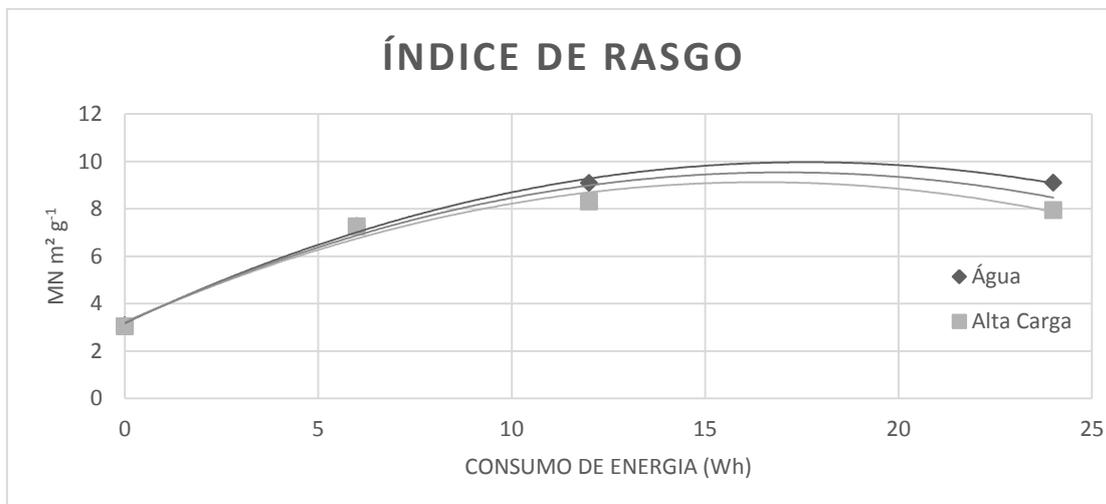


Figura 21. Índice de rasgo dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

As curvas de MOE para a polpa lavada com água e efluente mantiveram as mesmas tendências. O índice de rasgo para os papéis aumentou com o refino até valores máximos, tendendo a uma estabilização e conseqüente redução nos valores. Para todos os tratamentos o valor máximo esteve próximo ao consumo de energia de refino de 17 Wh. Após este nível de refinação ocorre perda da resistência intrínseca às fibras, ocasionando redução de resistência ao rasgo no papel.

As curvas dos papéis gerados tanto com polpa lavada com efluente quanto com água não possuem diferenças significativas de acordo com o Modelo de Identidades de Regazzi (1996, 2003) para ambos os parâmetros avaliados.

v. Alvura

Quanto maior for a população fibrosa maior será a área superficial interna da folha formada e isto favorece a dispersão de raios luminosos e aumento da opacidade e coeficiente de dispersão de luz (Silva & Oliveira, 2000) (Figura 22).

