

SAMILLY BIANCA ZANITH ALMEIDA

**TRATAMENTO E RECIRCULAÇÃO DE FILTRADO ÁCIDO
DO BRANQUEAMENTO PARA LAVAGEM DA
POLPA DESLIGNIFICADA COM OXIGÊNIO**

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

A447t
2018

Almeida, Samilly Bianca Zanith, 1990-
Tratamento e recirculação de filtrado ácido do branqueamento para lavagem da polpa deslignificada com oxigênio / Samilly Bianca Zanith Almeida. – Viçosa, MG, 2018. ix, 48 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 45-48.

1. Branqueamento. 2. Resíduos industriais - Purificação.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.
II. Título.

CDO adapt. CDD 22. ed. 634.986117

SAMILLY BIANCA ZANITH ALMEIDA

**TRATAMENTO E RECIRCULAÇÃO DE FILTRADO ÁCIDO
DO BRANQUEAMENTO PARA LAVAGEM DA
POLPA DESLIGNIFICADA COM OXIGÊNIO**

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: 12 de junho de 2018.


Ana Augusta Passos Rezende


Marcela Freitas Andrade


Cláudio Mudadu Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter colocado em meu caminho as melhores oportunidades, sempre no momento perfeito.

Ao professor Cláudio Mudadu, por ser referência de profissional e pessoa. Por ter acompanhado grande parte do meu crescimento profissional e por me formar também para a vida.

A todos os professores da Ciência Florestal, especialmente ao professor Jorge Colodette, por compartilhar tamanho conhecimento e estar sempre disponível.

À banca, pela disponibilidade e contribuição, principalmente à professora Ana Augusta Rezende pelo carinho e presença, sendo crucial nos momentos mais importantes da minha vida acadêmica.

A todos do Laboratório de Celulose e Papel, principalmente ao Carlinhos, Tiago, meninas do Branqueamento e ao pessoal do Meio Ambiente, por estarem sempre dispostos a ajudar.

À Érika, por caminhar ao meu lado e ter se tornado uma grande amiga. Aos estagiários, Karyna, Michelle e Thiago, pela dedicação. Em especial, à Bruna por ter se empenhado como se fosse seu próprio trabalho.

À minha família por acreditar em meu potencial. Ao Fabrício, pelo amor e apoio incondicional. Pela motivação nos momentos em que parecia impossível seguir em frente.

A todos os amigos que se fizeram presentes e foram essenciais, como sempre.

À CAPES, pelo suporte e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À CENIBRA, pelos materiais fornecidos e dúvidas esclarecidas.

Muito obrigada, sem todos vocês esse trabalho não seria possível.

*“O que existe é uma oportunidade para você dar seu melhor
e obter sucesso.”*

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT.....	ix
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Produção de polpa celulósica branqueada	3
2.2. Tratamento de efluentes do branqueamento.....	6
2.3. Fechamento de circuito dos filtrados de branqueamento.....	10
2.4. Qualidade da polpa celulósica.....	12
3. Material e Métodos.....	14
3.1. Material.....	14
3.2. Métodos	14
3.2.1. Geração e tratamento do filtrado	16
3.2.2. Recirculação do filtrado tratado na lavagem da polpa pré- branqueada	20
4. Resultados e discussão.....	23
4.1. Caracterização do material.....	23
4.2. Geração e tratamento do filtrado	25
4.3. Recirculação do filtrado tratado na lavagem da polpa pré-branqueada ..	30
5. Conclusões	44
6. Referências	45

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Sistema de tratamento do tipo Lodos ativados.....	7
Figura 2. Diagrama do processo de separação através de membranas tubulares.....	8
Figura 3. Esquema de biorreator a membranas – MBR.....	9
Figura 4. Esquema de lodos ativados seguido por membranas.....	9
Figura 5. Exemplo de lavagem contracorrente do tipo jump-stage.....	11
Figura 6. Exemplo de lavagem em contracorrente do tipo direta.....	12
Figura 7. Fluxograma das etapas gerais do projeto.....	15
Figura 8. Sequência de branqueamento para geração do filtrado com teor reduzido de cloreto.....	16
Figura 9. Esquema do sistema de tratamento de biorreatores sequenciais em batelada seguido de microfiltração.....	17
Figura 10. Biorreatores e sistema de controle automático.....	18
Figura 11. Sistema de microfiltração.....	19
Figura 12. Pré-branqueamento utilizando filtrado tratado e condensado secundário na lavagem da polpa.....	20
Figura 13. Sequências de branqueamento OA(EP)DP e OD _{HT} (EP)DP utilizando condensado secundário na lavagem da polpa pré-branqueada.....	21
Figura 14. Sequência de branqueamento OA(EP)DP utilizando filtrado tratado na lavagem da polpa pré-branqueada.....	21
Figura 15. DQO solúvel das primeiras sequências de branqueamento.....	25
Figura 16. DQO _{solúvel} do filtrado tratado durante os dez primeiros ciclos de tratamento.....	27
Figura 17. Características do filtrado gerado antes e após tratamento realizado.....	29
Figura 18. Consumo de reagentes para as diferentes sequências.....	32
Figura 19. Curvas do consumo energia e Grau Schoppler Reigler - °SR.....	36
Figura 20. Curvas do consumo de energia e Energia absorvida na tração (TEA).	37
Figura 21. Curvas de consumo de energia e módulo de elasticidade específico - MOE.....	38
Figura 22. Curvas de consumo de energia e índice de tração.....	38
Figura 23. Curvas de consumo de energia e índice e arrebentamento.....	39
Figura 24. Curvas de consumo de energia e índice de rasgo.....	40
Figura 25. Curvas de consumo de energia e resistência à passagem do ar.....	40
Figura 26. Curvas de consumo de energia e índice de alongamento.....	41
Figura 27. Curvas de consumo de energia e alvura.....	42
Figura 28. Curvas de consumo de energia e brancura.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições para geração do filtrado de baixo teor de cloreto	16
Tabela 2. Características dos reatores biológicos durante o tratamento	18
Tabela 3. Condições do pré-branqueamento	20
Tabela 4. Condições dos estágios de branqueamento da polpa pré-branqueada lavada com condensado secundário para a sequência D _{HT} (EP)DP	22
Tabela 5. Condições dos estágios de branqueamento da polpa pré-branqueada lavada com condensado secundário para a sequência A(EP)DP.....	22
Tabela 6. Condições dos estágios de branqueamento da polpa pré-branqueada lavada com filtrado tratado para a sequência A(EP)DP.....	22
Tabela 7. Características do condensado secundário	23
Tabela 8. Características das polpas marrom e pré-branqueada	24
Tabela 9. Características do filtrado gerado	26
Tabela 10. Características do efluente tratado biologicamente e efluente da microfiltração	28
Tabela 11. Características das polpas pré-branqueadas das diferentes lavagens. ...	30
Tabela 12. Características do filtrado da Pré O ₂ utilizando o condensado secundário e filtrado tratado para lavagem	30
Tabela 13. Características das polpas branqueadas por diferentes sequências.	33
Tabela 14. Análise estatística da caracterização física-mecânica e óptica dos papéis confeccionados.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Hidrólise ácida

AOX - Halogênios orgânicos adsorvíveis

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

D_{HT} - Dioxidação à quente

DQO - Demanda química de oxigênio

ENP - Elementos não processáveis

EP - Extração alcalina

HexA - Ácidos hexenurônicos

P - Peróxido de hidrogênio

pH - Potencial hidrogeniônico

Pré-O₂ - Pré-deslignificação com oxigênio

SDT - Sólidos dissolvidos totais

SST - Sólidos suspensos totais

ST - Sólidos Totais

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

tas - tonelada absolutamente seca

t_{sa} - tonelada seca ao ar

TRS - Compostos de enxofre reduzidos totais

RESUMO

ALMEIDA, Samilly Bianca Zanith, Universidade Federal de Viçosa, junho de 2018. **Tratamento e recirculação de filtrado ácido do branqueamento para lavagem da polpa deslignificada com oxigênio.** Orientador: Cláudio Mudadu Silva. Coorientador: Jorge Luiz Colodette.

O significativo impacto ambiental das indústrias de polpa celulósica, aliado à crescente conscientização ambiental, vem exigindo cada vez mais a busca por tecnologias que propiciem uma produção mais sustentável. A reutilização de efluentes se apresenta como uma alternativa atrativa para obtenção de uma tecnologia mais limpa. A recirculação de filtrado de uma sequência de branqueamento A(EP)DP com lavagem em contracorrente direta para a lavagem da polpa do estágio de pré-deslignificação com oxigênio (Pré-O₂) pode promover não apenas a redução do consumo de água e de geração de efluentes, mas também a recuperação de sódio. A utilização de uma sequência que resultasse em um filtrado com baixo teor de cloreto e após o tratamento por um sistema biológico associado à microfiltração por membranas possibilitou a obtenção de um efluente com qualidade para reutilização. O tratamento utilizado permitiu uma remoção maior que 90% de DQO. A utilização do filtrado tratado na lavagem da polpa do estágio da Pré-O₂ possibilitou a recuperação de parte do sódio normalmente perdido no sistema (20% do total de perda alcalina). Para obtenção da alvura desejada, as cargas de dióxido de cloro e reguladores de pH variaram de acordo com cada sequência e efluente utilizado para lavagem da polpa pré-branqueada. Para a sequência D_{HT}(EP)DP utilizando condensado secundário da evaporação na lavagem da polpa pré-branqueada houve um consumo de 7 kg ClO₂ tas⁻¹, 8 kg H₂SO₄ tas⁻¹, 14 kg NaOH tas⁻¹ e 6 kg H₂O₂ tas⁻¹. Para a sequência A(EP)DP utilizando condensado secundário na lavagem demandou-se 16 kg ClO₂ tas⁻¹, 10 kg H₂SO₄ tas⁻¹, 21 kg NaOH tas⁻¹ e 6 kg H₂O₂ tas⁻¹. Para a sequência A(EP)DP utilizando filtrado tratado para lavagem necessitou-se de 17 kg ClO₂ tas⁻¹, 12 kg H₂SO₄ tas⁻¹, 21 kg NaOH tas⁻¹ e 6 kg H₂O₂ tas⁻¹. As características do papel obtido da polpa branqueada através da sequência D_{HT}(EP)DP não se diferiram, a 5% de significância, daquelas do papel obtido da polpa branqueada através da sequência A(EP)DP pelo Modelo de Identidades.

ABSTRACT

ALMEIDA, Samilly Bianca Zanith, Universidade Federal de Viçosa, June, 2018. **Treatment and reuse of acid bleaching filtrate in the oxygen delignification pulp washer.** Advisor: Cláudio Mudadu Silva. Co-advisor: Jorge Luiz Colodette.

The significant environmental impact that pulp mills can cause coupled with the increasing environmental awareness, have increasingly demanded the search for technologies that lead to a more sustainable production. The reuse of effluents may be an attractive alternative to obtain a cleaner technology. The reuse of filtrates from a A(EP)DP bleaching sequence with direct counterwashing in the oxygen delignification stage can promote not only the reduction of water consumption and sodium. The use of a bleaching sequence that resulted in a low chloride filtrate and a biological treatment followed by a membrane microfiltration ensured a good quality for reuse. The treatment reached a COD removal greater than 90%. The use of the treated filtrate in the oxygen stage washing allowed the recovery of approximately 20% of the total alkaline loss. In order to obtain the desired brightness of 90% ISO, the chlorine dioxide charges and pH regulators varied according to each sequence and type of water used for washing the pre-bleached pulp. For the D_{HT}(EP)DP sequence using secondary condensate there was a consumption of 7 kg ClO₂ odt⁻¹, 8 kg H₂SO₄ odt⁻¹, 14 kg NaOH odt⁻¹ and 6 kg H₂O₂ odt⁻¹. For the A(EP)DP sequence using secondary condensate there was a consumption of 16 kg ClO₂ odt⁻¹, 10 kg H₂SO₄ odt⁻¹, 21 kg NaOH odt⁻¹ and 6 kg H₂O₂ odt⁻¹. For the A(EP)DP sequence using treated filtrate there was a consumption of 17 kg ClO₂ odt⁻¹, 12 kg H₂SO₄ odt⁻¹, 21 kg NaOH odt⁻¹ and 6 kg H₂O₂ odt⁻¹. The characteristics of the bleached paper through the D_{HT}(EP)DP sequence did not differ, at 5% significance, from those of the bleached paper through the A(EP)DP sequence by the Identity Model.

1. Introdução

Atualmente, as indústrias têm buscado cada vez mais ações e medidas sustentáveis que contribuam para a atenuação do consumo de água, geração de efluentes e aumento de custos. As indústrias de celulose e papel destacam-se negativamente pelo alto consumo de água e conseqüente geração de efluente em seu processo. No entanto, a produção de celulose e papel é uma tipologia de suma importância para o mercado brasileiro.

O consumo de água nas modernas fábricas de polpa celulósica kraft branqueada está na faixa de 25 a 30 m³ tsa⁻¹, sendo que o consumo na etapa de branqueamento pode chegar a 20 m³ tsa⁻¹. A etapa de branqueamento é aquela que mais consome água e gera efluente e possui uma alta carga de matéria orgânica, cor e residuais dos produtos químicos utilizados no processo (IPPC, 2013).

Concomitantemente, têm-se no Brasil, o cenário atual de escassez e tributação de recursos hídricos, além de todo o contexto de conscientização ambiental, exigindo investimentos em tecnologias nos processos para redução dos impactos ambientais (Andrade, 2006).

Dentre as ações para obtenção de uma tecnologia mais sustentável, encontra-se a reutilização de efluentes ou fechamento de circuito de águas, principalmente dos filtrados do branqueamento. Muitas fábricas já alcançam um consumo de água de até 12 m³ tsa⁻¹ no branqueamento, reutilizando efluentes no processo (Blombäck *et al.*, 1999). Todavia, o fechamento de circuito deve ser minuciosamente pesquisado, visto que a implementação desse sistema traz diversas conseqüências para o processo. Positivamente, a reutilização de efluentes pode promover não apenas a redução do consumo de água e redução de geração de efluentes, mas também a recuperação de alguns elementos como o sódio (Costa *et al.*, 2000).

Há alguns anos, a tentativa de se realizar o fechamento de circuito de águas trouxe situações indesejáveis, como o aumento da matéria orgânica através do processo de branqueamento e aumento do consumo de reagentes nesta etapa (Halinen *et al.*, 1994). No entanto, hoje, alterações no processo, como a designificação com oxigênio e lavagem mais eficiente da polpa têm permitido um fechamento de circuito de águas mais consistente (Reeve *et al.*, 2000).

Para que a utilização de efluentes não altere de maneira negativa, o processo deve passar por adequado estudo e planejamento das modificações. A alteração da branqueabilidade da polpa, o consumo de reagentes e a danificação de equipamentos através do acúmulo de elementos não processáveis (ENP) são os principais fatores que devem ser observados (Nuortila-Jokinen, Huuhilo, Nystrom, 2003).

No Brasil, a lavagem da polpa nos estágios do branqueamento tem sido realizada com a utilização de água industrial, água branca da máquina de secagem da polpa, condensados da evaporação ou com os filtrados do próprio branqueamento. Vários outros tipos de recirculação têm sido propostos e avaliados para reduzir os impactos gerados pelo setor (Axegård *et al.*, 1997).

