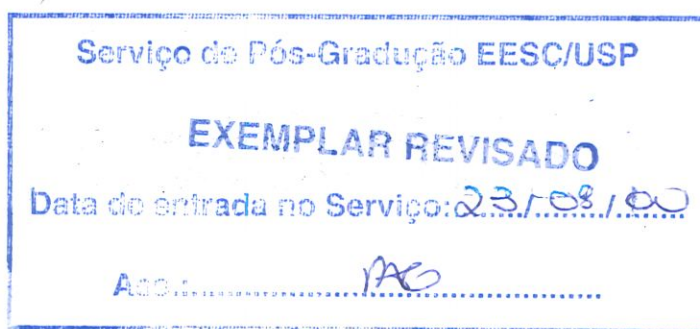


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

AVALIAÇÃO DOS EFLUENTES DE UMA PLANTA DE  
BRANQUEAMENTO DE CELULOSE *KRAFT* PARA  
DIFERENTES NÍVEIS DE SUBSTITUIÇÃO DO CLORO  
PELO DIÓXIDO DE CLORO



Armando Luis Pironel

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016532

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil – Área de Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Associado Eduardo Cleto Pires



São Carlos

1999

Class. TESE-EESC  
Cutt. 4513  
Tombo T 0172/00

3 1100010532

st 1100308

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento  
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

P677a Pironel, Armando Luis  
Avaliação dos efluentes de uma planta de  
branqueamento de celulose Kraft para diferentes níveis  
de substituição do cloro pelo dióxido de cloro /  
Armando Luis Pironel. -- São Carlos, 1999.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de  
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1999.  
Área: Hidráulica e Saneamento.  
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Branqueamento. 2. Celulose. 3. Efluentes.  
4. Organoclorados. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

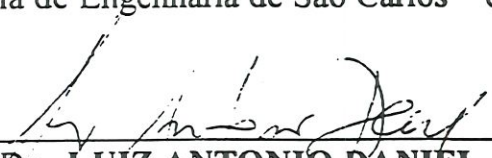
Candidato: Licenciado **ARMANDO LUIS PIRONEL**

Dissertação defendida e aprovada em 16.03.99  
pela Comissão Julgadora:



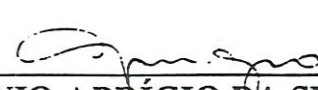
---

Prof. Assoc. **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo)



---

Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL**  
(Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo)



---

Prof. Tit. **ANTONIO APRÍGIO DA SILVA CURVELO**  
(Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo)



---

Prof. Titular **FAZAL HUSSAIN CHAUDHRY**  
Coordenador da Área de Hidráulica e Saneamento



---

**JOSÉ CARLOS A. CINTRA**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

**A Armando e Vitória, por terem começado.  
A Alessandra e Amanda, por terem dado continuidade,  
A Deus, por tudo e por todos.**

## Agradecimentos.

Meus agradecimentos ao Professor Eduardo Cleto Pires pela orientação e inesgotável paciência. Também aos Funcionários e Professores da EESC, em especial Pavi, com os quais muito aprendi.

Meus agradecimentos também à todos os amigos, de trabalho e escola, pelas dicas, críticas e, fundamentalmente, pela amizade. Marcelo Nolasco e José Lorenzetti, em especial.

Meus agradecimentos também à Jari Celulose e aos amigos de lá. Luiz Nascimento e Erton Sanches pelas oportunidades de realização do trabalho, ao pessoal do branqueamento, Jasom, Ederlei, Roberto, Edernilson, Sabá, Nilo, entre tantos. Ao Emerson, pela ajuda direta na coleta de dados e amostras.

Em especial meus agradecimentos ao meu amigo e irmão Márcio por tudo.

À todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho, mencionados ou não aqui, muito obrigado.

## RESUMO

PIRONEL, A.L. (1998). Comparação dos Efluentes de uma Planta de Branqueamento de Celulose *Kraft* para Diferentes Níveis de Substituição do Cloro pelo Dióxido de Cloro. São Carlos, 1991. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

**A redução da carga orgânica e da geração de compostos organoclorados relacionados à substituição de cloro por dióxido de cloro nas sequências de branqueamento da polpa celulósica *kraft* tem sido largamente estudada. O trabalho aqui apresentado demonstra a redução nos valores de Cor Real, DQO, AOX e toxicidade aguda nos filtrados dos estágios da cloração e extração alcalina da indústria Jari Celulose pela substituição gradativa do cloro pelo dióxido de cloro.**

**Palavras-chave: branqueamento; celulose; efluentes; organoclorados.**

## **ABSTRACT**

PIRONEL, A.L. (1998). The Comparison of the Effluents Generated in a Pulp Bleaching Plant for Different Dioxide Substitution Levels. São Carlos, 1991. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

**The organic load and the chlorinated organic compounds generation reduction related to the Chlorine substitution by Chlorine Dioxide, in kraft pulp bleaching sequences, has been largely studied. The work here presents the true color, COD, AOX and acute toxicity reductions in filtrates from the chlorination and alkaline extraction stages, at Jari Celulose S.A., through the gradative Chlorine Dioxide substitution.**

**Keywords: Bleaching; Cellulose; Chlorinated Organic Compounds; AOX; Effluents; Pulp.**

## SUMÁRIO

Item	Conteúdo	Página
	Lista de figuras	i
	Lista de tabelas	ii
	Lista de abreviaturas	iii
1.0	Introdução	01
2.0	Objetivos	06
3.0	Descrição do processo de produção de celulose	07
3.1	Preparo da madeira	09
3.2	Polpação e lavagem	13
3.3	Recuperação química	18
3.3.1	Evaporação	20
3.3.2	Caldeira de recuperação	22
3.3.3	Caustificação e forno de cal	24
3.4	Branqueamento	26
3.4.1	Cloração - C	28
3.4.2	Extração alcalina - E	29
3.4.3	Hipoclorito- H	31
3.4.4	Dióxido de Cloro – D	32
3.4.5	Peróxido de Hidrogênio – P	33
3.4.6	Ozônio – Z	33
3.4.7	Recirculação de filtrados	35
4.0	A química da madeira	36
4.1	A Celulose	37
4.2	As Hemiceluloses	39
4.3	A Lignina	40
5.0	A química da polpação <b>Kraft</b>	44
5.1	As reações da celulose	44
5.2	As reações da lignina	47
6.0	A química do branqueamento	50
6.1	O Cloro e o Dióxido de Cloro	50
6.2	Oxigênio	55
7.0	Os aspectos ambientais do branqueamento da celulose	58
8.0	Alterações no processo de produção de celulose branqueada <b>Kraft</b>	63
8.1	Alterações no processo	63
8.1.1	Polpação	63
8.1.1	Lavagem – pré-branqueamento	65
8.2	Alterações no branqueamento	66