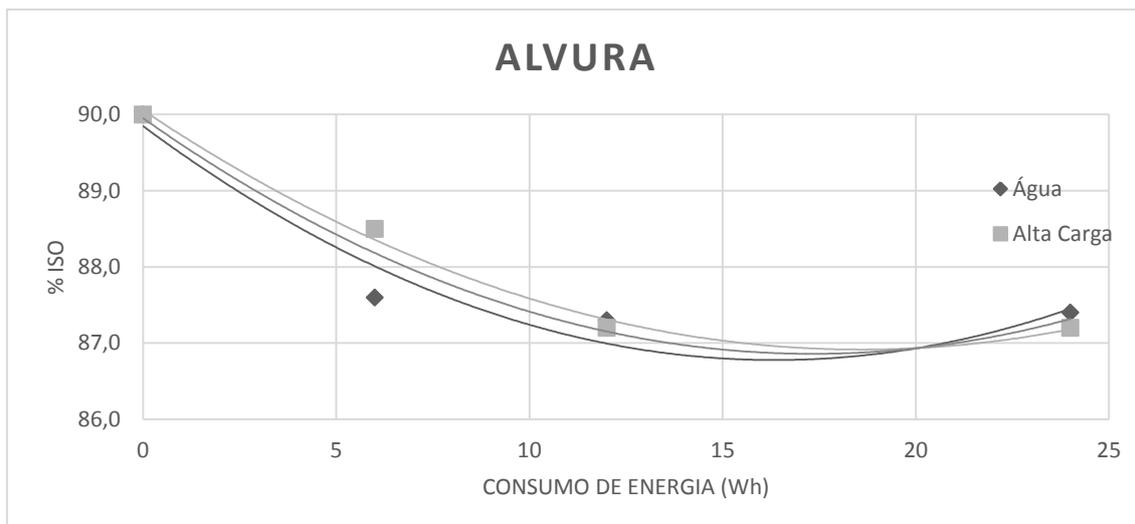


Figura 22. Índice de rasgo dos papéis confeccionados com polpa lavada com água deionizada (Ag) e efluente de alta carga orgânica (EAC)

Ambas as curvas seguem as mesmas tendências e a diferença entre elas não é estatisticamente significativa de acordo pelo Modelo de Identidades proposto por Regazzi (1996, 2003) uma vez que a curva comum média gerada pelo modelo é aplicada para ambas as amostras.

Portanto, apesar das polpas branqueadas com os diferentes tipos de água de lavagem (AB, EAC, EBC, água deionizada) possuírem distintos teores de metais, viscosidade e n° kappa, todas as características físicas e ópticas dos papéis branqueados não foram significativamente alteradas. Isso demonstra que, ao utilizar efluente como água de lavagem, a qualidade dos papéis confeccionados não é alterada.

4.3.3. Filtrados gerados

Os filtrados da 11^o repetição de branqueamento dos estágios D_{ht} e EP (Figura 23) caracterizados possuem valores médios de condutividade elétrica, cor, turbidez, DQO e SDT maiores para os branqueamentos feitos com efluentes de baixa e alta carga orgânica em relação às referências (água deionizada e água branca) (Tabela 11).



Figura 23. Filtrados após estágios de branqueamento realizados com os diferentes tipos de água de lavagem (EBC: efluente de baixa carga orgânica; EAC: efluente de alta carga orgânica; Ag: água deionizada; AB: água branca da máquina de secagem)

Tabela 11. Caracterização dos filtrados D_{ht} e EP misturados na proporção 1:1 dos branqueamentos com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa carga (EBC) e alta carga (EAC)

Parâmetro	Filtrados $D_{ht}+EP$			
	Ag	AB	EBC	EAC
pH	9,9	9,9	10,1	9,6
Condutividade elétrica ($\mu S\ cm^{-1}$)	1080	1370	1990	1585
Cor real (uT)	207	190	285	280
Turbidez (uT)	15,6	19,6	24,7	23,4
DQO ($mg\ L^{-1}$)	500	505	570	580
DQO ($kg\ tas^{-1}$)	25,5	25,8	29,1	29,6
SDT ($mg\ L^{-1}$)	1280	1400	1905	1710
SST ($mg\ L^{-1}$)	80	75	90	95
Cloretos ($mg\ L^{-1}$)	146	192	184	201

Os filtrados gerados são misturas complexas que constituem inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da polpa durante o branqueamento (Pokhrel & Viraraghavan, 2004).

A DQO, cor e SDT são mais elevadas ao utilizar efluentes de baixa e alta carga no branqueamento, devido às condições mais severas de branqueamento e o aumento da quantidade de dióxido de cloro utilizada, ocorrendo maior degradação de matéria orgânica existente na polpa, como carboidratos, lignina, etc., o que faz com que essa matéria degradada seja arrastada para os filtrados, aumentando sua carga orgânica

dissolvida. Porém, o aumento da DQO dos filtrados gerados de 9 kg tas⁻¹ (água deionizada) para 10,4 kg tas⁻¹ (EAC) não sobrecarrega significativamente a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) industrial. O tratamento por lodos ativados pode reduzir a DQO entre 40 e 80% (Mounteer et al., 2007) e portanto um aumento de 1,4 kg tas⁻¹ no filtrado do branqueamento com EAC equivale, após tratamento biológico a, apenas, 0,5 kg tas⁻¹. Este baixo incremento de DQO é, ainda, diluído com o restante do efluente de toda a fábrica e direcionado para o curso d'água receptor, portanto, seus valores podem ser mantidos dentro dos limites estabelecidos pela Deliberação Normativa do Conselho Estadual de Política Ambiental nº01/2008 (Minas Gerais, 2008) (Anexo I).