A remoção de parte da matéria orgânica e de outros elementos e compostos químicos dos efluentes permite uma maior flexibilidade em sua reutilização, podendo ser obtida através de tratamento prévio do efluente (Silva, 2009). O sistema de tratamento biológico associado à filtração por membranas possibilita a obtenção de um efluente com melhor qualidade e maior potencial para recirculação sem causar prejuízos ao processo ou à qualidade do produto.

Essa pesquisa objetivou gerar e tratar o filtrado da etapa ácida do branqueamento através de um sistema de tratamento biológico aeróbio seguido de microfiltração, possibilitando a sua utilização na lavagem da polpa do estágio de pré-deslignificação com oxigênio. Essa reutilização permite a recuperação de importante parcela de sódio normalmente perdida junto aos efluentes do branqueamento.

2. Revisão Bibliográfica

Este tópico contém os principais aspectos relacionados aos temas englobados nesta pesquisa: produção de polpa celulósica branqueada, tratamento de efluentes do branqueamento, fechamento de circuito dos filtrados de branqueamento e qualidade da polpa celulósica.

2.1. Produção de polpa celulósica branqueada

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de polpa celulósica de fibra curta, produzida a partir de árvores de eucalipto. De toda a produção de celulose nacional, 85% das polpas é de fibra curta, sendo 97% destas polpas branqueadas (Ibá, 2017).

A produção de polpa celulósica se inicia no descascamento e lavagem das toras de madeira, as quais são picadas em tamanhos homogêneos, denominados cavacos. Os cavacos serão cozidos na etapa de polpação, um processo químico ou mecânico utilizado para individualização das fibras de celulose (Casey, 1980).

A polpação química é utilizada em 95% da produção nacional de polpa celulósica, utilizando-se reagentes químicos e calor para dissolução da lignina e separação das fibras de celulose (Ibá, 2017).

O tipo de polpação química mais utilizado é o processo kraft. Na polpação kraft utiliza-se hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) para realização da polpação química, obtendo-se um menor tempo de cozimento e menor número kappa da polpa. Uma das principais vantagens deste processo é a possibilidade de recuperação dos reagentes químicos, através do sistema de recuperação química. Além de recuperação dos reagentes, este sistema permite que o processo de produção seja autossuficiente em energia e reduz a geração de efluente com alto potencial poluidor ambiental. Após polpação, o licor preto resultante da lavagem é direcionado ao sistema de recuperação química e a polpa é lavada e branqueada (Almeida e Gomide, 2011).

O sistema de recuperação química se inicia com a etapa de evaporação que tem o objetivo de concentrar o licor preto, permitindo a sua queima na caldeira de recuperação. Em um equipamento trocador de calor, o licor preto perde água, tornando-se mais concentrado. A água evaporada pode ser utilizada como vapor ou

ser condensada para utilização em outras etapas do processo. Como durante o processo o evaporado carrega consigo contaminantes, o condensado é contaminado principalmente por cetonas, metanol, ácidos orgânicos, terpenos e gases dissolvidos, havendo ainda, compostos malcheirosos como o sulfeto de hidrogênio e compostos de enxofre total reduzidos. Dessa maneira, o condensado secundário resultante da evaporação da recuperação do licor negro é tratado em torre de destilação para retirada de contaminantes (Blackwell e Hitzroth, 1992).

O condensado pode ser utilizado em diversas partes da planta, sendo seu uso no branqueamento limitado devido ao aumento no consumo de reagentes e uma possível perda de viscosidade da polpa devido aos contaminantes presentes. Sua reutilização é muito importante em sistemas de circuito fechado para redução da geração de efluentes e consumo de água fresca (Viirimaa, 2002).

O processo de branqueamento da polpa marrom é fundamental na produção de diversos tipos de polpa, como aquela destinada à fabricação de papel *tissue* e para impressão e escrita. O branqueamento pode ser compreendido como a continuação da polpação, sendo um processo realizado em diversas etapas com o objetivo de aumentar a alvura e limpeza da polpa celulósica. As polpas branqueadas de mercado apresentam alvura da ordem de 90% ISO (Eiras, 2002).

O objetivo do branqueamento é alcançado com a modificação ou remoção de grupos cromóforos e leucromóforos presentes na polpa, minimizando-se a danificação química e mecânica da fibra, a perda rendimento, o custo, o impacto ambiental e a oxidação dos carboidratos. Como o processo não é totalmente seletivo ocorre também a remoção de extrativos e carboidratos da polpa, devendo este processo ser minimizado para não interferir na qualidade da polpa (Hirashima e Sumimoto, 1994).

No branqueamento, em cada etapa, a polpa entra em contato com os reagentes químicos em doses adequadas, sob condições controladas de temperatura, pressão, pH, consistência e tempo, para alcance da alvura e qualidade de polpa desejada. A polpa é misturada com os reagentes e no reator ocorrem as reações do branqueamento. Posteriormente, a polpa é lavada para eliminação do material já oxidado e encaminhada para a próxima etapa de branqueamento. O tipo e número de estágios dependem de limitação quanto às normas vigentes de proteção ao meio ambiente, finalidade de uso da polpa, processo de cozimento e características da matéria-prima (Mendez e Area, 2009).

Diversos reagentes branqueadores podem ser utilizados em cada etapa, sendo os mais comuns o dióxido de cloro (D), oxigênio (O), peróxido de hidrogênio (P), ozônio (Z) e a extração alcalina (E). No passado, o branqueamento era realizado em apenas uma etapa utilizando-se cloro ou hipoclorito. Com o avanço da tecnologia e das preocupações ambientais, passou-se a realizar o branqueamento através de estágios mais moderados com a utilização de reagentes que eliminassem a utilização do cloro elementar (Jardim e Santos, 2015).

Observa-se uma tendência de utilização do estágio de hidrólise ácida (A) e dioxidação à quente (D_{HT}) para remoção dos ácidos hexenurônicos e minimização dos problemas de reversão de alvura da polpa. O estágio de hidrólise ácida também remove metais e pode ser muito benéfica ambientalmente, principalmente, quando seguida por etapas isentas de clorados ou cloro elementar. No entanto, pode causar efeitos negativos nas propriedades físicas e mecânicas da polpa e resultar em efluentes de difícil tratamento quando não for devidamente controlada (Colodette e Gomes, 2015).

Utiliza-se também uma etapa denominada pré-deslignificação com oxigênio (Pré- O_2) prévia aos estágios de branqueamento. Nesta etapa, ocorre a reação da polpa com o oxigênio, resultando em uma redução significativa de lignina e impacto ambiental advindo do processo. Isto ocorre porque o filtrado desta etapa é utilizado na lavagem da polpa marrom, a qual tem seu filtrado direcionado para a etapa de recuperação química, proporcionando a recuperação da matéria orgânica e insumos (Colodette *et. al*, 2008).

O efluente do branqueamento é uma mistura complexa, constituída de inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da polpa durante os diversos estágios. Os sólidos presentes são basicamente fibras, aditivos, matéria orgânica e inorgânica (Mounteer, 2015).

Os estágios que utilizam compostos clorados, como o dióxido à quente, liberam compostos organoclorados no efluente, mesmo que em proporções menores que o cloro elementar utilizado no passado (Suess e Filho, 2005). A não utilização do dióxido de cloro, caracterizando a hidrólise ácida, resulta em um efluente livre de compostos organoclorados, minimizando ainda mais os impactos (Brito, 2010). O estágio ácido tem sido muito investigado para remoção de ácidos hexenurônicos e metais, ativação de lignina antes da extração e utilização entre dois estágios de pré-deslignificação.

Cerca de 80% de ácidos hexenurônicos podem ser removidos através do estágio de hidrólise ácida. Uma das barreiras ao uso desse estágio é a potencial perda das resistências físico-mecânicas (Colodette *et. al*, 2008).

O estágio de extração alcalina é realizado para compensar uma menor carga de dióxido (ClO_2) aplicada no primeiro estágio de dioxidação, ou mesmo no estágio de hidrólise ácida, e para garantir uma melhor oxidação da lignina residual. A extração alcalina consegue remover lignina oxidada de elevado peso molecular, aumentando a carga de matéria orgânica recalcitrante no efluente, sendo esta de difícil remoção por sistemas de tratamento. Quando não há estágios prévios de dioxidação, o filtrado do estágio da extração alcalina pode ser utilizado na lavagem da deslignificação com oxigênio (Costa *et al.*, 2007).

2.2. Tratamento de efluentes do branqueamento

A planta de branqueamento é responsável pela maior contribuição de carga aos efluentes nas indústrias de polpa celulósica. A quantidade de efluentes do branqueamento representa aproximadamente 80% da quantidade de efluente total do processo, contribuindo com 85% da cor total e 50% da DBO (Amaral *et al.*, 2003).

Os principais parâmetros para quantificar a matéria orgânica em efluentes, seu potencial poluidor, tratabilidade e eficiência do tratamento são: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), cor e AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis), sendo que este último quantifica os compostos organoclorados. 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 (Mounteer, 2015).

Os efluentes gerados no processo podem ser tratados para redução de sua carga com objetivo de serem descartados ou reutilizados no processo. A qualidade dos efluentes para descarte deve atender às legislações pertinentes, enquanto que a qualidade para reutilização dependerá da exigência do processo em que ocorrerá a recirculação.

Os sólidos suspensos do efluente podem ser removidos por simples tratamento físico, como a 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 *et al.*, 2002).

Os processos biológicos utilizados são bastante eficientes para remover matéria orgânica biodegradável (DBO), eficiência de 85 a 95%, mas não possuem a mesma eficiência para remoção da matéria orgânica recalcitrante (DQO), eficiência de 40 a 80% (Mounteer, 2007).

A medida da biotratabilidade 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 recalcitrante. Indústrias de celulose e papel possuem efluente com relação DBO/DQO entre 0,3 e 0,6. 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 serem degradados (Hewitt *et al.*, 2006).

O sistema de tratamento por lodos ativados consiste em um tratamento biológico utilizado em águas residuárias domésticas e industriais com elevada eficiência e baixa requisição de área. O sistema apresenta um maior controle operacional e consumo energético (von Sperling, 1997).

Este sistema de tratamento é constituído por um tanque de aeração, um decantador e um sistema de recirculação de lodo (Figura 1).

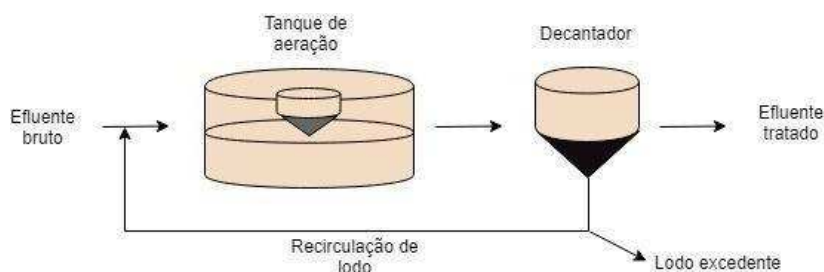


Figura 1. Sistema de tratamento do tipo Lodos ativados.

No tanque de aeração ou reator biológico ocorrem as reações de biodegradação da matéria orgânica, utilizada como substrato pela biomassa presente. No decantador, ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa) possibilitando a clarificação do efluente tratado. Parte dos sólidos decantados retornam para o reator através do sistema de recirculação de lodo, aumentando a concentração de biomassa no sistema e conseqüentemente sua eficiência de tratamento. A recirculação do lodo permite que

a biomassa permaneça por um maior tempo no sistema, ainda que com um baixo tempo de detenção hidráulica, alcançando elevada eficiência de tratamento em um volume de reator reduzido. O lodo excedente, gerado pelo processo de desenvolvimento da biomassa, deve ser retirado do sistema evitando sua sobrecarga e mantendo o equilíbrio. Apesar da elevada remoção de DBO, uma parcela da DQO e da cor permanecem inalteradas após tratamento biológico (von Sperling, 1997).

Outros processos vêm sendo desenvolvidos no sentido de melhorar a qualidade do efluente tratado, como por exemplo, a filtração em membranas. A filtração através de membranas tem o objetivo de reter a biomassa garantindo um efluente tratado de alta qualidade. A separação por membranas é baseada no princípio de fracionamento de uma mistura de compostos através da passagem por uma estrutura de poros de alguns compostos em detrimento de outros, devido a diferenças de temperatura, pressão ou concentração (Silva, 2009).

Nos módulos de membranas tubulares, o fluxo é tangencial (*cross-flow*), havendo escoamento da solução paralelo à superfície da membrana, enquanto o permeado, ou efluente tratado, é transportado transversalmente (Figura 2).

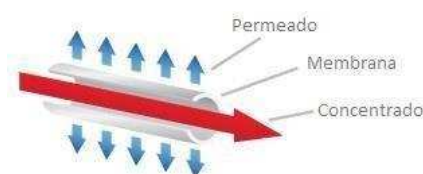


Figura 2. Diagrama do processo de separação através de membranas tubulares.

As membranas podem ter os diâmetros de seus poros de filtração variados, sendo classificadas em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Em geral, os módulos são simples, estáveis e de fácil operação (Dias *et al.*, 2000).

O sistema de biorreator a membranas (MBR) é uma variante do processo de lodos ativados que vem sendo utilizado como uma alternativa avançada para o tratamento de efluentes (Figura 3).

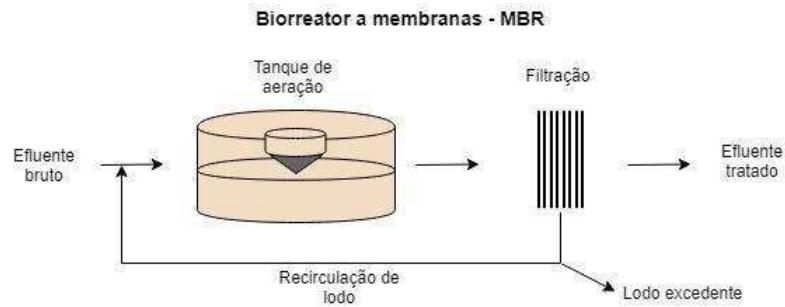


Figura 3. Esquema de biorreator a membranas – MBR

Neste sistema, o decantador secundário é substituído por um processo de separação por membranas, seja microfiltração ou ultrafiltração. O sistema pode ser configurado com as membranas submersas diretamente no próprio reator ou com o módulo de membranas na parte externa recebendo o filtrado retirado do sistema biológico.

A Figura 4 apresenta uma variação do sistema, que consiste na utilização do módulo de membranas como uma etapa de tratamento adicional, não havendo substituição do decantador secundário (Souza, 2008).



Figura 4. Esquema de lodos ativados seguido por membranas.

Após tratamento, os efluentes da produção de polpa celulósica podem alcançar qualidade que propicie sua reutilização no processo. A remoção de parte da matéria orgânica e de outros componentes aumenta a viabilidade de sua reutilização.