8.2.1	Substituição do Cloro por Dióxido de Cloro	67
8.2.2	Eliminação dos compostos clorados	72
9.0	“The effluent free Mill” – A fábrica sem emissões líquidas	74
10.0	Metodologia	78
10.1	Descrição da fábrica estudada	78
10.1.1	Preparo da madeira	80
10.1.2	Polpação	81
10.1.3	Lavagem	83
10.1.4	Branqueamento	84
10.1.5	Secagem	86
10.1.6	Estação de tratamento de efluentes	86
10.2	Descrição do experimento	87
10.3	Alterações realizadas na fábrica para a realização do estudo	88
10.4	Amostragem	88
10.5	Análises	90
10.6	Dados de processo	92
11.0	Resultados	94
11.1	Tabelas	94
11.2	Gráficos	98
12.0	Comentários	106
13.0	Conclusões	108
14.0	Referências	109

## Lista de Figuras

Item	Descrição	Pg
3.1	Processo de cultivo de árvores para obtenção de madeira para fabricação de celulose	07
3.2	Fluxograma simplificado da produção de celulose	09
3.3	Lavagem de toras após o descascador tipo tambor rotativo na indústria Jari Celulose.	10
3.4	Descascador tipo tambor rotativo	11
3.5	Vista de um moderno descascador tipo tambor	12
3.6	Peneira classificadora de cavacos da Jari Celulose	13
3.7	Esquema simplificado de um digestor do tipo batelada	15
3.8	Sistema de cozimento, descarga e separação de nós.	17
3.9	Exemplo de lavagem da massa marrom em contra-corrente	18
3.10	Aspecto de uma sala de lavagem com filtros lavadores dispostos em série	18
3.11	Fluxograma resumido do sistema de recuperação química de uma indústria de celulose <b>Kraft</b>	19
3.12	Ciclos do sódio, enxofre e cálcio no processo de recuperação química de uma indústria de celulose <b>Kraft</b>	20
3.13	Vista do sistema de evaporação da Jari Celulose	21
3.14	Principais reações que ocorrem na caldeira de recuperação	23
3.15	Esquema simplificado de uma seqüência de branqueamento	27
3.16	Aspecto de filtro lavador do tipo perna barométrica utilizado na Jari Celulose	29
3.16	Esquema de um filtro do tipo perna barométrica	30
4.1	Os álcoois precursores da lignina	40
4.2	Transferência de elétrons no álcool trans-coniferílico e a formação dos radicais fenox.	41
4.3	Ligação $\beta$ -O-4 entre dois monômeros lignínicos	41
4.4	Polimerização da lignina	42
5.1	Locais onde podem ocorrer reações com a lignina	47
5.2	Formação do ácido dicarboxílico pela ação do peróxido de hidrogênio sobre a lignina	49
6.1	Equilíbrio cloro-água para diferentes valores de pH	53
6.2	Formação do carbânion	56
6.3	Formação do peróxido de hidrogênio a partir de unidades fenólicas	56
9.1	Fechamento de circuito sugerido por EDSTROM, 1994	75
9.2	Esquema adotado pela Champion para fechamento do circuito de efluentes na produção de celulose <b>Kraft ECF</b>	77
10.1	Plataforma de celulose navegando nas águas do Rio Jari antes de chegar ao seu destino final	78
10.2	Esquema do filtro lavador (DC e Eo) – pontos de amostragem	88
10.3	Esquema dos tempos médios de retenção no processo para coleta de amostras	89

## Lista de Tabelas

Item	Descrição	Pg
2.1	Sistemas de tratamento implantados em algumas das maiores indústrias de celulose no Brasil (produção maior que 500 adtb/dia)	03
3.1	Seqüência de branqueamento com ozônio para celulose <b>Kraft</b> estudadas	34
4.1	Teor de celulose em espécies de eucaliptos	38
11.1	Valores analíticos obtidos a partir das amostras do estágio D/C	94
11.2	Valores analíticos obtidos a partir das amostras do estágio Eo	95
11.3	Valores de processo do estágio D/C	96
11.4	Valores de processo do estágio Eo	97

## Lista de Abreviaturas

<b>adtb</b>	air dried ton bleached
<b>AOX</b>	Adsorbable Organic Halogen
<b>BFR</b>	Bleach Filtrate Recovery
<b>C</b>	Estágio da Cloração
<b>CLP</b>	Complexo Lignino-polissacarídeo
<b>CLC</b>	Complexo Lignino-carboidrato
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>D</b>	Estágio Dióxido de Cloro
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>EC</b>	Concentração Efetiva
<b>Eo</b>	Extração Alcalina
<b>ECF</b>	Elemental Chlorine Free
<b>H</b>	Estágio Hipoclorito de Sódio
<b>IPT</b>	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
<b>Kow</b>	Coefficiente de Partição Octanol/Água
<b>LC</b>	Concentração Letal
<b>PCB</b>	Bifenilas Policloradas
<b>STD</b>	Celulose Convencional (Branqueada com Cloro)
<b>SRP</b>	Salt Recovery Process
<b>TCDD</b>	Tetraclorodibenzoparadioxina
<b>TCDF</b>	Tetraclorodimetilfurano
<b>TMRH</b>	Tempo Médio de Retenção Hidráulica
<b>TCF</b>	Totally Chlorine Free
<b>VCP</b>	Votorantin Celulose e Papel
<b>STD</b>	Sólidos Totais Dissolvidos
<b>RPM</b>	Rotações Por Minuto

## 1. Introdução.

A atividade industrial tem, com o passar do tempo, gerado numerosas substâncias sintéticas com as mais diversas finalidades. Entretanto, durante a geração destas, muitas outras, consideradas secundárias, são formadas e descartadas para o meio ambiente.