A quantidade de materiais suspensos (SST) e turbidez é importante pois pode ser responsável por obstruir a passagem de luz ou interferir a respiração dos organismos aquáticos. Porém, este valor não foi alterado em nenhum dos quatro tipos de água de lavagem utilizados no branqueamento e não interfere no tratamento primário da ETE pois estão dentro do valor usual, entre 20 e 200 mgSST L⁻¹ (Hubbe et al., 2016).

A condutividade elétrica foi maior para os branqueamentos com efluente de baixa e carga devido ao arraste de sais inorgânicos e compostos iônicos, que é demonstrado pelo elevado teor de metais contidos nestes efluente (Achoka, 2002).

Os teores de Ca, Fe, K e Na foram maiores para os branqueamentos feitos com efluentes de baixa e alta carga orgânica em relação às referências (água deionizada e água branca). O teor de cloretos, Cu, Mn e Mg não foram alterados (Tabela 12).

Tabela 12. Caracterização dos filtrados D_{ht} e EP misturados na proporção 1:1 dos branqueamentos com água deionizada (Ag), água branca (AB), efluente de baixa carga (EBC) e alta carga (EAC)

Parâmetro	Filtrados D _{ht} +EP			
	Ag	AB	EBC	EAC
Cloretos (mg L ⁻¹)	146	192	184	201
Ca	18,3	22,4	27,9	29,6
Fe	0,636	0,344	1,076	0,623
Teor de metais (mg L ⁻¹)				
K	6,75	11,4	8,35	22,5
Na	149	213	341	360
Cu	0,0065	0,023	0,043	0,024
Mn	0,322	0,302	0,38	0,35
Mg	4,8	4,7	5,3	5,4

O processo kraft de polpação utiliza NaOH, Na₂S e Ca(OH)₂, portanto, era esperado maiores concentrações de Na e Ca nos filtrados do branqueamento. Como o branqueamento com EBC e EAC utiliza mais NaOH para alcançar o pH final adequado, mais Na é liberado no filtrado. O aumento do teor dos outros metais nos filtrados do branqueamento com efluente é justificado pelas condições severas de branqueamento que dissolvem em maior proporção os compostos existentes na madeira.

O filtrado contém cloreto que é geralmente proporcional ao consumo de cloro no branqueamento (Savant, Abdul-Rahman, & Ranade, 2006). Quanto mais ClO₂ utilizado no branqueamento, maior a formação de clorato e cloreto, porém a estequiometria da reação permanece estável (Lehtimaa et al., 2010). O teor de cloreto é elevado para os branqueamentos com EBC e EAC devido ao maior consumo de ClO₂ no estágio D.

5. CONCLUSÕES

Foi possível utilizar efluente de baixa e alta carga orgânica na lavagem dos estágios de branqueamento, pois a qualidade dos filtrados gerados, da polpa branqueada e dos papéis confeccionados foi satisfatória. Porém, houve um aumento no consumo de reagentes ao longo da sequência de 8,1 kg ClO₂ tas⁻¹ (ou 26700 kgClO₂ d⁻¹) para 16,3 kg ClO₂ tas⁻¹ (ou 53700 kgClO₂ d⁻¹) ao utilizar efluente de baixa carga orgânica e, ao utilizar efluente tratado biologicamente, o consumo aumenta 70% para 13,8 kg ClO₂ tas⁻¹ (ou 45,5 kg ClO₂ d⁻¹). Consequentemente, há um aumento do custo de produção de polpa celulósica.