2.3. Fechamento de circuito dos filtrados de branqueamento

A recirculação de efluentes no processo são conhecidas como fechamento de circuito. Em um sistema convencional, todo efluente gerado é tratado para descarte no meio ambiente. Com o fechamento de circuito, parte ou todo o efluente é reutilizado, resultando na redução da geração de efluentes e do consumo de água. Além disso, pode proporcionar a recuperação de reagentes de grande valor econômico para o processo. No entanto, o fechamento de circuito na produção de polpa celulósica deve ser minuciosamente pesquisado e testado, visto que é possível haver várias consequências dessa implementação (Blombäck *et al.*, 1999).

Há alguns anos, a tentativa de se realizar o fechamento de circuito de água trouxe situações indesejáveis, como o aumento da matéria orgânica através do branqueamento, aumento do consumo de reagentes, danificação de equipamentos, entre outros problemas (Reeve *et al.*, 2000).

Atualmente, certas alterações no processo, como a pré-deslignificação com oxigênio e a lavagem mais eficiente da polpa tem permitido um fechamento de circuito mais eficiente. Para que a reutilização não altere de maneira negativa o processo, deve-se prever um adequado estudo e planejamento das modificações a serem implementadas. Deve-se atentar principalmente para a alteração da branqueabilidade da polpa e acúmulo de elementos não processáveis no sistema. Os principais efeitos do acúmulo dos ENP's no sistema são o aumento da taxa de decomposição de agentes de branqueamento derivado do oxigênio, a formação de incrustações, o aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações, o acúmulo no sistema de recuperação, o incremento da carga de resíduos (dregs e grits) e os prejuízos à qualidade da polpa (Halinen *et al.*, 1994).

Apesar da existência de compostos indesejáveis nos filtrados de branqueamento, existem elementos almejáveis como o sódio. Esse fato deve ser considerado, já que o processo necessita de reposições periódicas desse elemento no sistema (Costa *et al.*, 2007).

Os filtrados do branqueamento advêm da lavagem das polpas após cada estágio do processo. Em geral, utiliza-se 9 m³ de água para cada tonelada de polpa seca produzida, assim, considerando-se uma sequência de branqueamento com cinco etapas, tem-se uma geração de 45 m³ de filtrado para cada tonelada de polpa. A lavagem da polpa tem sido frequentemente realizada com a utilização de água branca

da máquina de secagem da polpa, condensados provenientes da planta de recuperação química ou filtrados do próprio branqueamento. Além destas recirculações, vários outros efluentes têm sido utilizados para reduzir os impactos gerados pelo setor de polpa celulósica (Axegård *et al.*, 1997).

Os filtrados do próprio branqueamento podem ser utilizados para realização da lavagem em contracorrente, a qual consiste na utilização do filtrado da lavagem de estágios posteriores na lavagem das polpas de estágios anteriores. A lavagem pode ser feita de maneiras variadas, sendo muito utilizado o método chamado *jump-stage* e o método de contracorrente direta (Colodette e Santos, 2015).

Na lavagem em contracorrente do tipo *jump-stage*, os filtrados são utilizados para lavagem de etapas de pH próximos, ou seja, filtrados de etapas alcalinas são utilizados para lavagem de etapas alcalinas e filtrados de etapas ácidas são utilizados para lavagem de etapas ácidas (Figura 5). Isso facilita a operação do sistema, no entanto, como as etapas ácidas e alcalinas são alternadas, exige-se maior correção de pH da polpa para passagem para a próxima etapa (Colodette e Santos, 2015).

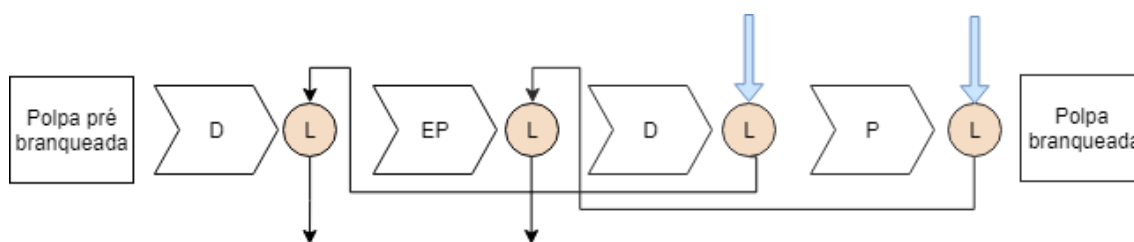


Figura 5. Exemplo de lavagem contracorrente do tipo *jump-stage*.

Contrariamente, na lavagem do tipo contracorrente direta, o filtrado da etapa posterior, lava etapa imediatamente anterior, ou seja, etapas com diferentes características de pH (Figura 6). Apesar de existir um choque de pH, quando bem operado, tem-se o benefício de possibilitar a passagem da polpa para o estágio posterior com o pH mais próximo do desejado. Além de resultar em um efluente de pH próximo da neutralidade (Colodette e Santos, 2015).

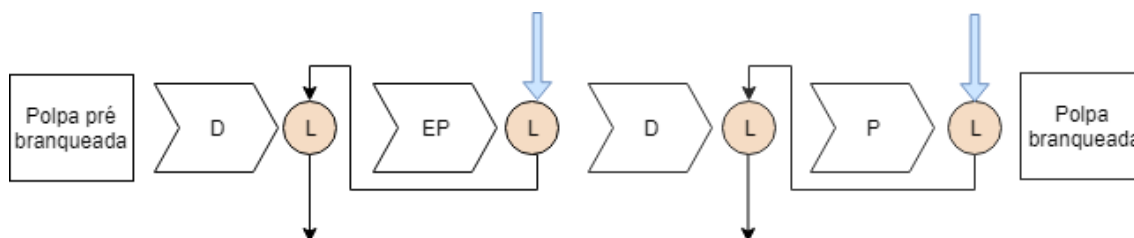


Figura 6. Exemplo de lavagem em contracorrente do tipo direta.

Em muitos casos, para ser reutilizado no sistema, o efluente precisa ser tratado, para que seja alcançada a qualidade requerida pelo processo. O tipo de tratamento será determinado de acordo com as características do efluente e as características desejáveis no processo de destino (Mounteer, 2015).

A reutilização de efluentes pode promover não apenas a redução do consumo de água e redução de geração de efluentes, mas também a recuperação de alguns elementos como o sódio, como é caso da recirculação de filtrado na lavagem da polpa de deslignificação de oxigênio, o que poderia acarretar um grande ganho econômico para a indústria (Costa *et al.*, 2000).

2.4. Qualidade da polpa celulósica

A polpa celulósica pode ser utilizada para produção de papel para diversos fins, como por exemplo, papéis de impressão e escrita, papéis *tissue*, papel decorativo e papel cartão. Para cada tipo de papel, necessitam-se diferentes especificações quanto às suas propriedades. Todas as variações no processo, como matéria-prima, tipo de polpação, sequência de branqueamento, reutilização de efluentes, dentre outras, afetam a qualidade da polpa produzida (Gomes e Alves, 2015).

Para análise de qualidade, a polpa passa por um processo de refino e formação de folha, posteriormente, suas características físicas e mecânicas podem ser analisadas.

A refinação tem como objetivo conceder ao material fibroso uma estrutura adequada quanto às dimensões e à composição fracionária da fibra, para que determinadas características sejam alcançadas na massa, atendendo a uma qualidade desejada. Entre as propriedades exigidas, a refinação proporciona ao material fibroso um determinado grau de hidratação, favorecendo o desenvolvimento das forças de ligação entre e intra fibras (Stamm, 1964).

A avaliação da qualidade do papel é realizada mediante a determinação de parâmetros como suas propriedades físicas (gramatura, espessura e resistência à passagem do ar, Grau *Schoppler Reigler* - °SR), mecânicas (tração, alongamento, Energia absorvida na tração - TEA, módulo de elasticidade específico – MOE, índice de arrebatamento e índice de rasgo) e ópticas (alvura e brancura) (BIERMANN, 1996).

A gramatura representa a quantidade de polpa por área da folha (kg/m^2), a espessura da folha é dada em micrômetros (μm) e a resistência à passagem do ar mede o tempo necessário para 100cm^3 de ar passar por uma área do papel. O °SR mede o grau de refinabilidade da polpa, sendo a quantidade de água drenada em uma quantidade específica de polpa.

As propriedades mecânicas são derivadas das inter-relações entre tensão e deformação. O índice de tração (N.m/g), o alongamento (%), a TEA (J/m^2) e MOE (N.m/kg) são obtidos tracionando-se o corpo de prova até a ruptura. O índice de arrebatamento é determinado através da realização de uma força perpendicular em uma área da folha até o estouro ($\text{Kpa.m}^2/\text{g}$). O índice de rasgo é determinado pela força necessária para se rasgar o corpo de prova dividido pela gramatura da folha ($\text{mN.m}^2/\text{g}$).

A alvura é caracterizada fisicamente pelo valor numérico absoluto de refletância na porção azul do espectro (457nm), enquanto a brancura é baseada na percepção humana, considerando-se vários comprimentos de onda (Theliander, 2009).

3. Material e Métodos

3.1. Material

As amostras de condensado secundário e polpas celulósicas não branqueadas e pré-branqueadas foram obtidas de uma fábrica de polpa celulósica kraft branqueada de eucalipto. As polpas foram lavadas com excesso de água, para que suas características fossem mantidas constantes ao longo do experimento e foram mantidas sob refrigeração.

O condensado secundário foi caracterizado através de análises de pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos suspensos totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO) e cloretos. As polpas foram caracterizadas através de análises de número kappa, alvura, viscosidade e teor de ácidos hexenurônicos (HexA). Os procedimentos analíticos foram realizados seguindo os padrões definidos pela Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) e Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (American Public Health Association, 2012).

3.2. Métodos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV), sendo divididas em duas etapas: i) geração e tratamento do filtrado e ii) recirculação do filtrado tratado na lavagem da polpa pré-branqueada.

O fluxograma apresentado na Figura 7 representa as etapas gerais do projeto.

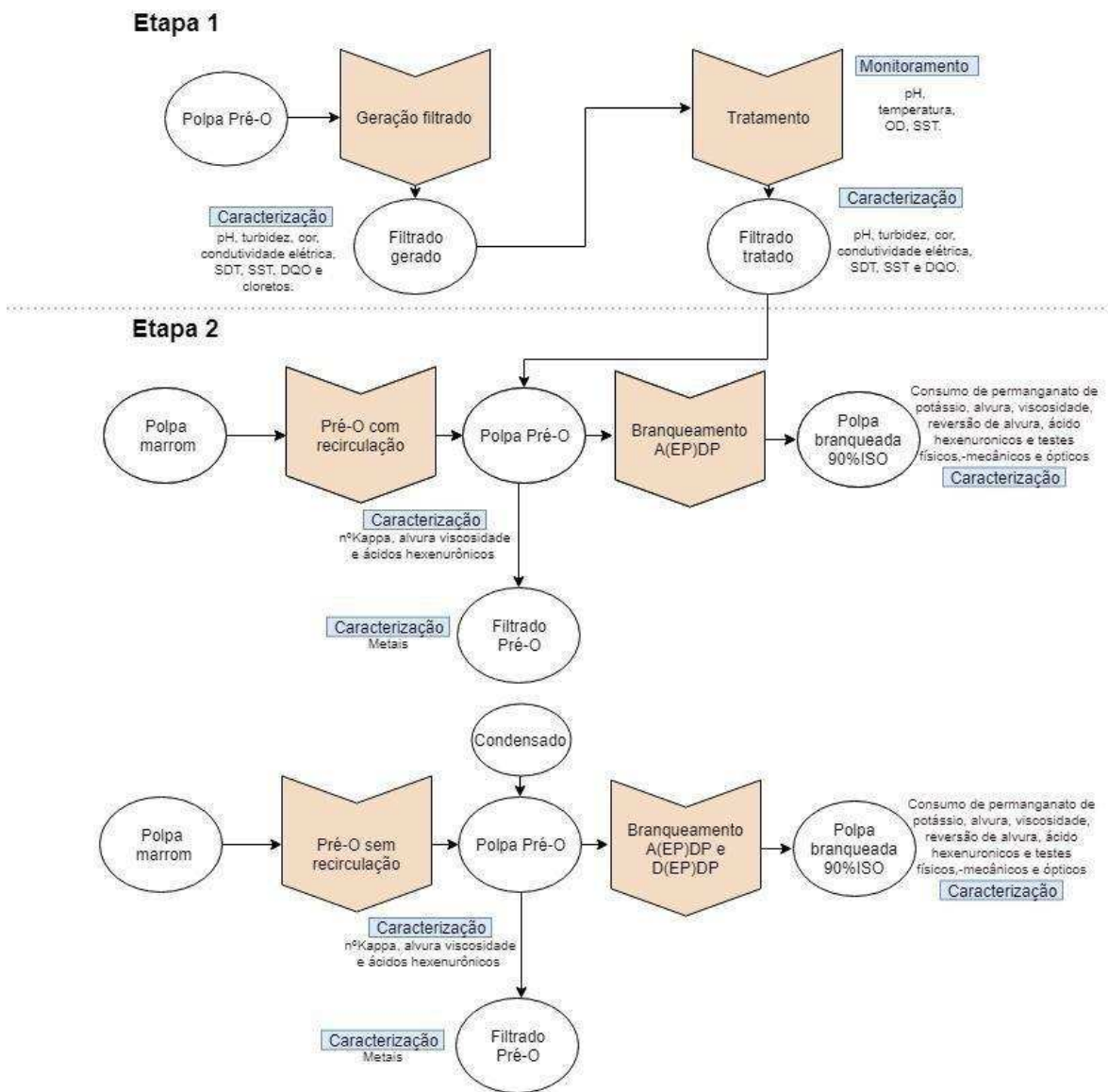


Figura 7. Fluxograma das etapas gerais do projeto.

3.2.1. Geração e tratamento do filtrado

A sequência de branqueamento A(EP)DP com lavagem em contracorrente direta foi proposta para garantir a geração de um filtrado com teor reduzido de cloreto na etapa de hidrólise ácida, visto que nenhuma das etapas utiliza compostos de cloro para realização do branqueamento (Figura 8).

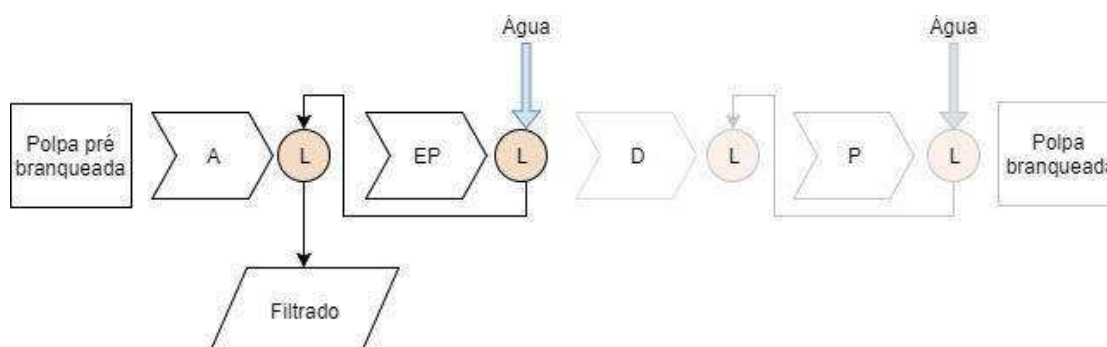


Figura 8. Sequência de branqueamento para geração do filtrado com teor reduzido de cloreto.