A indústria de polpa celulósica é, historicamente, considerada de grande risco aos ambientes aquáticos em função da enorme variedade de substâncias secundárias geradas durante seus processos produtivos. Como exemplo disto pode-se citar que a indústria de polpa celulósica é o seguimento industrial que mais descarta clorofórmio como resíduo de sua atividade (SPRINGER, 1993). Outro exemplo é o fato da descarga de vários compostos organoclorados, e entre estes as bifenilas policloradas (PCBs) e as dioxinas (TCDD) (SPRINGER, 1993; PRIHA, 1991; SHIMP e OWENS, ; YIN *et al.*, 1994). A indústria de polpa celulósica é, também, em função disto, um dos seguimentos industriais mais alvejados pelas agências de proteção ambiental em todo o mundo (ALBERT, 1997).

Contudo, os efluentes da indústria de polpa celulósica, mesmo apresentando grande variedade de substâncias, após tratamento secundário, raramente apresentam toxicidade aguda, ou de efeito letal, para os organismos usualmente testados (SPRINGER, 1993). Isto se deve ao fato de os sistemas secundários empregados pelas indústrias de polpa celulósica (usualmente lagoas aeradas ou lodos ativados) apresentarem boa eficiência na remoção da toxicidade aguda (PRIHA, 1991; LIMA *et al.*, 1995; AXEGARD *et al.*, 1993). Entretanto, em dois casos tem-se encontrado valores positivos de toxicidade aguda para os efluentes da indústria de polpa celulósica, mesmo após tratamento. O primeiro caso ocorre quando os valores de recirculação são altos propiciando o acúmulo de substâncias tóxicas no sistema, como os metais por exemplo. O segundo caso ocorre quando os sistemas de tratamento são subdimensionados ou apresentam-se como sendo

constituídos apenas por sistemas de decantação primária. Em contrapartida, muito poucos são os casos onde não se constata valores positivos de toxicidade crônica, ou de efeito sub-letal, mesmo para os efluentes tratados por tratamentos secundários (SPRINGER, 1993).

A presença das substâncias organocloradas citadas acima, dentre outras, pode levar os efluentes tratados de uma indústria de polpa celulósica a apresentar valores positivos de mutagenicidade. Este assunto será abordado detalhadamente mais adiante.

Em adição aos problemas ecotoxicológicos e mutagênicos, os efluentes brutos da indústria de polpa celulósica e papel apresentam também elevada concentração de sólidos em suspensão, alta carga orgânica e alta concentração de compostos cromóforos (alta capacidade em absorver luz) que conferem ao efluente elevados índices de cor.

A carga orgânica, expressa em DQO (Demanda Química de oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), é gerada principalmente da produção de papel e do branqueamento da polpa celulósica. A DBO é facilmente removida pelos sistemas biológicos de tratamento empregados como tratamento secundário.

A cor, causada pela presença de compostos lignínicos não é removida com a mesma eficiência pelos sistemas biológicos de tratamento. O emprego de sistemas físico-químicos como a coagulação com sulfato de alumínio/decantação, como tratamento terciário, e da ultra-filtração/osmose reversa tem se demonstrado como sendo de elevado custo apesar da boa eficiência. Outros tem sido desenvolvidos e se demonstram eficientes, como é o caso da eletroflotação, mas ainda não tem sido aplicados em escala industrial (SPRINGER, et al., 1995).

Um outro aspecto importante referente aos problemas ambientais da indústria de polpa celulósica e papel é o volume de água utilizado nos seus processos. Tal consumo varia de fábrica para fábrica indo de 15m<sup>3</sup>/tonelada nas unidades mais modernas até 140m<sup>3</sup>/tonelada de polpa celulósica nas unidades onde o circuito é muito pouco fechado (ALBERT, 1997). Durante a sua história, muitas alterações foram realizadas no fluxo do processo produtivo das indústrias de polpa celulósica permitindo que o volume de efluentes fosse diminuído enormemente. As pressões ambientais e a crise energética na década de setenta foram decisivas para este fato (ALBERT, 1997). Ainda assim, estima-se que até o ano 2000 a indústria de polpa celulósica ainda será a maior consumidora de água dentre os seguimentos industriais (SPRINGER, 1993).

As pressões por parte dos órgãos de controle ambiental e por parte do mercado consumidor levou este seguimento industrial a ser um entre os que mais alterações realizaram em seus processos visando a diminuição dos impactos ambientais relacionados à sua atividade. Assim, por exemplo, em 1991, 99% das indústrias de polpa celulósica e papel nos Estados Unidos haviam implantado sistemas secundários de tratamento de efluentes. Este fato fez com que o impacto fosse visivelmente reduzido naquele país (SPRINGER, 1993).

**Tabela 2.1. Sistemas de tratamento implantados em algumas das maiores indústrias de polpa celulósica no Brasil (produção maior que 500 adtb/dia).**

Indústria	Tratamento 1 <sup>ário</sup>	Tratamento 2 <sup>ário</sup>	Tratamento 3 <sup>ário</sup>
<b>Aracruz</b>	Decantação primária	Lagoa aerada	-
<b>Bahiasul</b>	Decantação primária	Lagoa aerada	-
<b>Celpav</b>	Decantação primária	Lodo ativado	-
<b>Champion</b>	Decantação primária	Lagoa aerada	-
<b>Cenibra</b>	Decantação primária	Lodo ativado	-
<b>Jari</b>	Decantação primária	Lagoa anaeróbica	-
<b>Susano</b>	Decantação primária	Lagoa aerada	-
<b>Riocell</b>	Decantação primária	Lodo ativado	Coag./Floculação
<b>Ripasa</b>	Decantação primária	Lagoa aerada	-
<b>VCP</b>	Decantação primária	Lagoa aerada	-

Fonte: Bracelpa - Associação Brasileira dos Fabricantes de Polpa celulósica e Papel.