Embora o aumento do custo de produção seja desfavorável, essa opção se torna viável quando a fábrica estiver em períodos de escassez hídrica e pode ser utilizada sempre que a indústria precisar de outras fontes de água no seu processo.

Recomendações para estudos futuros:

- i. Utilizar os efluentes diluídos junto à água para garantir que o incremento do consumo de reagentes químicos no branqueamento não seja elevado;
- ii. Redistribuir o dióxido de cloro no branqueamento, utilizando uma carga maior no estágio D_{ht};
- iii. Utilizar quelantes ou remover os metais dos efluentes antes de utilizá-los no branqueamento;
- iv. Tratar os efluentes antes de direcioná-los ao branqueamento, como a utilização de um tratamento terciário com membranas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Achoka, J. D. (2002). The efficiency of oxidation ponds at the Kraft pulp and paper mill at Webuye in Kenya. *Water Research*, 36(5), 1203–1212. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00325-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00325-6)
- Amaral, M. C. S; Andrade, L. H.; Lange L. C.; Borges, C. P. (2003). Avaliação da biotratabilidade do efluente de branqueamento de polpa celulósica por processos aeróbios e anaeróbios. *Eng. Sanit. Ambient.* 18(3): 253-262
- American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012). USA.
- Andrade, A. A. (2006). Redução do Consumo de Água na Etapa de Branqueamento da Celulose Via Reutilização de Efluentes Industriais. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas
- Axegård, P., Folke, J., Carey, J., Gleadow, P., & George, P. (1997). Minimum-Impact Mills. Issues and Challenges The Environmental Significance of Eliminating Bleaching Effluent.
- Bajpai, P., & Bajpai, P. K. (1994). Biological colour removal of pulp and paper mill wastewaters. *Journal of Biotechnology*, 33(3), 211–220. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(94\)90069-8](https://doi.org/10.1016/0168-1656(94)90069-8)
- Brito, D. D. S. (2010). Avaliação da branqueabilidade de polpas kraft de eucalipto. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.
- Bryant, P. S.; Robarge K.; Edwards, L. L. (1993) Transition - metal profiles in open and closed kraft fiber lines. *Tappi J.* 76(10):148-159.
- Buchert, J.; Bergnor, E.; Lindblad, G.; Viikari, L. (1997) Significance of xylan and glucomannan in the brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal.* 80:15-171
- Colodette, J. L.; Gomes, C. M.; Rabela, M. S.; Eiras, K. M. M. (2006). Branqueamento de polpa kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. *O papel.*
- Colodette, J.L & Gomes, F.J.B. (2015). Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. 816p. Viçosa
- Costa, M.M. et al. (2000). Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In: Congresso iberoamericano de investigacion em celulosa y papel, 2000. *Proceedings...* CIADICYP.
- Costa, M.M.; et al. (2004). Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. *Revista Árvore.* 30(1):129-139
- D’Almeida, M. L. O. (1981). Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica. IPT-SENAI, 2(1).
- Eiras, K. M. M. (2002). Otimização do estágio de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura. Universidade Federal de Viçosa. *Dissertação.*
- Eiras, K. M., Colodette, J. L., Lima, M. M., Araújo, G. T., & Keuller, O. L. M. (2001) Causas principais da instabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto

- Faria, B.F.H. (2015). Produção e avaliação tecnológica da polpa celulósica e Papéis obtidos de misturas das madeiras de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 98p.
- Ferreira, P. (2008). Propriedades do papel. Ciência e Tecnologia da pasta do papel. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Fowles, E.H., Gilbert, B.C., Giles, M.R. & Whitwood, A.C (2007). The effects of chelating agents on radical generation in alkaline peroxide systems, and the relevance to substrate damage. *Free Radical Research*, 41(5), 515-522.
- Furley, T. H., & Oliveira, F. A. C. (2000). Biomonitoring of heavy metals and organochlorinated compounds in a pulp mill effluent using introduced mussels. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3(4): 499-507.
- Gargulak, J. D., Lebo, S. E., & McNally, T. J. (2015). Lignin. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, (5), 1–26.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub3>
- Gierer, J. (1986). Chemistry of delignification - Part 2: Reactions of lignins during bleaching. *Wood Science and Technology*, 20(1), 1–33.
<https://doi.org/10.1007/BF00350692>
- Gleadow, P.; Hastings, C.; Barynin, J.; Schroderus, B.; Warnqvist, B. (1997) Toward closed-cycle kraft - ECT versus TCF case studies. *Pulp and Paper Canada*. 98(4):27-37.
- Gonçalves, C. (1999). Efeitos do acúmulo de elementos não processuais em plantas de branqueamento livres de cloro elementar parcialmente fechadas. Universidade de São Paulo. *Tese*.
- González, I.; Boufi, S.; Pèlach, M. A.; Alcalà, M.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. (2012). Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*. 7(4):5167-5180.
- Hewitt, L. M.; Parrot, J. & McMaster, M. (2006). A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: sources and characteristics of bioactive substances. *Journal of toxicology and environmental health* 9(4)737-757.
- Histed, J.; Mccubbin, N; Gleadow, P. L. (1996). Water reuse and recycle. In: Dence, C.W.; Reeve, D.W. Pulp bleaching: principles and practice. *Tappi Press*.
- Hubbe, M. A., Metts, J. R., Hermosilla, D., Blanco, M. A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., ... Elliott, A. (2016). Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources*, 11(3), 7953–8091.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.002>
- Huber, P., Burnet, A., & Petit-Conil, M. (2014). Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. *Journal of Environmental Management*, 141, 36–50. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.01.053>
- IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores). (2017). Relatório anual do setor brasileiro de árvores plantadas. Disponível em
http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016.pdf

- Ince, B.; Cetecioglu, Z. & Ince, O. (2011). Pollution prevention in the pulp and paper industries. In: Broniewicz, E. (ed.). Environmental management in practice. *InTech* 223-246.
- IPPC. (2013). Best available techniques (BAT) reference document for the production of pulp. Paper and Board (final draft). *European Commission e Institute for Prospective Technological Studies*. Retrieved from http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_BREF_FD_07_2013.pdf.
- Jemaa, N.; Thompson, R.; Paleologou, M.; Berry, R. M. (1999) Non-process elements in the kraft cycle, part I: sources, levels and process effects. *Pulp and Paper Canada*. 100(9):47-51
- Klock, U. (2000). Qualidade da Madeira Juvenil de Pinus Maximinoi H. E. Morre. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 324p.
- Lacorte, S., Latorre, A., Barceló, D., Rigol, A., Malmqvist, A., & Welander, T. (2003). Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 725–737. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01009-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01009-4)
- Lehtimaa, T., Tarvo, V., Kuitunen, S., Jääskeläinen, A. S., & Vuorinen, T. (2010). The effect of process variables in chlorine dioxide prebleaching of birch kraft pulp. Part 1. Inorganic chlorine compounds, kappa number, lignin, and hexenuronic acid content. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(1), 1–18. <https://doi.org/10.1080/02773810903276676>
- Lindberg, H.; Engdahl, H.; Puumalainen, R. (1994). Strategies for metal removal control in closed cycle mills. In: International pulp bleaching conference. *Proceedings...*
- McKay, D. D., Rice, J. E., Vinson, K. D., McFarland, J. R., Hamilton, A. J., Wahl, E. H., & Frankenbach, G. M. (2004). US 2004/0144511 A1. USA.
- Méndez, C. M. Área, M. C. (2009). Influência das variáveis de processo na etapa EP do branqueamento ECF. *O Papel*. 70(6):39-47, 2009. (a)
- Méndez, C.M. Área, M. C. (2009) Cinética do estagio EP no branqueamento ECF de polpas Kraft. *O Papel*. 70(6):48-56. (b)
- Minas Gerais. (2008). Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.o 1, de 05 de maio de 2008, 30. Retrieved from <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf>
- Morais, A. A.; Mounter, A. H.; Silveira, D. A. (2008). Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent treatment through combined ozone-biological treatment. *Tappi J.*, 7(11):26-32.
- Moreira, E. (2006). Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 127p.
- Mounter, A. H., Pereira, R. O., Morais, A. A., Ruas, D. B., Silveira, D. S. A., Viana, D. B., & Medeiros, R. C. (2007). Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, 55(6), 109–116. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.218>