Legenda:

A – Hidrólise ácida, EP – Extração com peróxido, D – Dióxido, P – Peróxido de hidrogênio, L – Lavagem

Os estágios hidrólise ácida (A) e extração alcalina (EP) foram realizados nas condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições para geração do filtrado de baixo teor de cloreto.

Estágio do branqueamento	Hidrólise Ácida (A)	Extração alcalina (E)
Consistência (%)	10	10
Temperatura (°C)	90	80
Tempo (minutos)	120	60
NaOH (kg/tas)	-	7,5
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	6,0	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	3
pH final	3,0	11,5

Para realização de cada estágio do branqueamento, uma quantidade de 70g a.s. seca de polpa pré-branqueada foi adicionada a um saco de polietileno. Adicionou-se água, para ajuste de consistência, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, para ajuste

de pH e peróxido de hidrogênio, no caso da etapa de extração. A suspensão foi misturada manualmente e colocada em banho-maria sob tempo e temperatura determinados. Após o término de cada estágio, o licor foi extraído e analisado através de pH e, no caso da extração alcalina, foi realizado o residual de peróxido de hidrogênio, posteriormente, a polpa foi lavada. Na primeira sequência de branqueamento, a lavagem da polpa foi realizada com água em ambos os estágios. Nas sequências seguintes, a lavagem foi feita em contracorrente direta, utilizando-se a proporção igual a 9 m³ de filtrado da extração da sequência anterior para lavagem de cada tonelada de polpa seca do estágio de hidrólise ácida e água para a lavagem da polpa na etapa de extração. Esta sequência de branqueamento foi realizada até estabilização do filtrado da hidrólise ácida, determinada através da DQO. Após estabilização, o filtrado foi caracterizado através de análises de pH, turbidez, cor, condutividade, SST, SSD, DQO e cloretos e foi armazenado sob refrigeração até tratamento.

O filtrado gerado foi tratado em um sistema laboratorial de biorreatores sequenciais em batelada seguido de microfiltração. O sistema foi composto por três reatores de bancada (R1, R2 e R3), em paralelo, com volume útil de 2 L cada, com controle automático de temperatura e aeração, e um módulo de membranas de microfiltração (Figura 9).

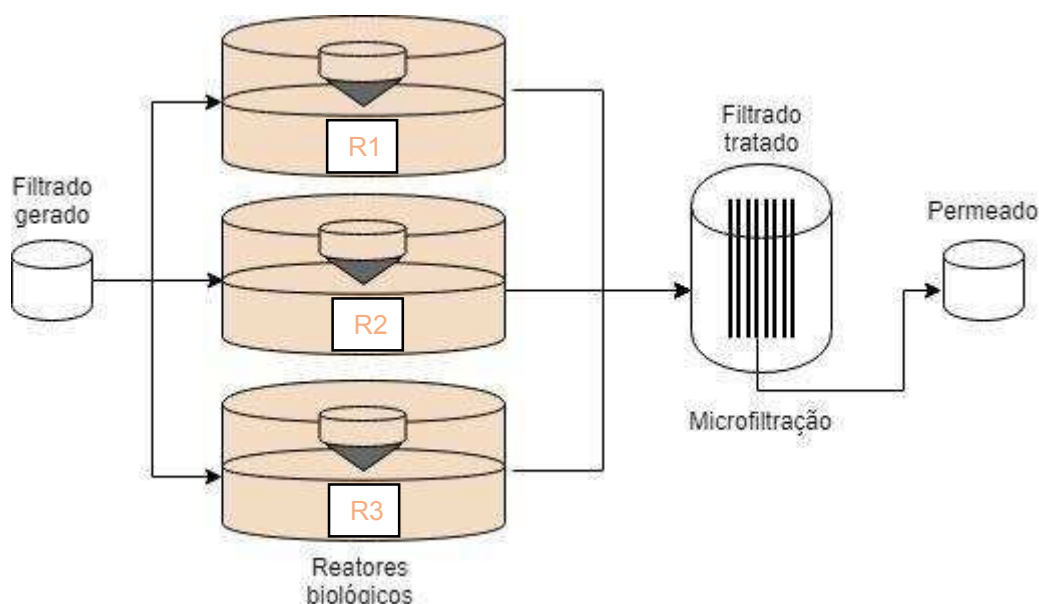


Figura 9. Esquema do sistema de tratamento de biorreatores sequenciais em batelada seguido de microfiltração.

Os três reatores funcionando no sistema de lodos ativados foram montados em paralelo para funcionamento em batelada e foram mantidos sob as mesmas condições (Figura 10).



Figura 10. Biorreatores e sistema de controle automático.

As condições de operação dos reatores estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos reatores biológicos durante o tratamento.

Características	
pH	7,5
Temperatura	30 °C
OD	> 2 mg L ⁻¹
TDH	12 horas
Decantação	30 minutos
DQO:N:P	100:5:1

Para iniciar o sistema, utilizou-se efluente industrial e lodo biológico provenientes de um sistema de tratamento de uma indústria de polpa celulósica até alcance da eficiência de tratamento desejada. Após este período de adaptação, passou-se a

tratar o filtrado gerado pela sequência de branqueamento A(EP)DP. Antes de ser inserido no sistema de tratamento biológico, realizou-se a correção de nitrogênio e fósforo, utilizando-se fosfato monoamônico (MAP) e uréia. A cada batelada, o efluente decantado foi removido do biorreator e mantido sob refrigeração. O monitoramento do sistema foi realizado através de controle de pH, temperatura, SST e oxigênio dissolvido (OD).

Após o tratamento biológico do filtrado foi realizada a microfiltração por membranas. A sucção do filtrado foi realizado utilizando uma bomba de vácuo modelo CVE-8701-F-ESP série 9035-9. As membranas utilizadas foram ocas e submersas, com diâmetro nominal médio de poro de 0,02 μm e área superficial nominal de 0,05 m^2 (Figura 11).



Figura 11. Sistema de microfiltração.

O filtrado tratado foi caracterizado através de análises de pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, SDT, SST e DQO.

3.2.2. Recirculação do filtrado tratado na lavagem da polpa pré-branqueada

O estágio de deslignificação com oxigênio ou pré-branqueamento (Pré-O₂) foi realizado com 220 g a.s. de polpa não branqueada, nas condições apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições do pré-branqueamento.

Condições	Pré-O ₂
Consistência (%)	10
Temperatura (°C)	110
Tempo (minutos)	60
NaOH (kg/tas)	28
O ₂ (kg/tas)	20
H ₂ O ₂ (kg/tas)	5
pH final	11,5

O ajuste de consistência foi realizado com água e utilizou-se uma carga de hidróxido de sódio para ajuste de pH. O peróxido de hidrogênio foi utilizado para aumento do poder alvejante e estabilidade, respectivamente. Ao final da etapa, o pH do licor foi analisado e a polpa foi lavada com 9 m³ para cada tonelada de polpa seca de condensado secundário ou filtrado tratado, resultando em dois diferentes tipos de pré-branqueamento, conforme Figura 12.

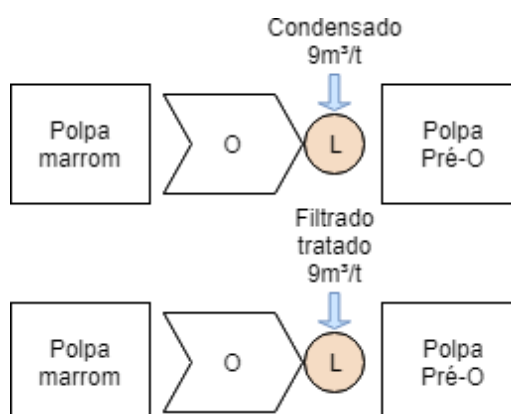


Figura 12. Pré-branqueamento utilizando filtrado tratado e condensado secundário na lavagem da polpa.

Legenda:

O – Deslignificação com oxigênio, L – Lavagem

As polpas pré-branqueadas obtidas foram caracterizadas por meio de número Kappa, alvura e viscosidade. Analisou-se os teores de metais nos filtrados obtidos das diferentes lavagens das polpas.

A polpa pré-branqueada lavada com condensado secundário foi utilizada para realização de duas sequências diferentes de branqueamento, A(EP)DP e D_{HT}(EP)DP (Figura 13).

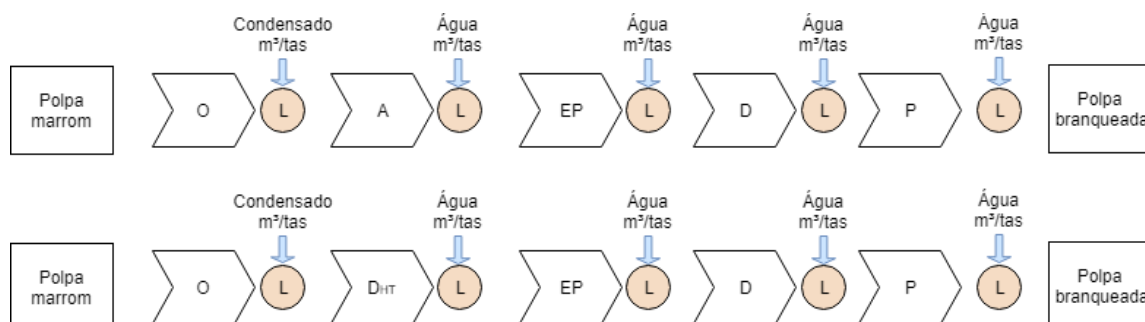


Figura 13. Sequências de branqueamento OA(EP)DP e OD_{HT}(EP)DP utilizando condensado secundário na lavagem da polpa pré-branqueada.

A polpa pré-branqueada lavada com filtrado tratado foi utilizada para realização da sequência de branqueamento A(EP)DP (Figura 14). Neste caso, não realizou-se o teste com a sequência D_{HT}(EP)DP, pois não seria possível retornar um filtrado advindo do estágio D_{HT} devido à alta concentração de cloreto que haveria no filtrado para recirculação, que traria consequências negativas ao processo de recuperação química.

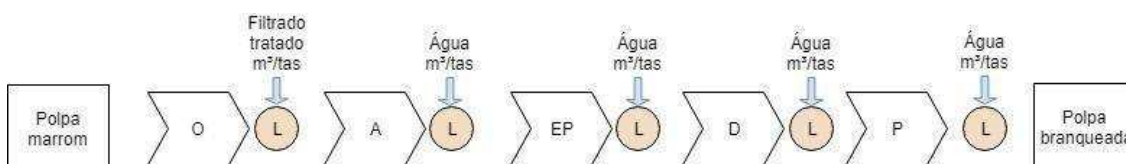


Figura 14. Sequência de branqueamento OA(EP)DP utilizando filtrado tratado na lavagem da polpa pré-branqueada.

Os branqueamentos foram realizados com o objetivo de se obter uma polpa com uma alvura 90% ISO. Dessa maneira, definiram-se as condições dos estágios de branqueamento, sendo alguns parâmetros definidos através de testes de branqueamento com uma pequena quantidade de polpa (5 g a.s.). As condições utilizadas nos branqueamentos estão apresentadas nas Tabelas 4 a 6.

Tabela 4. Condições dos estágios de branqueamento da polpa pré -branqueada lavada com condensado secundário para a sequência D_{HT}(EP)DP.

Condição	Dióxido à quente (D _{HT})	Extração alcalina (EP)	Dióxido de cloro (D)	Peróxido de hidrogênio (P)
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	90	80	80	80
Tempo (min.)	120	60	60	60
NaOH (kg/tas)	-	7,5	-	6,5
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	7,0	-	1,0	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	3,0	-	3,0
ClO ₂ (kg/tas)	6,3	-	0,7	-
pH final	3,0	11,5	4,5	11,0

Tabela 5. Condições dos estágios de branqueamento da polpa pré -branqueada lavada com condensado secundário para a sequência A(EP)DP.

Condição	Hidrólise ácida (A)	Extração alcalina (EP)	Dióxido de cloro (D)	Peróxido de hidrogênio (P)
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	90	80	80	90
Tempo (min.)	120	60	60	60
NaOH (kg/tas)	-	7,5	7,0	6,5
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	10,0	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	3,0	-	3,0
ClO ₂ (kg/tas)	-	-	16,0	-
pH final	3,0	11,5	4,5	11,0

Tabela 6. Condições dos estágios de branqueamento da polpa pré -branqueada lavada com filtrado tratado para a sequência A(EP)DP.

Condição	Hidrólise ácida (A)	Extração alcalina (EP)	Dióxido de cloro (D)	Peróxido de hidrogênio (P)
Consistência (%)	10	10	10	10
Temperatura (°C)	90	80	80	80
Tempo (min.)	120	60	60	60
NaOH (kg/tas)	-	7,5	7,0	6,5
H ₂ SO ₄ (kg/tas)	12,0	-	-	-
H ₂ O ₂ (kg/tas)	-	3,0	-	3,0
ClO ₂ (kg/tas)	-	-	17,0	-
pH final	3,0	11,5	4,5	11,0

Para cada estágio, a polpa foi colocada em sacos de polietileno. Após adição dos reagentes e água, a suspensão foi misturada manualmente e colocada em banho maria sob o tempo e temperatura indicados para cada estágio. Ao final, o pH do licor foi analisado e a polpa foi lavada com 9m³ton⁻¹ de água e colocada novamente em

banho-maria nas condições do estágio seguinte. Cada sequência de branqueamento foi realizada em duplicata.

As polpas branqueadas foram caracterizadas por meio de consumo de permanganato de potássio, alvura, viscosidade, reversão de alvura e HexA e, posteriormente, refinadas. Os graus de refinação foram medidos a partir do grau Schopper-Riegler ($^{\circ}$ SR) e uma curva de refino para cada polpa foi feita. As características físico-mecânicas e ópticas das polpas foram analisadas a partir de metodologias prescritas pela TAPPI. Foram determinados os índices de tração, de arrebitamento, rasgo, resistência a passagem do ar, alongamento, energia absorvida pelo corpo de prova em regime de tração (TEA) e módulo de elasticidade específico (MOE), alvura e brancura.

4. Resultados e discussão

Os resultados e discussão estão apresentados de acordo com os tópicos: Caracterização do material, geração e tratamento do filtrado e recirculação do filtrado na lavagem da polpa pré-branqueada.

4.1. Caracterização do material

A Tabela 7 apresenta a caracterização do condensado secundário.

Tabela 7. Características do condensado secundário.

Característica	Valor
DQO	1442 mg L ⁻¹
pH	8,3
SST	9 mg L ⁻¹
SDT	660 mg L ⁻¹
Turbidez	2,1 uT
Cor	133 uC
Condutividade elétrica	97 μ S cm ⁻¹
Cloretos	10,5 mg L ⁻¹

A quantidade de matéria orgânica existente no condensado secundário permite a sua reutilização em outros locais da fábrica, como por exemplo, na lavagem da polpa

celulósica na etapa de deslignificação de oxigênio (Dufresne *et al.*, 2001). A DQO do condensado secundário analisado foi de 1442 mg L⁻¹.