Outro fator decisivo para as profundas alterações ocorridas no processo produtivo de polpa celulósica é o mercado consumidor que cada vez mais exige produtos que não tragam riscos ao meio ambiente durante as etapas de obtenção dos mesmos. Um exemplo disto é o que tem ocorrido com os consumidores nos países de origem germânica (Alemanha e Áustria principalmente) que tem preferido consumir papéis de baixa alvura, ou até não branqueados, mas produzidos sem produtos clorados à consumir papéis de altos valores de alvura mas que utilizam produtos clorados em sua seqüência de branqueamento (ALBERT, 1998).

No Brasil, todas as indústrias de grande porte de polpa celulósica contam com sistemas secundários de tratamento de efluentes e em certos casos com sistemas terciários como mostra a tabela 2.1. Com poucas exceções, até o final de 1996, produziam polpa celulósica padrão com cloro elementar em suas seqüências de branqueamento. Estima-se que as dez maiores empresas brasileiras estejam produzindo polpa celulósica ECF (Elemental Chlorine Free) até o ano 2000 (QUAGLIA, 1998).

Qual a melhor alternativa? A modificação no processo produtivo ou a aplicação de sistemas de tratamento mais eficientes? Esta foi, por muito tempo, a grande questão referente à redução dos impactos ambientais por parte das indústrias de polpa celulósica e papel. No fim da década de 70, por exemplo, a aplicação de sistemas de tratamento de efluentes foi o suficiente para que as indústrias de polpa celulósica e papel americanas atendessem à legislação federal dos Estados Unidos. As indústrias que optaram pela implementação de seus sistemas de tratamento gastaram em excesso, em conjunto, US\$ 500 milhões/ano (em operação e implementação) por entenderem que as tecnologias para alterações no processo existentes eram ainda experimentais (SPRINGER, 1993).

Atualmente, para atender aos requerimentos legais daquele país (Cluster Rule - Lei Ambiental para as indústrias de polpa celulósica e papel nos EUA) será



necessário a realização de alterações tanto no processo produtivo como nos sistemas de tratamento (SPRINGER, 1993).

As alterações no processo produtivo de polpa celulósica se estendem desde o preparo da madeira até a produção de papel passando pela polpação, depuração e branqueamento da polpa celulósica e envolvem desde alternativas para recirculação da água utilizada no processo até a substituição dos produtos utilizados no branqueamento da polpa celulósica visando a geração de substâncias secundárias de menor risco ao meio ambiente.

Mais adiante, serão apresentados de forma resumida as várias operações e processos envolvidos na produção de polpa celulósica branqueada pelo processo de polpação química denominado **kraft** e que é o mais utilizado.

## 2. Objetivos.

O trabalho que se segue tem por objetivo avaliar a redução da carga orgânica, dos valores de cor, da concentração de compostos organoclorados e dos valores de toxicidade aguda nos efluentes gerados na planta de branqueamento de uma indústria de polpa celulósica **kraft** branqueada de grande porte (produção maior que 750ton/dia), pela gradativa substituição do cloro por dióxido de cloro em sua seqüência de branqueamento.

### 3. Descrição do Processo de Produção de Polpa Celulósica.

A produção de polpa celulósica tem seu início muito longe da indústria. As operações florestais constituem o primeiro passo para a obtenção da polpa celulósica, lentamente elaborada pela natureza. Tudo começa pela seleção das espécies mais adequadas, passa pela produção de mudas, pelo melhoramento genético das espécies escolhidas, pelas operações de preparo do solo e plantio, pela manutenção das culturas até chegar a hora do corte que pode ocorrer até 90 anos após o plantio para algumas espécies em regiões de clima muito frio. A figura 3.1 ilustra de forma resumida o processo de cultivo de árvores para obtenção de madeira para fabricação de polpa celulósica.

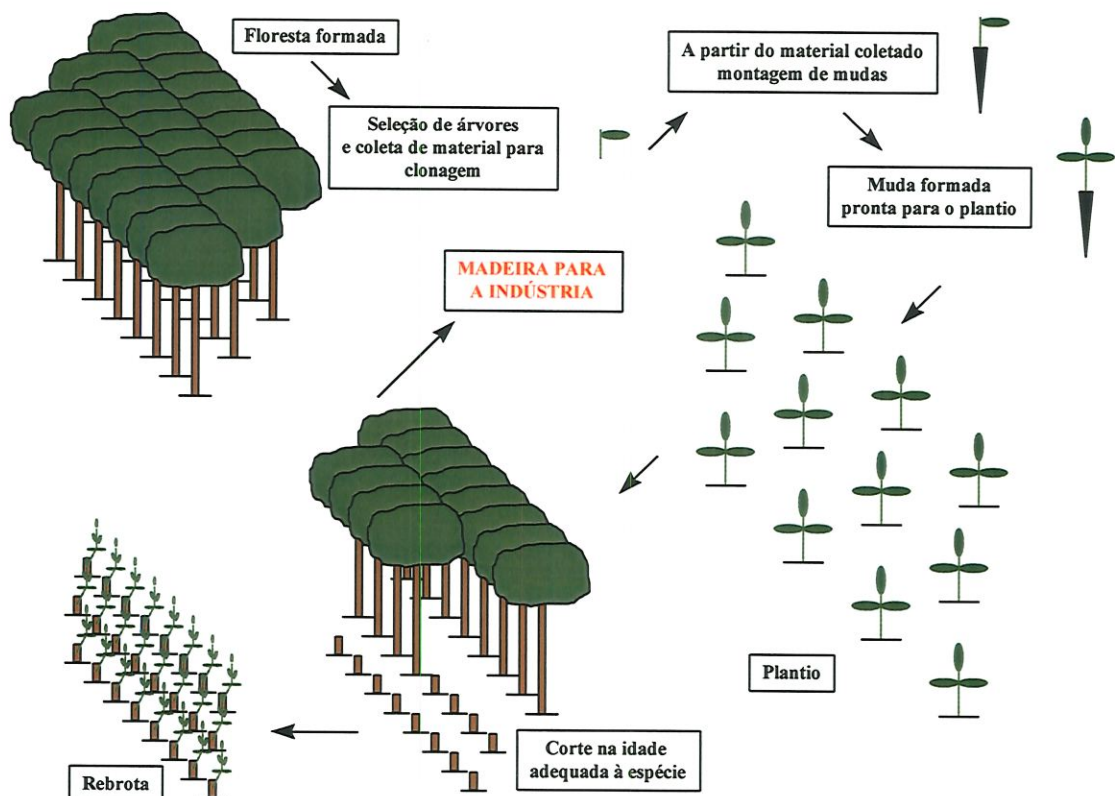


Figura 3.1. Processo de cultivo de árvores para obtenção de madeira para fabricação de polpa celulósica.