- Mounteer, A.H. (2015). Impacto ambiental da operação de branqueamento. In: Colodette J.L & Gomes F.J.B. (Org.). *Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado*. 1ed. p.766-780.
- Narkis, N., Katz, A., Orshansky, F., Kott, Y., & Friedland, Y. (1995). Disinfection of effluents by combinations of chlorine dioxide and chlorine. *Water Science and Technology*, 31(5–6), 105–114. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00249-M](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00249-M)
- NCASI (National Council for Air and Stream Improvement in the Pulp and Paper Industry). (2009). Environmental footprint comparison tool. Washington.
- Nuortila-Jokinen, J., Huuhilo, T., & Nystrom, M. (2003). Closing pulp and paper mill water circuits with membrane filtration. *Ann N Y Acad Sci*, 984, 39–52. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2003.tb05991.x>
- Parsad, B.; Kirkman, A.; Jameel, H.; Gratzl, J.; Magnotta, V. (1996). Mill closure with high kappa pulping and extended oxygen delignification. *Tappi Journal* 79(9)144-153.
- Pokhrel, D., & Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review. *Science of the Total Environment*, 333(1–3), 37–58. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.017>
- Potulski, D. C.; Muniz, G. I. B.; Klock, U.; Andrade, A. L. (2014). The influence of incorporation of microfibrillated cellulose on mechanical strength properties of paper. *Sci. For.* 42(103):345-351.
- Rabelo, M. S. (2001). Estudo de um caso de fechamento de circuito de processo kraft com branqueamento TCF, com ênfase na caracterização, possibilidade de acúmulo e influência dos elementos não processuais. Universidade Federal de Santa Catarina. *Dissertação*.
- Reeve D.W. (1999). System closure free enterprise and the environment. *Water science and technology*. 40(11-12):5-10.
- Reeve, D.W. & Silva, C.M (2000). Closed cycle systems for manufacture of bleached chemical wood pulp. In: Gullichsen, J. & Fogelholm, C.J. *Chemical pulping*. 1ed. cap 22. p.441-473.
- Regazzi, A. J. (1996). Teste para verificar a identidade de modelos de regressão. Pesquisa Agropecuária Brasileira.
- Regazzi, A. J. (2003). Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. *Revista Ceres* 50(287), 9–26.
- Rintala, J. A., & Lepistö, S. S. (1992). Anaerobic treatment of thermomechanical pulping whitewater at 35-70°C. *Water Research*, 26(10), 1297–1305. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90124-M](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90124-M)
- Savant, D.V.; Abdu-Rahman, R.; Ranade, D.R. (2006). Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*. 97:1092-1104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.013>
- Segura, T.E.S. (2015). Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada. Tese. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 199p.
- Sillanpää, M. (2005). Studies on washing in kraft pulp bleaching. Faculdade de

Tecnologia, Departamento de Processos e Engenharia Ambiental, Universidade de Oulu.

Silva, J. C. (2011). Aplicação de enzimas, extração e adição de hemiceluloses combinadas com ondas ultrassônicas para desenvolvimento de propriedades de papéis reciclados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Viçosa, 184 p.

Silva, J. C. (2015). Biorefinery of lignocellulosic materials: novel products, methods and applications of forest and agricultural feedstocks. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 96p.

Silva, R. P. & Oliveira, R. C. (2000). Efeitos da ação do refino e da reciclagem nas propriedades de papéis de pinus e eucalipto. *Revista Árvore*. 24(2):349-360.

Simões, R. M. dos S., Barroca, M. J. M. C., & Castro, J. A. A. M. (2010). Effect of carry-over on the kinetics of chlorine dioxide delignification of an unbleached hardwood kraft pulp.