O condensado secundário poderia também ser tratado para sua utilização em outras partes da fábrica, como lavagem da polpa marrom e caustificação. O tratamento biológico acrescido de membranas, se aplicado ao condensado secundário, apresenta taxas de remoção de 95% de DQO e 100% de compostos de enxofre reduzidos totais (TRS), por exemplo, possibilitando sua utilização como água industrial (Dias *et al.*, 2000).

A Tabela 8 apresenta as características das polpas marrom e pré-branqueada coletadas.

Tabela 8. Características das polpas marrom e pré-branqueada.

Característica	Polpa Marrom	Polpa Pré-branqueada
Alvura (% ISO)	33	56
Número Kappa	15,0	8,3
Viscosidade (dm³ kg⁻¹)	1092	808
HexA (mmol kg⁻¹)	63	58

A lignina é um dos maiores responsáveis pela cor marrom da polpa celulósica, devido à existência de grupos cromóforos em sua composição. O residual de lignina e outros grupos cromóforos na polpa são medidos pelo número kappa e influenciam diretamente a alvura (Colodette *et al.*, 2006).

Valores típicos de número kappa para polpa marrom e pré-branqueada são de 17 e 12 e para a alvura são de 36 e 51% ISO, respectivamente. Assim, os ganhos de alvura e redução do número kappa obtidos normalmente através do pré-branqueamento apresenta valores de 15% e 32% ISO, respectivamente (Colodette *et al.*, 2006). Observou-se que as polpas coletadas e caracterizadas possuem valores típicos de número kappa e alvura. Ressalta-se um valor maior de alvura para a polpa pré-branqueada, opostamente a valores mais baixos de lignina, indicando maior remoção deste componente no pré-branqueamento realizado. O ganho de alvura no pré-branqueamento foi de 23% ISO e a redução de número kappa foi de 45% ISO, valores relativamente altos se comparados aos valores citados em literatura.

A viscosidade da polpa encontrada foi de aproximadamente 1000 dm³ kg⁻¹. O processo do qual foram coletadas as polpas tem fabricação direcionada para papel

tissue, sendo desejável viscosidades mais baixas para manutenção de uma maciez adequada. Dessa maneira, tem-se um cozimento com condições mais severas, afetando o grau de polimerização dos carboidratos, reduzindo a viscosidade da polpa. A queda de viscosidade da polpa marrom para a pré-branqueada foi relativamente baixo (26%). Em geral, tem-se uma queda de 35% conforme citado por McKay *et al.* (2004).

O teor de ácidos hexenurônicos (HexA) é influenciado pela matéria-prima e pelas condições do cozimento e deslignificação. Eles afetam negativamente a estabilidade da alvura e deve ser removido durante o branqueamento (Theliander, 2009; Yang *et al.*, 2003). Os valores encontrados são comuns para polpas de eucalipto. Observa-se que houve baixa redução do teor de hexA após pré-branqueamento, considerando que estes componentes não reagem com oxigênio e por isso não são removidos nesta etapa.

4.2. Geração e tratamento do filtrado

O filtrado a ser reutilizado na lavagem da polpa de pré-branqueamento foi gerado e, posteriormente, tratado em um sistema biológico aeróbio seguido por microfiltração.

Para geração do filtrado, os estágios A e EP foram realizados sequencialmente e a cada ciclo analisou-se os filtrados de lavagem do estágio de hidrólise ácida para verificação da estabilização do processo. A Figura 15 apresenta os valores de DQO encontrados para os primeiros ciclos realizados.

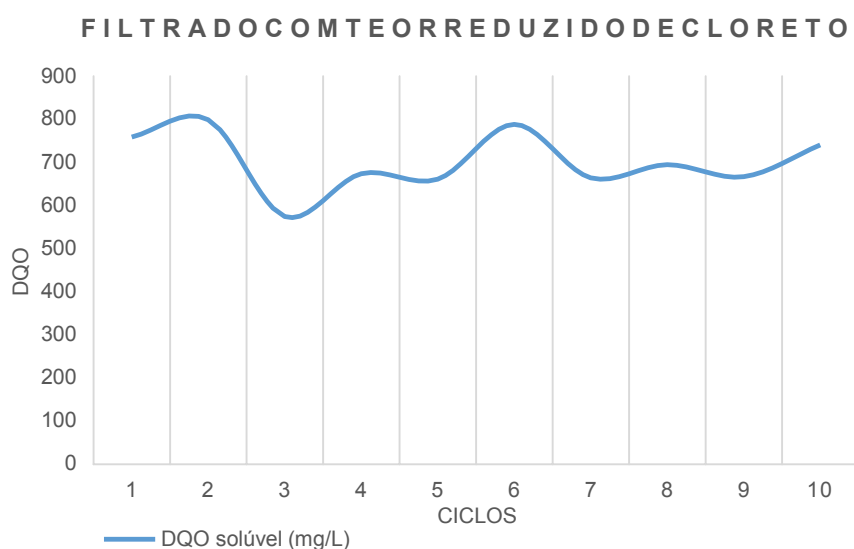


Figura 15. DQO solúvel das primeiras sequências de branqueamento.

Observou-se uma oscilação da DQO entre 500 e 800 mg L⁻¹, havendo uma tendência de estabilização entre estes valores. Dessa maneira, após os ciclos iniciais, o filtrado foi armazenado e analisado.

O filtrado apresentou as características mostradas na Tabela 9.

Tabela 9. Características do filtrado gerado.

Característica	Filtrado gerado
DQO	660 mg L ⁻¹
pH	6,7
SST	98 mg L ⁻¹
SDT	991 mg L ⁻¹
Turbidez	15,5 uT
Cor	562 uC
Condutividade elétrica	1040 μS cm ⁻¹
Cloretos	0,3 mg L ⁻¹

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

O valor de pH do filtrado é próximo da neutralidade, isto porque o filtrado alcalino, advindo do estágio de extração alcalina foi utilizado para lavar a polpa de um estágio ácido. Este valor de pH possibilita o tratamento biológico sem necessidade de correção, reduzindo custos e facilitando o processo operacional.

A DQO, cor e SDT são relacionadas à matéria orgânica removida da polpa através da degradação da lignina e carboidratos. A quantidade de sólidos suspensos totais (SST) e turbidez se referem principalmente à presença de fibras e outros compostos não solúveis (Hubbe *et al.*, 2016).

A condutividade elétrica está relacionada ao arraste de sais inorgânicos e compostos iônicos para o filtrado, estando próxima a 1000 μS cm⁻¹ (Achoka, 2002). A condutividade elétrica encontrada para o filtrado foi de 1040 μS cm⁻¹, estando próxima aos valores citados.

O filtrado contém cloretos cujos teores são proporcionais ao consumo de dióxido de cloro no branqueamento, ou seja, quanto maior a quantidade de ClO₂ utilizada no branqueamento, maior a formação de cloretos (Colodette, 2006). Os teores de cloretos encontrados foram de 0,3 mg L⁻¹, teor baixo já que o filtrado foi gerado através de etapas de branqueamento sem a utilização de dióxido de cloro. O teor de cloretos

encontrado é intrínseco ao processo, podendo ser originário sobretudo da madeira utilizada. O teor de cloretos no filtrado é, consideravelmente, mais baixo que aquele encontrado no condensado, não havendo então implicações quanto ao aumento na taxa de corrosão de equipamentos e tubulações e acúmulos de cinzas na caldeira de recuperação.

Para realização do tratamento do filtrado gerado, o sistema de tratamento biológico permaneceu em fase de adaptação durante 15 dias, utilizando-se efluente de uma fábrica de celulose e papel em sua alimentação. Após a fase de adaptação, o sistema passou a ser alimentado com o filtrado gerado. Monitorou-se o sistema biológico por 10 ciclos de tratamento ou bateladas, garantindo-se uma constância na eficiência de remoção de DQO do processo (Figura 16).

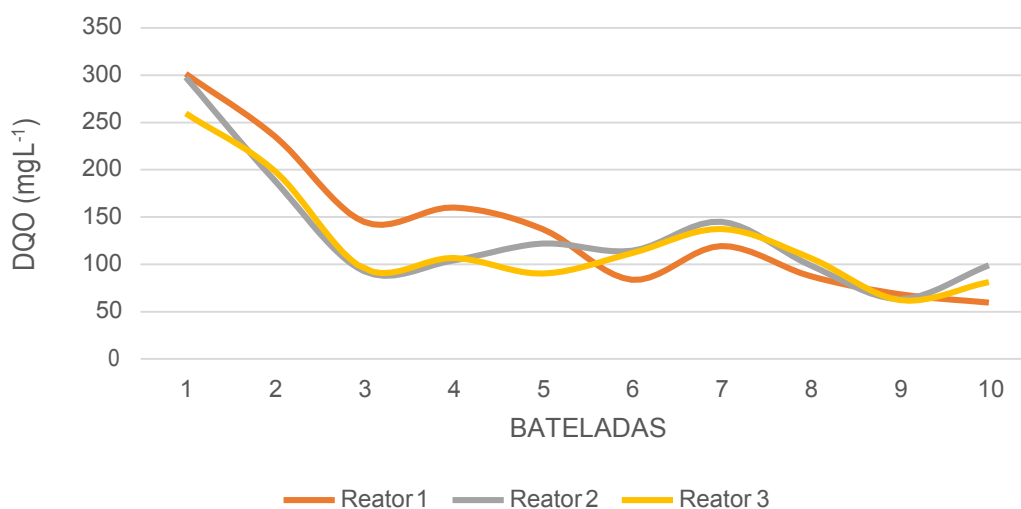


Figura 16. DQO_{solúvel} do filtrado tratado durante os dez primeiros ciclos de tratamento.

O reator biológico de tratamento foi mantido com aproximadamente 1500mg L⁻¹ de sólidos suspensos totais e apresentou uma eficiência média de 87% de remoção de DQO.

Após tratamento através do reator biológico e microfiltração, o efluente tratado apresentou as características apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Características do efluente tratado biologicamente e efluente da microfiltração.

Característica	Efluente biológico	Efluente microfiltração
DQO mg L ⁻¹	72	51
pH	7,4	7,5
SST mg L ⁻¹	70	ND*
SDT mg L ⁻¹	810	780
Turbidez uT	0,3	0,1
Cor uC	562	100
Condutividade elétrica μS cm ⁻¹	1027	1024

*ND – Não detetável

O efluente da microfiltração apresentou concentrações mais baixas de DQO, SST, SDT, turbidez e cor. A condutividade elétrica permaneceu em valores próximos dos filtrados de branqueamento usuais, uma vez que o tipo de membrana utilizada não retém íons. O pH ficou próximo da neutralidade.

A Figura 17 apresenta os gráficos das características do filtrado gerado e filtrado tratado.

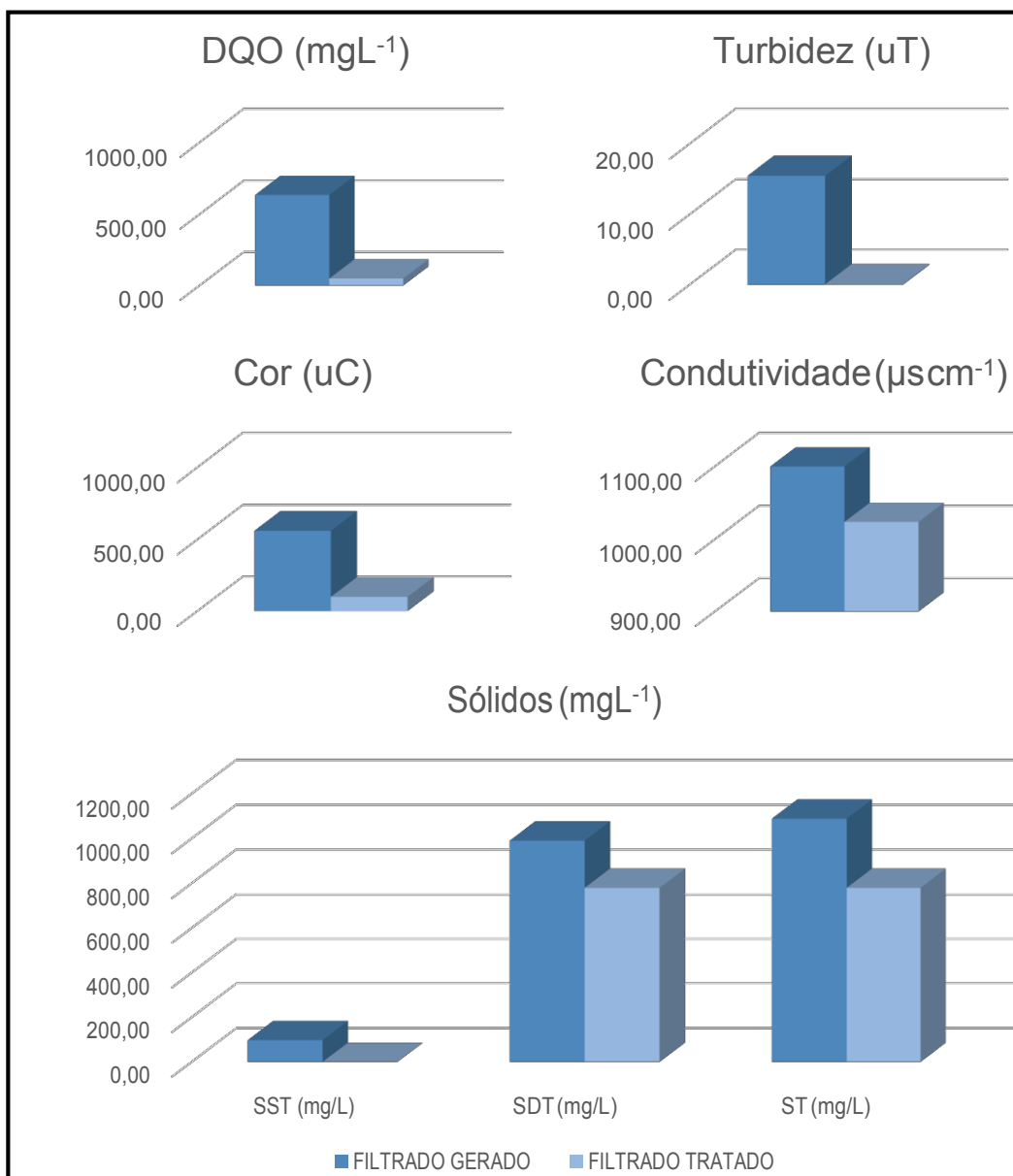


Figura 17. Características do filtrado gerado antes e após tratamento realizado.

O tratamento do conjunto de biorreator seguido por membrana apresentou uma eficiência de remoção de 92% de DQO, 99% de turbidez, 82% de cor, 7% de condutividade, 100% de SST, 21% de SDT e 28% de ST.

Os valores de remoção de DQO, turbidez, cor e sólidos do sistema foram coerentes com as eficiências de remoção deste tipo de sistema. Essa remoção se refere principalmente à matéria orgânica de maior peso molecular e de simples degradação biologicamente. A condutividade elétrica do filtrado tratado permaneceu próxima a inicial, pois conforme citado por SILVA (2009), este tipo de sistema não se propõe a remover os íons que são os principais componentes deste parâmetro.