Várias são as espécies de madeira empregadas na produção de polpa celulósica. Pode-se, contudo, classificá-las em dois grandes grupos: i) Madeira **hard wood** ou de fibras curtas; ii) Madeira **soft wood** ou de fibras longas (D'ALMEIDA, 1988).

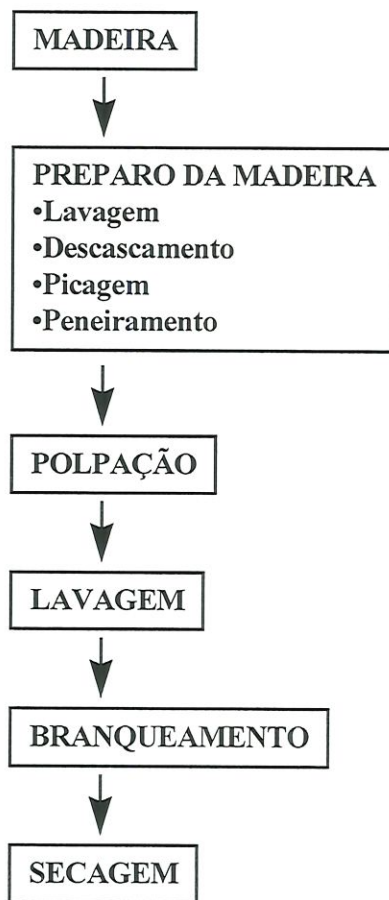
As madeiras de fibras curtas são representadas pelas folhosas enquanto que as de fibras longas pelas coníferas. Dentre as espécies de madeira de fibras longas mais utilizadas no Brasil pode-se destacar as espécies do gênero *Pinus* como *P. Caribaea hondurensis*, *P. oocarpa*, etc. e do gênero Araucária como a *A. angustifolia*, única espécie nativa, do Brasil, de conífera aplicada na produção de polpa celulósica em larga escala. As principais espécies de madeira de fibras curtas utilizadas no Brasil são as representadas pelas espécies do gênero *Eucaliptus* como *E. saligna*, *E. grandis*, *E. paniculata*, *E. urophylla*, *E. tereticornis*, etc. (D'ALMEIDA, 1988).

A escolha da espécie mais adequada para a produção de polpa celulósica depende de vários fatores como o clima e o solo da região onde se desenvolverão as florestas, a área de plantio disponível, o tipo de produto desejado, o tipo de processo a ser adotado para produção, o rendimento desejado (rendimento = % de fibras de polpa celulósica extraída da madeira em relação ao total presente na mesma), etc..

As espécies do gênero *Eucaliptus* são as mais utilizadas no Brasil. Estas apresentam idade de corte em torno de 6 anos e possibilitam até três cortes. No sul do país o Pinho-do-paraná, *A. angustifolia*, é também muito utilizado.

A pesar de a polpa celulósica ser produzida pela natureza a sua extração dos demais compostos da madeira é necessária para que a mesma possa ser utilizada para os fins a que se destina. O processo de extração da polpa celulósica envolve as seguintes operações e processos como mostra a figura 3.2:

- Preparo da madeira,
- Polpação,
- Lavagem
- Branqueamento
- Secagem.



**Figura 3.2. Diagrama simplificado da produção de polpa celulósica branqueada.**

### **3.1.Preparo da madeira**

O preparo da madeira se dá em uma série de operações cuja finalidade é o de facilitar os processos posteriores envolvidos na obtenção da polpa celulósica, principalmente o cozimento ou polpação.

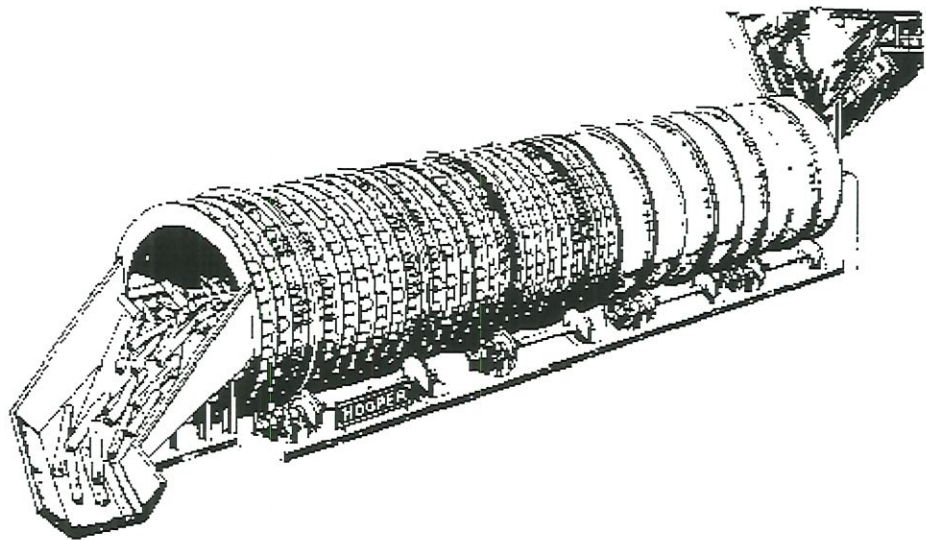
A madeira, reduzida à toras de 4 a 6 metros de comprimento, a ser processada é descarregada em esteiras, onde será lavada com o objetivo de se remover resíduos adquiridos durante o seu transporte (areia, terra, folhas, etc.). Tal operação se repete após o descascamento, como mostra a figura 3.3. Neste ponto, ocorre a primeira introdução de água no processo. Os efluentes deste processo são, usualmente, enviados à uma caixa de decantação onde os resíduos são removidos mecanicamente. A água é reutilizada na lavagem de outras toras (CASEY et al., 1980).