Siqueira, J. L. D., Silva Filho, L. L., & Seccombe, R. (2012). Branqueamento de polpa kraft de eucalipto-o papel do peróxido de hidrogênio. *Peróxidos do Brasil Ltda–São Paulo*

Suess, H. U. Filho, C. L. (2005). Progressos obtidos no branqueamento para se atingir alta alvura com baixa reversão. *O papel*, 66(2):59-67.

Theliander, H. (2009). Recovery of cooking chemicals: The treatment and burning of black liquor. *Pulping Chemistry and Technology* (Vol. 2).
<https://doi.org/10.1515/9783110213423.297>

Thompson, G., Swain, J., Kay, M., & Forster, C. F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Bioresource Technology*, 77(3), 275–286.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00060-2)

Towers, M. & Turner, P.A. (1998) Survey of bleach plant washing practices in Canadian mills. *Pulp & Paper Canada* 99(7): 44-49.

US EPA (Environmental Protection Agency). (2006). An inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the US for the years 1987, 1995 and 2000. *National Center for Environmental Assessment*.

Vältilä, O. et al. (1996). Removal of silica from bleach plant filtrates. In: Tappi minimum effluent mills symposium, *Proceedings...* TAPPI 309–315.

Vehmaa, J., Råmark, H., & Tervola, P. (2016). Utilizing purified mill effluent in a low-effluent concept after secondary treatment. *XXIII TECNICELPA - International Forest, Pulp and Paper Conference*.

Ventorim, G.; Colodette, J.L.; Eiras, K. M. M. (2005). The fate of chlorine species during high temperature chlorine dioxide bleaching. *Nordic Pulp Paper. Research Journal*. 20(1):7-11.

Yang, R., Lucia, L., Ragauskas, A. J., & Jameel, H. (2003). Oxygen delignification chemistry and its impact on pulp fibers. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 23(1), 13–29. <https://doi.org/10.1081/WCT-120018613>

Zeronian S.H, Inglesby M.K. (1995) Bleaching peroxide of cellulose by hydrogen.

Division of Textiles and Clothing, University of California, *Cellulose*. 2(4):265-272.

APÊNDICE A

Resultados da caracterização dos papéis feitos com as polpas branqueadas

Tabela 13. Caracterização dos refinados e folhas feitos com polpa branqueada a partir de água deionizada (Ag) e efluente de alta carga (AC)

Parâmetro	Ag				AC			
	0	500	1000	2000	0	500	1000	2000
N° de revoluções no PFI	0	500	1000	2000	0	500	1000	2000
Consumo de energia do PFI (Wh)	0	6	12	24	0	6	12	24
Grau Schopper-Riegler (°SR)	15	22	27	42	13	20	25	40
Gramatura (g cm ⁻¹)	67,8	66,2	67,1	66,2	64,9	66,0	65,2	66,9
Resistência à passagem de ar (s)	0,5	1,2	3,1	21,1	0,5	1,1	2,5	17,0
Resistência ao arrebatamento (kPa)	33,9	117,7	177,9	276,2	31,5	109,6	168,6	255,4
Resistência ao rasgo (mN)	209	481	610	603	197	479	542	531
Índice de tração (Nm g ⁻¹)	14,7	36,5	52,9	70,4	16,4	36,5	42,5	66,3
Deformação (%)	0,9	1,8	2,6	3,3	1,1	1,9	2,2	3,0
Energia absorvida na tração TEA (Jm ⁻²)	5,8	30,5	66,6	107,8	9,1	33,3	45,9	93,7
Módulo de elasticidade específico MOE (MNm kg ⁻¹)	3,0	4,8	5,8	6,1	3,0	4,9	5,0	6,4
Alvura (%ISO)	90,0	87,6	87,3	87,4	90,0	88,5	87,2	87,2
Amarelamento	6,0	6,2	6,2	6,1	5,7	5,4	6,2	6,0

APÊNDICE B

Resultado do teste de modelos de identidades dos papéis feitos com as polpas branqueadas