4.3. Recirculação do filtrado tratado na lavagem da polpa pré-branqueada

O filtrado gerado e tratado pelo sistema de biorreator seguido por membranas foi utilizado para lavagem da polpa de deslignificação com oxigênio. Realizou-se também a lavagem com condensado secundário, atualmente muito utilizado nas indústrias, para que os resultados pudessem ser comparados.

A Tabela 11 apresenta as características da polpa pré-branqueada lavada com condensado secundário e da polpa pré-branqueada lavada com filtrado

Tabela 11. Características das polpas pré-branqueadas das diferentes lavagens.

Característica	Lavagem com Condensado secundário	Lavagem com Filtrado tratado
Alvura ISO (%)	60	60
Viscosidade (dm³/kg)	896	898
Número Kappa	8,1	8,5
HexA(mmol/kg)	63	61

Observou-se que, com as condições de realização da deslignificação com oxigênio, não houve diferenças nas características da polpa pré-branqueada. Os valores de alvura, viscosidade, número kappa e ácidos hexenurônicos foram muito próximos, tanto para a polpa lavada com condensado secundário, quanto para a polpa lavada com filtrado tratado.

A Tabela 12 apresenta os teores de metais nos filtrados do pré-branqueamento utilizando condensado secundário e filtrado tratado.

Tabela 12. Características do filtrado da Pré O₂ utilizando o condensado secundário e filtrado tratado para lavagem.

Metal (mg L⁻¹)	Filtrado da lavagem com Condensado secundário	Filtrado da lavagem com Filtrado tratado
Ca	1,35	1,35
Fe	0,40	0,50
Cu	0,29	0,19
Mn	0,05	0,11
Mg	0,21	3,13
K	1,23	14,70
Na	6,55	181,50

Os metais são introduzidos no processo principalmente através da madeira, água e reagentes (Souza, 2005). Os teores de cálcio, ferro e cobre não se diferenciaram entre os filtrados de pré-branqueamento resultantes das diferentes lavagens. O filtrado obtido através da lavagem com filtrado tratado apresentou 2, 12 e 16 vezes mais manganês, potássio e magnésio, respectivamente, que o filtrado obtido através da lavagem com condensado secundário. O filtrado foi gerado através de uma sequência com o estágio de hidrólise ácida, possibilitando a remoção de metais da polpa, transferindo-os para o filtrado do branqueamento. Considerando que o filtrado do pré-branqueamento é direcionado para o ciclo de recuperação química após lavagem da polpa marrom, o aumento no teor destes metais pode ter efeitos consideráveis no sistema.

Ainda que resulte em efeitos negativos menos significantes que o cloreto, o acúmulo de potássio no ciclo de recuperação química reduz a capacidade e disponibilidade da caldeira podendo aumentar o risco de corrosão (PALEOLOGOU *et al.*, 2001).

Os íons manganês e magnésio são removidos do sistema de recuperação química através da decantação ou filtração dos dregs, juntamente com outros ENPs como alumínio, cobre e ferro. Portanto, durante o processo, deve haver uma eficiente purga destes componentes para que não ocorra o acúmulo. A partir de certos níveis, pode ser necessária a implantação de processos específicos para remoção destes íons do sistema (Costa *et al.*, 2007).

Existem íons considerados elementos de valor econômico, como o sódio. O filtrado obtido através da lavagem da polpa pré-branqueada apresentou aproximadamente 28 vezes mais sódio que aquele obtido através da lavagem com condensado secundário. O filtrado tratado apresenta alto teor deste íon que é acrescentado durante o branqueamento e, normalmente, seria perdido com o filtrado enviado ao tratamento final. No entanto, sua reutilização na lavagem da polpa pré-branqueada, possibilita sua recuperação na etapa de recuperação química, podendo ser utilizado em complemento do *make up* de sódio necessário ao sistema. Com a utilização do filtrado tratado haveria uma recuperação de 1,6 kg de sódio para cada tonelada de polpa celulósica produzida, considerando uma geração de 9 m³ para cada tonelada com uma concentração de 181,50 mg L⁻¹ de sódio.

Atualmente, tem-se observado, em praticamente todas as fábricas, um incremento da perda alcalina que, associado ao aumento do preço do hidróxido de sódio, impacta consideravelmente os custos operacionais. De 1999 para 2001, foi observado um aumento de 55% nos custos de produção de uma planta celulósica brasileira devido ao impacto do incremento de perda alcalina e no custo do hidróxido de sódio (Costa *et al.*, 2007). Dessa maneira, alternativas que resultem em recuperação do elemento sódio no processo têm impacto significativo no custo de produção.

Considerando uma perda alcalina de 8 kg de sódio para cada tonelada de polpa, conforme citado por COSTA *et al.* (2007), através deste processo, seria possível recuperar quase 20% do total de perda alcalina (1,6 kg), geralmente observada neste sistema, sendo a principal justificativa de se recircular o filtrado na lavagem da polpa deslignificada com oxigênio.

Para realização do branqueamento e obtenção de uma alvura 90% foi necessário definir as condições adequadas dos estágios de branqueamento para cada tipo de sequência testada.

A Figura 18 apresenta os consumos de reagentes para cada sequência.

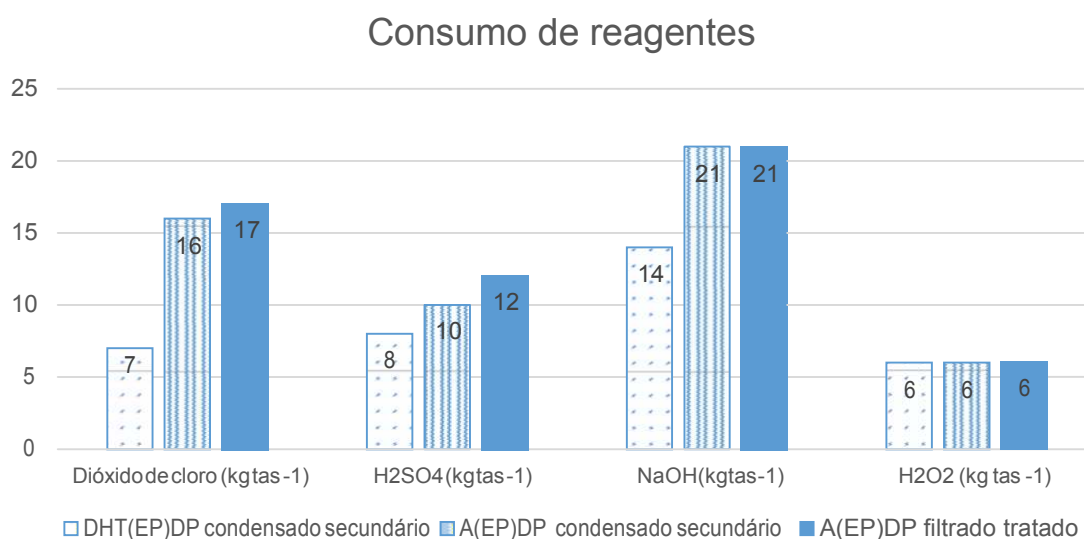


Figura 18. Consumo de reagentes para as diferentes sequências.

A sequência D_{HT}(EP)DP utilizou 7kg ClO₂ tas⁻¹ de polpa, valor próximo da média de muitas indústrias que utilizam valores médios entre 10 e 20 kg ClO₂ tas⁻¹ de polpa.

Em termos de cloro ativo total, que seria o consumo de dióxido de cloro acrescido do consumo de hidróxido de sódio, houve um consumo de 3,14%, muito próximo do valor de 3,32% citado por COLODETTE *et al.* (2006) como valor usual para as indústrias atuais que utilizam esse tipo de processo. Em contrapartida, as sequências A(EP)DP com a lavagem por condensado secundário e filtrado tratado utilizaram 5,46% e 5,72% de ClO₂ ativo total, respectivamente. Estes valores são considerados altos, visto que o custo de produção de polpa celulósica kraft branqueada aumenta consideravelmente com o aumento de reagentes do branqueamento, principalmente do dióxido de cloro que é um composto de alto custo. Além disso, o aumento da utilização de cloro durante o branqueamento, resultaria em maior concentração de compostos orgânicos clorados no efluente final e redução de sua tratabilidade (Colodette e Gomes, 2015).

Para ajuste de pH, a sequência controle D_{HT}(EP)DP apresentou um consumo de 8 kg H₂SO₄ tas⁻¹. A sequência A(EP)DP com condensado secundário utilizou 2 kg H₂SO₄ tas⁻¹ e 7 kg NaOH tas⁻¹ e a sequência com filtrado tratado utilizou 4 kg H₂SO₄ tas⁻¹ e 7 kg NaOH tas⁻¹ a mais do que a sequência controle. Ainda que os custos de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio sejam menores que o custo com dióxido de cloro, esta diferença de consumo impactaria consideravelmente os custos de produção de uma fábrica, principalmente considerando-se fábricas com produção média de 1 milhão de toneladas anuais de polpa celulósica.

A Tabela 13 apresenta as características das polpas branqueadas para as diferentes sequências de branqueamento consideradas.

Tabela 13. Características das polpas branqueadas por diferentes sequências.

Características	Lavagem com condensado secundário		Lavagem com filtrado tratado
	D _{HT} (EP)DP	A(EP)DP	A(EP)DP
Alvura (% ISO)	90	90	90
Viscosidade (dm³/kg)	772	557	550
HexA (mmol/kg)	31,4	3,2	3,9
Reversão de alvura (% ISO)	2,4	1,9	2,0
Permanganato (mL)	2,3	0,4	0,5

A utilização das cargas de reagentes mencionadas foi suficiente para alcançar a alvura desejada de 90% ISO, utilizada por muitas indústrias atualmente.

A viscosidade da polpa reduziu consideravelmente ao se utilizar a sequência de branqueamento com hidrólise ácida. Isto porque a utilização excessiva de dióxido de cloro nestes processos possibilitou a reação com a lignina e também com os carboidratos presentes na polpa. 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 celulosas e hemicelulosas criando estruturas que se fragmentam, sofrendo “peeling”, ou descascamento dos carboidratos (Gargulak, Lebo e 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 da viscosidade da polpa.

Como o estágio de hidrólise ácida remove consideravelmente os ácidos hexenurônicos, além da reação deste com o dióxido de cloro, as polpas produzidas a partir da sequência que considera este estágio, apresentaram menor teor destes compostos, e conseqüentemente houve menor consumo de permanganato de potássio (Yang *et al.*, 2003).

A utilização do estágio de hidrólise ácida por resultar em menor teor de ácidos hexenurônicos residual, gera polpas mais estáveis e menos propensas a reversão de alvura (Eiras, 2005).

Constatou-se que não há diferenças entre as viscosidades das polpas branqueadas utilizando a sequência A(EP)DP. No entanto, entre estas polpas e a polpa branqueada com a sequência D(EP)DP houve diferença. Dessa maneira, foram realizados refinamentos e foram confeccionadas folhas das polpas que apresentaram viscosidades estatisticamente diferentes.

As folhas foram analisadas através de uma caracterização físico-mecânica e óptica e os dados foram utilizados para realização de uma análise estatística através do Modelo de Identidades proposto por Regazzi (1996, 2003) e os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Análise estatística da caracterização física-mecânica e óptica dos papéis confeccionados.

	$Y_{A(EP)DP}$	$Y_{DHT(EP)DP}$	Y_c	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	Condição
°SR	$y = 0,0013x^2 + 0,4595x + 16,228$	$y = 0,0375x^2 - 0,4541x + 21,581$	$y = 0,0255x^2 + 0,0017x + 18,862$	3,914192	19,1643	Aceita Ho
Ind. Tração	$y = -0,0536x^2 + 2,4577x + 9,3397$	$y = 0,0582x^2 + 0,5498x + 12,519$	$y = 0,0033x^2 + 1,4771x + 10,997$	-0,63694		Aceita Ho
Ind. Arreb.	$y = -0,002x^2 + 0,1402x + 0,4357$	$y = -0,0006x^2 + 0,0122x + 3,5954$	$y = -0,0007x^2 + 0,0859x + 1,9603$	2,471303		Aceita Ho
Índ. Rasgo	$y = -0,0112x^2 + 0,5598x + 2,4243$	$y = -0,0063x^2 + 0,4381x + 3,8537$	$y = -0,0088x^2 + 0,5024x + 3,1183$	1,829917		Aceita Ho
Resist. P. Ar	$y = 0,0055x^2 + 0,0124x + 0,4353$	$y = 0,0184x^2 - 0,2017x + 0,6483$	$y = 0,0121x^2 - 0,098x + 0,5523$	12,15466		Aceita Ho
Alongamento	$y = -0,0042x^2 + 0,1877x + 1,0652$	$y = 0,0011x^2 + 0,1135x + 1,3101$	$y = -0,0016x^2 + 0,1505x + 1,1876$	2,681317		Aceita Ho
TEA	$y = -0,11395x^2 + 5,3569x - 4,3442$	$y = 0,0209x^2 + 0,0744x + 7,7995$	$y = 0,0496x^2 + 2,666x + 1,8438$	-0,52066		Aceita Ho
MOE	$y = -0,0089x^2 + 0,3417x + 3,0191$	$y = 0,0025x^2 + 0,056x + 1,8973$	$y = -0,00006x^2 + 0,1059x + 1,7966$	0,353		Aceita Ho
Alvura	$y = 0,0021x^2 - 0,1079x + 90,356$	$y = 0,0013x^2 - 0,0658x + 90,239$	$y = 0,0017x^2 - 0,0859x + 90,297$	-0,64715		Aceita Ho
Brancura	$y = 0,0006x^2 - 0,6595x + 40,292$	$y = 0,0052x^2 - 0,7674x + 43,122$	$y = 0,0026x^2 - 0,7027x + 41,656$	1,070217		Aceita Ho

$Y_{A(EP)DP}$: equação para os papéis branqueados pela sequência A(EP)DP; $Y_{DHT(EP)DP}$: equação para os papéis branqueados pela sequência D_HT(EP)DP; Y_c : equação comum aos dois tratamentos.

°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

Este método verifica se diferentes grupos de dados, representados por modelos de regressão não lineares, podem ser representados por uma única curva, denominada curva comum. Assim, os dados foram ajustados a equações de regressão não linear e foi construída uma curva comum a esses modelos. Posteriormente, verificou-se, através de teste de razão de verossimilhança, se a curva comum era adequada para representar ambos as equações. Dessa maneira, considerou-se como hipótese nula (H_0): $Y_{A(EP)DP} = Y_{DHT(EP)DP} = Y_C$, ou seja, as equações são semelhantes entre si.