**Figura 3.3. Lavagem de toras após o descascador tipo tambor rotativo na indústria Jari Celulose.**

As toras lavadas são enviadas ao descascador. O objetivo do descascador é remover a casca da madeira que possui quantidades relativamente baixas de fibras celulósicas e excessiva de resinas o que demanda grandes quantidades de agentes químicos para sua polpação e branqueamento (CASEY, 1985; D'ALMEIDA, 1988). Os descascadores podem ser classificados em vários tipos, mas o mais utilizado é o do tipo tambor rotativo (SPRINGER, 1993). Este, trata-se um tambor giratório de diâmetro em torno de 4 metros e comprimento em torno de 17 metros como mostra a figura 3.4 (D'ALMEIDA, 1988; CASEY et al., 1980).

Uma vez no tambor as toras de madeira entram em atrito umas com as outras e com as paredes do mesmo sendo a casca removida por abrasão (D'ALMEIDA, 1988). As cascas são expelidas continuamente pelas fendas localizadas nas paredes do tambor e a madeira é descarregada, também de forma contínua pela outra extremidade do mesmo (CASEY, 1985). O descascamento úmido é uma variante do descascador tipo tambor rotativo, porém com a aplicação de água para facilitar a operação. Este gera efluentes que são tratados em sistemas de decantação que retornam a água para o processo (SPRINGER, 1993).



**Figura 3.4. Descascador tipo tambor rotativo.**

Usualmente, a casca é moída e queimada em caldeiras de força para a geração de energia. Em outros casos, retorna para a floresta como material de recomposição nutricional do solo. Esta prática é mais adequada, do ponto de vista econômico quando a operação de descascamento é realizada no campo, na hora do corte.



### **3.5. Vista de um moderno descascador tipo tambor.**

As toras descascadas são então enviadas ao picador. O objetivo da operação de picagem é o de reduzir a madeira à dimensões que facilitem a penetração do licor de cozimento durante o processo da polpação (CASEY., 1985). Assim, tal operação é de grande importância para o processo de produção de polpa celulósica. O picador mais utilizado é o do tipo disco rotativo. Este é constituído por uma série de facas instaladas num disco rotativo. As toras são lançadas ao disco que gira em alta velocidade reduzindo as mesmas a unidades denominadas cavacos que tem seu tamanho em torno de 15 mm (CASEY, 1985).

A uniformidade do tamanho dos cavacos é de fundamental importância para o bom andamento do processo de polpação. Tal uniformidade irá permitir também maior uniformidade do cozimento e em consequência dos efluentes das etapas subsequentes, como veremos mais adiante. Assim, os cavacos passam por uma peneira selecionadora cujo objetivo é o de separar aqueles cavacos cujas dimensões extrapolam os padrões estabelecidos para o processo em questão. A figura 3.6 mostra a operação de seleção de cavacos por meio de peneira vibratória.



Os cavacos com dimensões acima das estabelecidas usualmente são enviados à um repicador para novamente passar pelo sistema de peneiras classificadoras. Aqueles com dimensões inferiores são, usualmente, queimados em conjunto com a casca. Os cavacos dentro das dimensões desejáveis são estocados em pilhas (CASEY, 1985).



**Figura 3.6. Peneira classificadora de cavacos da Jari Celulose.**

Tanto a operação de picagem como a de peneiragem não geram efluentes líquidos.

### **3.2. Polpação e Lavagem.**

A polpação é o primeiro processo de produção de polpa celulósica e o que determinará a qualidade do efluente gerado nas atividades subseqüentes. A polpação é o processo de separação das fibras celulósicas dos demais constituintes da madeira (CASEY, 1985).

A polpação pode ser levada por meios mecânicos, químicos ou pela associação de ambos. A polpação química tem o objetivo de atacar as ligações entre a lignina e a polpa celulósica causando o menor grau possível de solubilização da celulose e hemicelulose durante tal processo o que acarretaria menor rendimento do processo (CASEY, 1985).