Tabela 14. Análise estatística da caracterização física e óptica dos papéis confeccionados. Y_{Ag} : equação para os papéis feitos com água deionizada; Y_{AC} : equação para os papéis feitos com efluente de alta carga; Y_C : equação comum aos dois tratamentos. Hipótese nula (H_0): $Y_{Ag} = Y_{AC} = Y_C$

	Y_{Ag}	Y_{AC}	Y_C	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	Condição
°SR	$y = 0,0069x^2 + 0,9417x + 15,3$	$y = 0,0069x^2 + 0,9417x + 13,3$	$y = 0,0069x^2 + 0,9417x + 14,3$	2,4228	9,1643	Aceita H_0
TEA	$y = -0,0475x^2 + 5,4882x + 4,0218$	$y = 0,0205x^2 + 2,9419x + 10,757$	$y = -0,0135x^2 + 4,215x + 7,3895$	0,4752		Aceita H_0
MOE	$y = -0,0089x^2 + 0,3417x + 3,0191$	$y = -0,0042x^2 + 0,2317x + 3,18$	$y = -0,0065x^2 + 0,2867x + 3,0995$	0,353		Aceita H_0
Índ. Tração	$y = -0,0722x^2 + 4,0513x + 14,725$	$y = -0,0251x^2 + 2,5987x + 17,875$	$y = -0,0486x^2 + 3,325x + 16,3$	1,279		Aceita H_0
Índ. Arreb.	$y = -0,0025x^2 + 0,2115x + 0,527$	$y = -0,0031x^2 + 0,212x + 0,4889$	$y = -0,0028x^2 + 0,2118x + 0,5079$	4,6853		Aceita H_0
Índ. Rasgo	$y = -0,0219x^2 + 0,7712x + 3,1765$	$y = -0,0218x^2 + 0,7178x + 3,2267$	$y = -0,0219x^2 + 0,7445x + 3,2016$	1,1186		Aceita H_0
Resist. P. Ar	$y = 0,0501x^2 - 0,3608x + 0,7891$	$y = 0,0405x^2 - 0,2978x + 0,7536$	$y = 0,0453x^2 - 0,3293x + 0,7714$	3,1636		Aceita H_0
Alongamento	$y = -0,0033x^2 + 0,1797x + 0,8836$	$y = -0,0016x^2 + 0,1145x + 1,1464$	$y = -0,0024x^2 + 0,1471x + 1,015$	2,8282		Aceita H_0
Alvura	$y = -0,0031x^2 + 0,0969x + 86,817$	$y = -0,0006x^2 - 0,0229x + 88,035$	$y = -0,0019x^2 + 0,037x + 87,426$	0,1833		Aceita H_0
Brancura	$y = 0,0006x^2 - 0,0151x + 76,501$	$y = 0,0009x^2 - 0,0873x + 78,088$	$y = 0,0008x^2 - 0,0512x + 77,295$	0,1685		Aceita H_0

°SR: Grau Shopper Riegler; TEA: Energia absorvida na tração; MOE: Módulo de elasticidade; Índ. Arreb: Índice de arrebentamento; Resist. P. Ar: Resistência à passagem do ar

ANEXO I

Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº 1, de 05 de Maio de 2008

Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Capítulo III – Das condições e padrões de qualidade das águas e das condições de qualidade dos ambientes aquáticos

Seção II – Das águas doces

Art. 13. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões:

III- Padrões físico-químicos de qualidade de água:

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cloreto	250 mg/L Cl
Sulfato	250 mg/L SO ₄

Capítulo V – Das condições e padrões de lançamento de efluentes

Art. 29. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

VIII – DQO

d) se tratar de efluentes de fabricação de celulose Kraft branqueada, o padrão será de 20 kg de DQO/ tonelada de celulose seca ao ar (tSA) para unidades existentes, média diária, e 15Kg de DQO/ tonelada de celulose seca ao ar (tSA), média anual.

X – Sólidos em suspensão totais até 100 mg/L

§ 5º Padrões de lançamento de efluentes:

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cobre	1,0 mg/L Cu
Ferro	15 mg/L Fe
Manganês	1,0 mg/L Mn