A Figura 19 mostra a curva de consumo de energia no refino e o Grau Schoppler Reigler - °SR para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

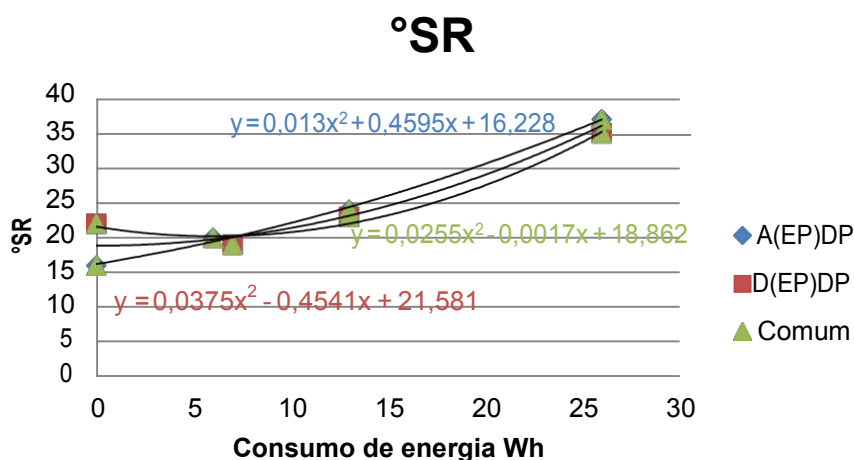


Figura 19. Curvas do consumo energia e Grau Schoppler Reigler - °SR

O aumento do consumo de energia significa maior grau de refino, pois quanto maior o grau de refino mais energia faz-se necessária. Dessa maneira, observa-se que há um aumento do °SR com o aumento do grau de refino para ambas as polpas. Como o °SR é a medida da resistência à drenagem, quanto maior o refino, maior o contato entre e intra-fibras, fechando a rede de fibras, diminuindo a drenabilidade da polpa, ou seja, aumentando sua resistência à drenagem.

A Figura 20 mostra a curva de consumo de energia no refino e a Energia absorvida na tração - TEA para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

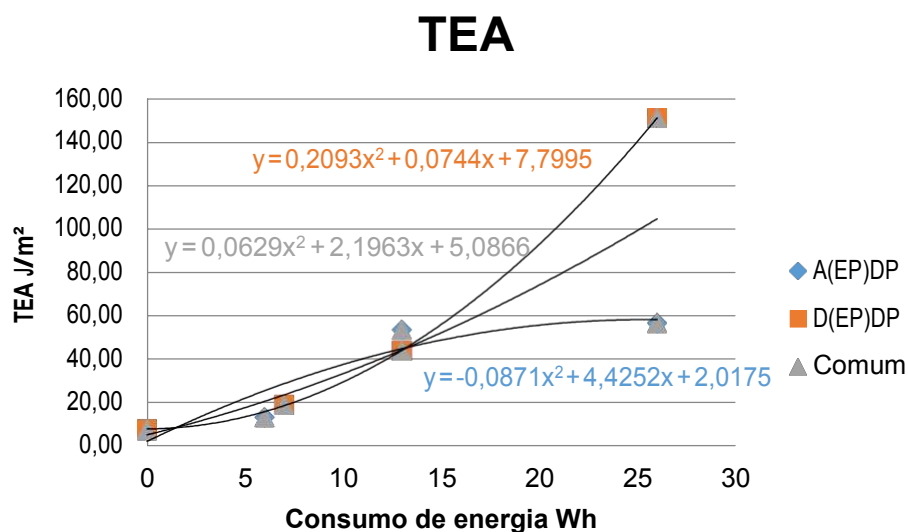


Figura 20. Curvas do consumo de energia e Energia absorvida na tração (TEA).

O aumento no consumo de energia, ou seja, da refinabilidade da polpa resultou em valores maiores de TEA para ambas as polpas. Tem-se que o aumento do refino aumenta a interação entre as fibras, aumentando as propriedades de resistência do papel. No entanto, quando o grau de refino é muito elevado, passa-se a degradar a fibra, reduzindo a resistência da própria fibra e assim, reduzindo as propriedades de resistência, que dependem tanto das ligações e força dessas ligações entre fibras, quanto da resistência da fibra. Por esse motivo, quando o consumo de energia foi próximo de 25 Wh houve uma estabilização da energia absorvida na tração para uma das polpas.

A Figura 21 mostra a curva de consumo de energia no refino e o módulo de elasticidade específico – MOE para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

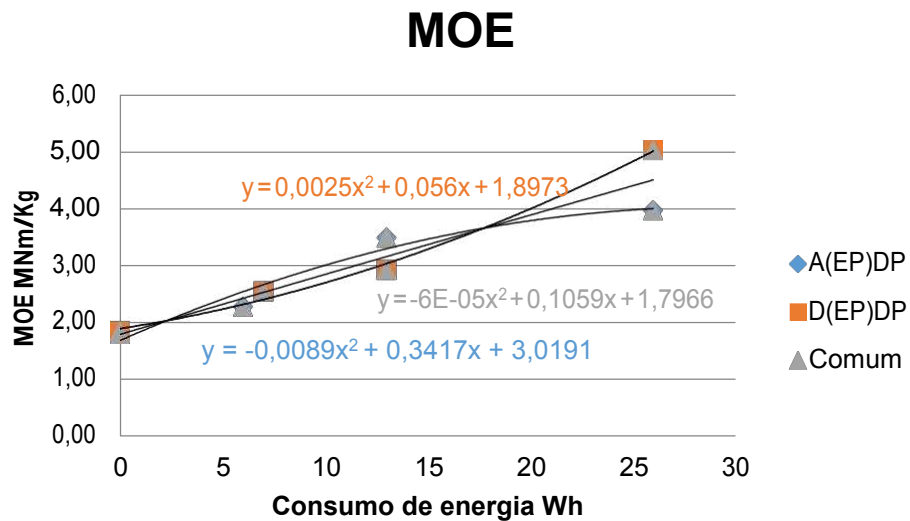


Figura 21. Curvas de consumo de energia e módulo de elasticidade específico - MOE.

Observa-se que com o aumento do consumo de energia, ou seja, do grau de refinabilidade da polpa, houve um aumento do MOE. O aumento da refinabilidade e, conseqüentemente, da interação entra as fibras, faz com que a elasticidade da polpa seja maior, devido a rede de fibras formada.

A Figura 22 mostra a curva de consumo de energia no refino e o índice de tração para as polpas obtidas das diferentes seqüências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

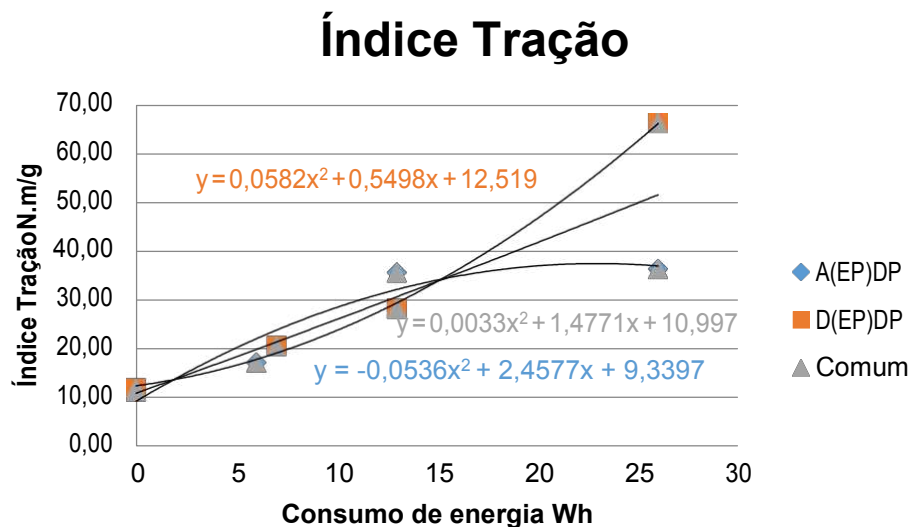


Figura 22. Curvas de consumo de energia e índice de tração.

O índice de tração cresceu proporcionalmente ao grau de refino da polpa, pois a resistência da polpa aumenta com a refinabilidade. Assim como para o TEA, existe um grau de refino máximo a partir do qual a resistência passa a sofrer reduções devido a degradação das fibras, por isso, observa-se a estabilização para o consumo de energia próximo a 25 Wh para uma das polpas.

A Figura 23 mostra a curva de consumo de energia no refino e o índice de arrebetamento para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

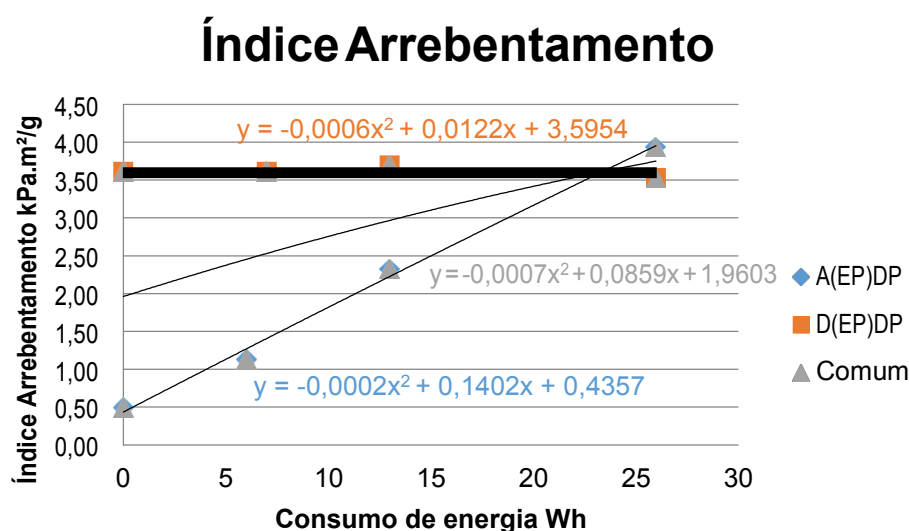


Figura 23. Curvas de consumo de energia e índice e arrebetamento.

Observa-se o aumento do índice de arrebetamento devido ao acréscimo das interações das fibras com o incremento do grau de refino.

A Figura 24 mostra a curva de consumo de energia no refino e o índice de resistência ao rasgo para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

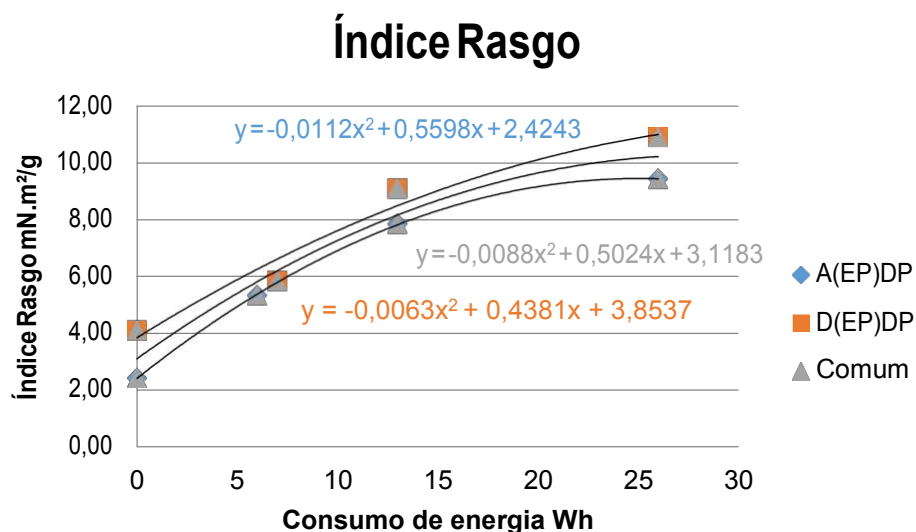


Figura 24. Curvas de consumo de energia e índice de rasgo .

Semelhante ao índice de arrebetamento, percebe-se o aumento do índice de rasgo com o incremento do consumo de energia para realização do refino da polpa e consequente melhoria das propriedades de resistência da mesma.

A Figura 25 mostra a curva de consumo de energia no refino e o índice de resistência à passagem do ar para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

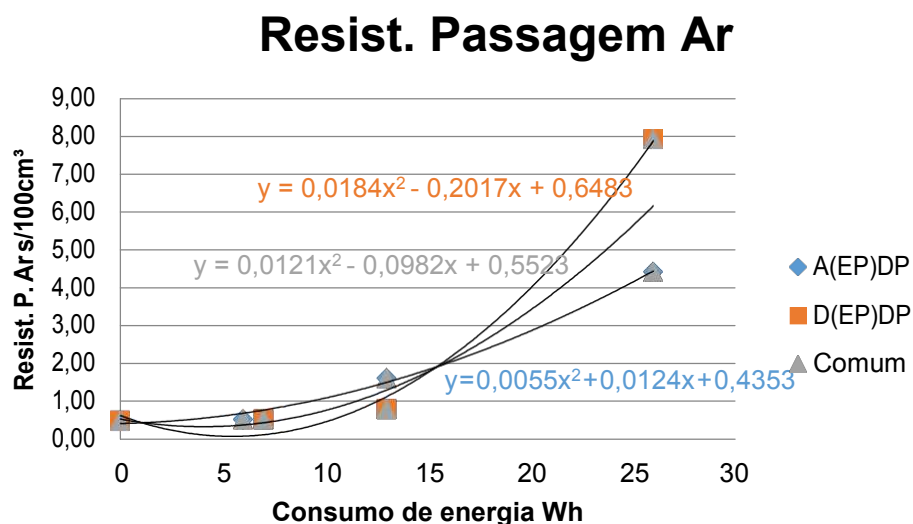


Figura 25. Curvas de consumo de energia e resistência à passagem do ar.

Através do gráfico, pode-se observar o aumento da resistência à passagem do ar com o aumento do grau de refino a polpa. Por aumentar a refinabilidade da polpa e aumentar a interação das fibras, tem-se formação de uma rede de fibras que dificulta a passagem do ar.

A Figura 26 mostra a curva de consumo de energia no refino e o índice de alongamento para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

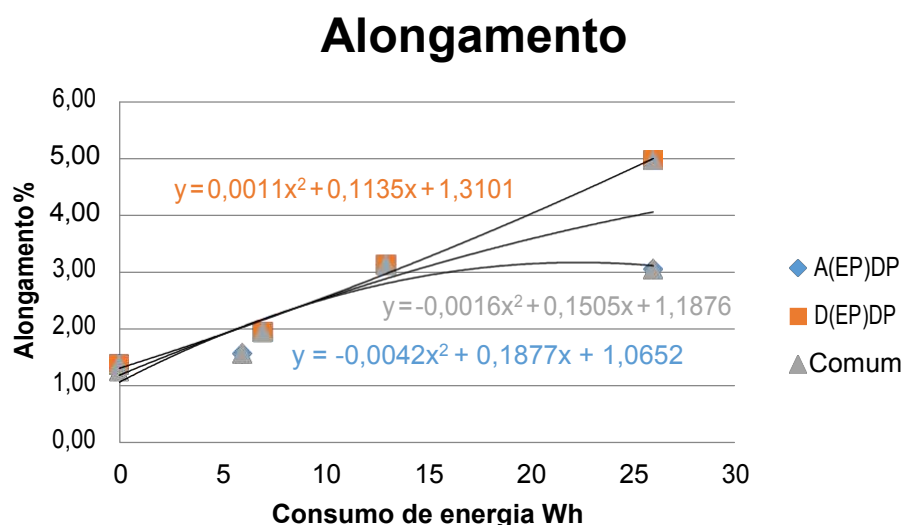


Figura 26. Curvas de consumo de energia e índice de alongamento .

Assim como a elasticidade da polpa, o alongamento também é diretamente relacionado ao grau de refinabilidade da polpa, que é proporcional ao consumo de energia durante o refino.