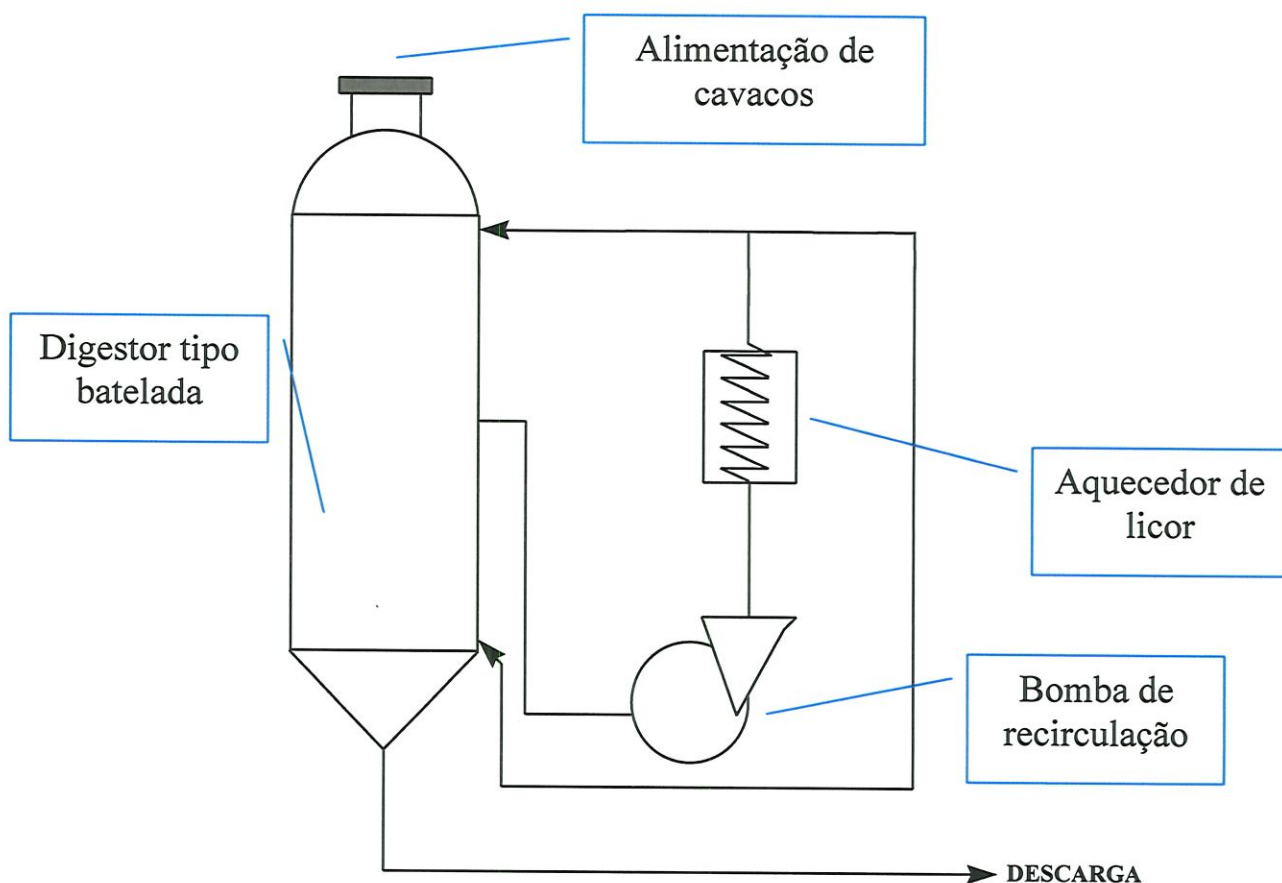
Durante a polpação mecânica a condição química original da madeira é mantida inalterada (D'ALMEIDA, 1988). Esta não será detalhada aqui.

A reações envolvidas na polpação química ocorrem em digestores que operam sob altos valores de temperatura e pressão. Tais digestores, consistem em vasos de pressão cuja alimentação pode ser contínua ou por batelada. Podem ainda ser modificados de forma à atender os níveis de recirculação de licor exigidos por cada processo de polpação.

Muitos são os tipos de processos empregados para a polpação química sendo que estes variam nos aspectos referentes ao grau de rendimento, de qualidade e custo de produção. O processo sulfato ou **kraft** (do alemão, forte, resistente) foi o último a ser empregado (1879) mas é o mais utilizado atualmente. Cerca de 70% da polpa celulósica produzida nos Estados Unidos era obtida pelo processo de polpação **kraft** até 1984 (CASEY, 1985).

O processo **kraft** faz uso de uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio como licor de cozimento. Mesmo sendo ainda o mais utilizado, o processo de polpação **kraft**, tem sido abandonado em alguns países, como é o caso da Alemanha, em função de ser o que mais danos pode causar ao meio ambiente. O processo sulfito, o qual não será discutido neste trabalho, tem sido preferido nestes países por facilitar a implantação de seqüências de branqueamento livre de cloro.

Os cavacos e o licor de cozimento (licor branco) alimentam o digestor que pode ser contínuo ou por batelada, como visto anteriormente. O licor é adicionado em proporções definidas pela taxa álcali/madeira exigida por cada sistema (CASEY, 1985). Esta taxa varia de acordo com os valores de rendimento e qualidade da madeira exigidos por cada processo e varia de 3/1 à 4/1 ton NaOH/ton madeira (D'ALMEIDA, 1988). O digestor é aquecido por vapor direto ou indireto até uma temperatura que pode variar de 160 a 180°C, permanecendo a esta temperatura até que o nível de cozimento requerido seja alcançado (CASEY, 1985).



**Figura 3.7. Esquema simplificado de um digestor de alimentação tipo batelada.**

Para os processos que são seguidos de branqueamento, cerca de 90% da lignina deve ser removida durante o processo de polpação (CASEY, 1985; D'ALMEIDA, 1988).

O nível de deslignificação ou grau de cozimento obtido durante o processo da polpação e lavagem é demonstrado por um ensaio denominado número kappa. Tal número representa a concentração de lignina remanescente na polpa celulósica (CASEY, 1980; D'ALMEIDA, 1988). A relação estabelecida para o número kappa e a % de lignina remanescente é dada pela equação (CASEY, 1985):

$$\%Lignina = 0,147 \times \text{número kappa} \quad (3.1)$$

Assim pode-se dizer que quanto menor os valores do número kappa na polpa celulósica após o processo da polpação menor a quantidade de material a ser removido no processo de branqueamento e em consequência, menor a quantidade de substâncias que deverão ser descartadas para os efluentes.

Tipicamente, para eucaliptos, o processo de polpação tem por objetivo um número kappa em torno de 28. Tal número é necessário para que as propriedades físicas da polpa celulósica não sejam alteradas e para que um rendimento satisfatório seja alcançado (ALBERT, 1998). Contudo, atualmente, é possível deslignificar, no digestor, até número kappa da ordem de 12 e manter as propriedades físicas da polpa celulósica (JAMEEL, 1992). Isto reduz aproximadamente 50% das substâncias orgânicas a serem removidas pelo branqueamento (ALBERT, 1998).

Os cavacos cozidos e o licor (agora licor negro) contidos no digestor, são, após o tempo de cozimento, descarregados no tanque de descarga. A diferença de pressão entre o digestor (em torno de 7Kgf/cm<sup>2</sup>) e o tanque de descarga (pressão atmosférica) faz com que haja a expansão dos cavacos cozidos ocorrendo assim uma maior ruptura das ligações existentes entre as fibras celulósicas e a lignina (CASEY, 1985).

A massa contida no tanque de descarga passa por um sistema de peneiramento com o objetivo de separar os cavacos mal cozidos (são denominados nós) que retornam ao digester para novo cozimento.