A Figura 27 mostra a curva de consumo de energia no refino e a alvura para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

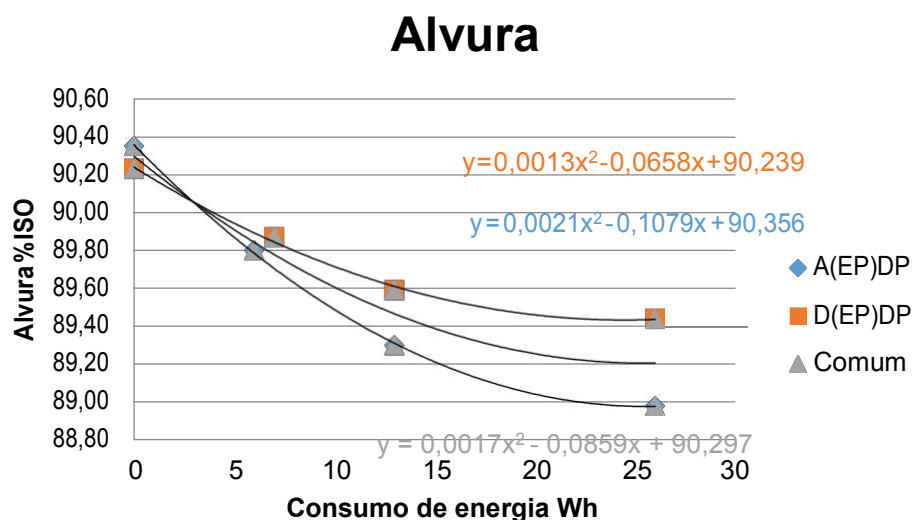


Figura 27. Curvas de consumo de energia e alvura.

A Figura 28 mostra a curva de consumo de energia no refino e a brancura para as polpas obtidas das diferentes sequências. Além disso, pode-se observar no gráfico a curva comum obtida através do Modelo de Identidades.

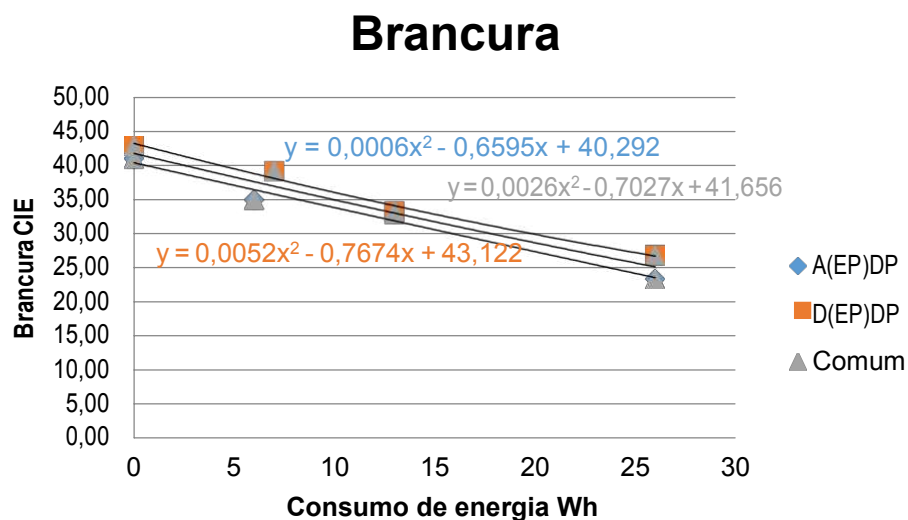


Figura 28. Curvas de consumo de energia e brancura.

Os gráficos do consumo de energia relacionado às propriedades ópticas demonstram redução da alvura e brancura com o aumento do grau de refino da polpa. Isto porque o incremento no grau de refino, resulta na maior interação entre as fibras, reduzindo a quantidade de ar existente. Assim, há maior transmissão da luz e menor luz refletida, ou seja, menor brancura e alvura.

Considerando-se as curvas apresentadas para os vários parâmetros analisados nas polpas através das Figuras 20 a 28 e os dados contidos na Tabela 14, observa-se que a hipótese nula foi aceita, ou seja, a curva comum representa adequadamente ambas as equações de regressão não linear obtidas para representação dos dados das características das polpas.

Dessa maneira, as características da folha branqueada através da sequência D(EP)DP não se diferiram, a 5% de significância, daquelas da folha branqueada através da sequência A(EP)DP pelo Modelo de Identidades, uma vez que as curvas comuns geradas pelo modelo são aplicáveis para ambas as amostras. Portanto, apesar das polpas branqueadas com os diferentes tipos sequência possuírem distintos valores de viscosidade, as características físico-mecânicas e ópticas não foram significativamente alteradas.

5. Conclusões

A utilização de uma sequência de branqueamento que resultasse em um filtrado com baixo teor de cloreto e o tratamento deste filtrado em um sistema biológico associado à filtração por membranas, possibilitou a obtenção de um efluente com melhor qualidade e maior potencial para recirculação sem causar prejuízos ao processo ou à qualidade do produto. O tratamento permitiu uma remoção maior que 90% de DQO.

A utilização do filtrado tratado na lavagem da polpa da pré-deslignificação de oxigênio, em substituição à água industrial, água branca da máquina de secagem da polpa ou condensados da evaporação, atualmente utilizados, possibilitou a recuperação de parte do sódio normalmente perdido no sistema (20% do total de perda alcalina).

Para obtenção da alvura desejada, as cargas de dióxido de cloro e reguladores de pH variaram de acordo com cada sequência e efluente utilizado para lavagem da polpa pré-branqueada. Para a sequência $D_{HT}(EP)DP$ utilizando condensado secundário da evaporação na lavagem da polpa pré-branqueada houve um consumo de $7 \text{ kg ClO}_2 \text{ tas}^{-1}$, $8 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ tas}^{-1}$, $14 \text{ kg NaOH tas}^{-1}$ e $6 \text{ kg H}_2\text{O}_2 \text{ tas}^{-1}$. Para a sequência $A(EP)DP$ utilizando condensado secundário na lavagem demandou-se $16 \text{ kg ClO}_2 \text{ tas}^{-1}$, $10 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ tas}^{-1}$, $21 \text{ kg NaOH tas}^{-1}$ e $6 \text{ kg H}_2\text{O}_2 \text{ tas}^{-1}$. Para a sequência $A(EP)DP$ utilizando filtrado tratado para a lavagem necessitou-se $17 \text{ kg ClO}_2 \text{ tas}^{-1}$, $12 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ tas}^{-1}$, $21 \text{ kg NaOH tas}^{-1}$ e $6 \text{ kg H}_2\text{O}_2 \text{ tas}^{-1}$. As características do papel branqueado através da sequência $D_{HT}(EP)DP$ não se diferiram, a 5% de significância, daquelas do papel branqueado através da sequência $A(EP)DP$ pelo Modelo de Identidades. Portanto, as características físico-mecânicas e ópticas dos papéis obtidos a partir das polpas branqueadas com os diferentes tipos sequências não foram significativamente alteradas.

6. Referências

- Achoka, J. D. The efficiency of oxidation ponds at the Kraft pulp and paper mill at Webuye in Kenya. *Water Research*, 36(5): 1203–1212. 2002.
- Almeida, D. P.; Gomide, J. L. Kraft pulping os Eucalyptus to the optimum techinal and economical level. In INTERNACIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP, 5., 2011, Porto Seguro; Anais... Porto Seguro, BA: 2011.
- Amaral, M. C. S; Andrade, L. H.; Lange L. C.; Borges, C. P. Avaliação da biotratabilidade do efluente de branqueamento de polpa celulósica por processos aeróbios e anaeróbios. *Eng. Sanit. Ambient.* 18(3): 253-262. 2003.
- American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. USA, 2012.
- Andrade, A. A. Redução do Consumo de Água na Etapa de Branqueamento da Celulose Via Reutilização de Efluentes Industriais. Universidade Estadual de Campinas. *Dissertação*. 2006.
- Axegård, P., Folke, J., Carey, J., Gleadow, P., George, P. Minimum-Impact Mills. Issues and Challenges The Environmental Significance of Eliminating Bleaching Effluent. 1997.
- Blackwell, B.; Hitzroth, A. Recycle of bleach plant exxtraction stage efluente to the kraft liquor cycle: a theoretical analysis. In Internacional Chemical Recovery conference. Proceedings... TAPPI: Seattle, 1992.
- Blombäck S., Idner, K. Eriksson, J. E., Warnqvist, B. Trends in Sweden for closed cycle recovery of TCF bleach filtrates in intergrated kraft paper production. *Tappi Journal*. 82(10): 131-135. 1999.
- Brito, D. D. S. Avaliação da branqueabilidade de polpas kraft de eucalipto. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2010.
- CASEY, J. P. Pulp and paper chemical technology. New York: John Wiley & Son, 1980.
- Colodette, J.L;Gomes, F.J.B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa, 2015.
- Colodette, J. L.; Gomes, C. M.; Rabelo, M.S.; Eiras, K.N.N; Gomes, A. F.; Oliveira, K. D. Eucalyptus Kraft pulp bleaching: state-of-the-art and new developments. *Tappi Journal*, Atlanta, p. 18A-18M, 2008.

- Colodette, J. L.; Gomes, C. M.; Rabelo, M. S.; Eiras, K. M. M.; Gomes, A. F.; Oliveira, K. D. Branqueamento de polpa Kraft de eucalipto: nível atual da técnica e novos desenvolvimentos. *O papel*. p. 88-111. 2006.
- Colodette, J. L.; Gomes, V. J. Seção V, Capítulo 2. Estágio ácido para remoção de ácidos hexenurônicos. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado, 2015.
- Costa, M. M.; Colodette, J. L.; Landm, A.; Silva, C. M.; Carvalho, A. M. M. L. Nova Tecnologia de Branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água. *Revista Árvore*. 30(1): 129-139. 2007.
- Costa, M.M.; Fonseca, M. J. O.; Pimenta, D. L.; Colodette, J. L. Branqueamento ECF de baixo investimento para a produção de 1 milhão adt/ano na CENIBRA. In: Congresso iberoamericano de investigacion em celulosa y papel. *Proceedings...* CIADICYP. 2000.
- Dias J. C. t; Silva, C. M.; Linardi, V. R. Estudos preliminares de tratamento de condensados contaminados de fábricas de celulose kraft utilizando-se um biorreator de membranas. *Congresso Internacional de Celulose e Papel*. ABTCP-TAPPI. 2000.
- Dufresne, R; Liard, A; Blum, M. S. Anaerobic Treatment of Condensates: Trial at a Kraft Pulp and Papel Mill. *Water Environmental Research*, 73 (1): 103-109. 2001.
- Eiras, K. M. M. Otimização do estágio de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto com dióxido de cloro em alta temperatura. Universidade Federal de Viçosa. *Dissertação*. 2002.
- Gargulak, J. D; Lebo, S. E; McNally, T. J. Lignin. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (5): 1–26. 2015.
- Gierer, J. Chemistry of delignification - Part 2: Reactions of lignins during bleaching. *Wood Science and Technology*, 20(1): 1–33. 1986.
- GOMES, F. J. B.; ALVES, E. F.; Seção X, Capítulo 4. Propriedades de polpas branqueadas. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado, 2015.
- Halinen E; Lindholm. C. A. Gullichsen, J; Henricson, K. Effect of dissolved organic material from various sources on the efficiency and selectivity of MC ozone bleaching. *Internacional Pulp Conference*. Vancouver. 1994.
- Hewitt, L. M; Parrot, J; McMaster, M. 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*. 2006.

- HIRASHIMA, H.; SUMIMOTO, M. A basic chromophore and leucocromophore & mechanical pulps: possible repetition of photochemical reduction-oxidation-reduction. *Tappi Journal*, 77(1), 146-154, 1994.
- Hubbe, M. A., Metts, J. R., Hermosilla, D., Blanco, M. A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., Elliott, A. Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources*, 11(3) : 7953–8091. 2016.
- IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores). Relatório anual do setor brasileiro de árvores plantadas. 2017.
- IPPC. Best available techniques (BAT) reference document for the production of pulp. Paper and Board (final draft). *European Commission e Institute for Prospective Technological Studies*. 2013.
- Jardim, C. M.; Santos, V. L. S. Seção IV, Capítulo 2. Reações Químicas de branqueamento. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado, 2015.
- Lehtimaa, T; Tarvo, V; Kuitunen, S; Jääskeläinen, A. S; Vuorinen, T. 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. 2010.
- McKay, D. D., Rice, J. E., Vinson, K. D., McFarland, J. R., Hamilton, A. J., Wahl, E. H; Frankenbach, G. M. US 2004/0144511 A1. USA, 2004.
- Méndez, C.M. Área, M. C. Cinética do estagio EP no branqueamento ECF de polpas Kraft. *O Papel*. 70(6): 48-56. 2009.
- MOUNTEER, A. H., COLODETTE, J. L.; SILVA, D. O. Treatment efficiency of eucalyptus bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. *Tappi J.*, 1 (2), 26-32, 2002.
- Mounteer, A.H. Impacto ambiental da operação de branqueamento. In: Colodette e Gomes. *Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado*. 2015.
- Nuortila-Jokinen, J., Huuhilo, T., Nystrom, M. Closing pulp and paper mill water circuits with membrane filtration. *Ann N Y Acad Sci*, 984, 39–52. 2003.
- Paleologou, M; Mahmood, T; Voss, R; Berry, R. Progressive system closure: A Canadian perspective. 7th Brazilian Symposium on the chemistry of lignins and other woods componentes. Belo Horizonte, 2001.

- Pokhrel, D., Viraraghavan, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review. *Science of the Total Environment*, 333(1–3): 37–58. 2004.
- Regazzi, A. J. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. *Revista Ceres* 50(287), 9–26. 2003.
- Reeve, D.W. Silva, C.M Closed cycle systems for manufacture of bleached chemical wood pulp. In: Gullichsen, J. Fogelholm, C.J. *Chemical pulping*. 1ed. cap 22. 441-473. 2000.
- Silva, M. K. Biorreator com membranas: Uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Tese*. 2009.
- Souza, L.C. Recirculação do filtrado alcalino do branqueamento para o estágio de deslignificação com oxigênio de polpa kraft e sua consequência no processo. Universidade Federal de Viçosa. *Dissertação*. 2005.
- Souza, L. Recirculação do filtrado alcalino do branqueamento para o estágio de deslignificação com oxigênio de polpa Kraft e sua consequência no processo. Universidade Federal de Viçosa. *Tese*. 2008.
- Suess, H. U. Filho, C. L. Progressos obtidos no branqueamento para se atingir alta alvura com baixa reversão. *O papel*, 66(2):59-67. 2005.
- Theliander, H. Recovery of cooking chemicals: The treatment and burning of black liquor. *Pulping Chemistry and Technology* (Vol. 2). 2009.
- Viirimaa, M; Dahl, O; Niinimaki, J; Ala-Kaila, K; Peramaki, A. P; Identification of the wash loss compounds affecting the ECF bleaching of softwood pulp. *Appita Journal*, 55(6): 484-488. 2002.
- von Sperling, M. *Lodos Ativados*. Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.
- Yang, R., Lucia, L., Ragauskas, A. J., Jameel, H. Oxygen delignification chemistry and its impact on pulp fibers. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 23(1), 13–29. 2003.