A massa agora é então enviada ao sistema de lavagem cuja finalidade é remover toda a lignina cujas ligações químicas com a polpa celulósica foram rompidas. Usualmente a lavagem é realizada em estágios onde a massa é lavada em contracorrente como mostra a figura 3.9. A eficiência da lavagem é de fundamental importância para o processo de branqueamento. Quanto maior a remoção de compostos orgânicos da polpa celulósica durante a lavagem menor será a carga de produtos químicos adicionados durante os estágios de branqueamento (CASEY, 1985).

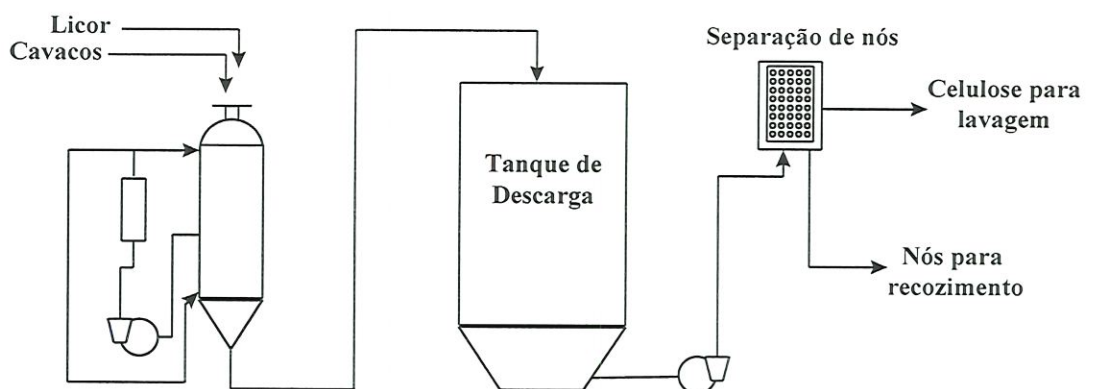
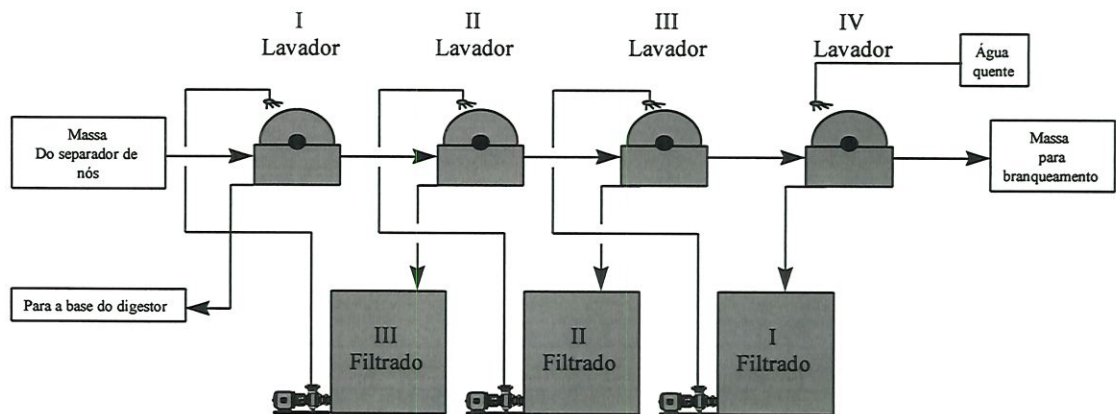


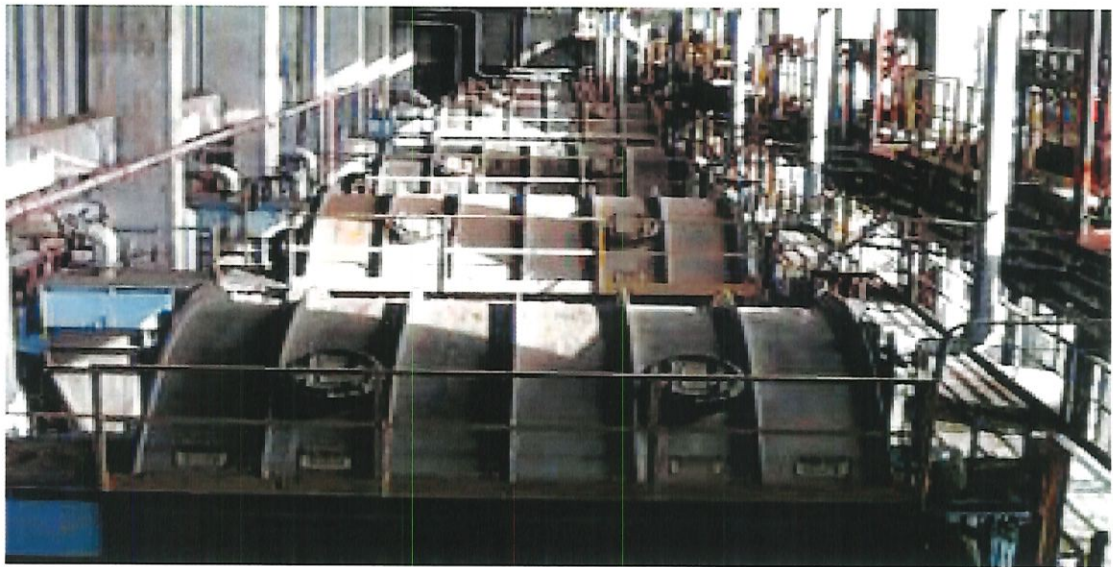
Figura 3.8. Sistema de cozimento, descarga e separação de nós.

A massa ainda passa por um sistema de depuração fina cujo objetivo é remover, por centrifugação, pequenos fragmentos de madeira mal cozidos (CASEY, 1985). O rendimento do processo de polpação **kraft** é, usualmente, em torno de 55 a 60% (D'ALMEIDA, 1988).



**Figura 3.9. Exemplo de lavagem da massa marrom em contra corrente.**

Os processos de polpação e de lavagem não devem gerar efluentes líquidos uma vez que todos os filtrados dos estágios de lavagem são direcionados à evaporação para posterior queima como será mostrado a seguir.

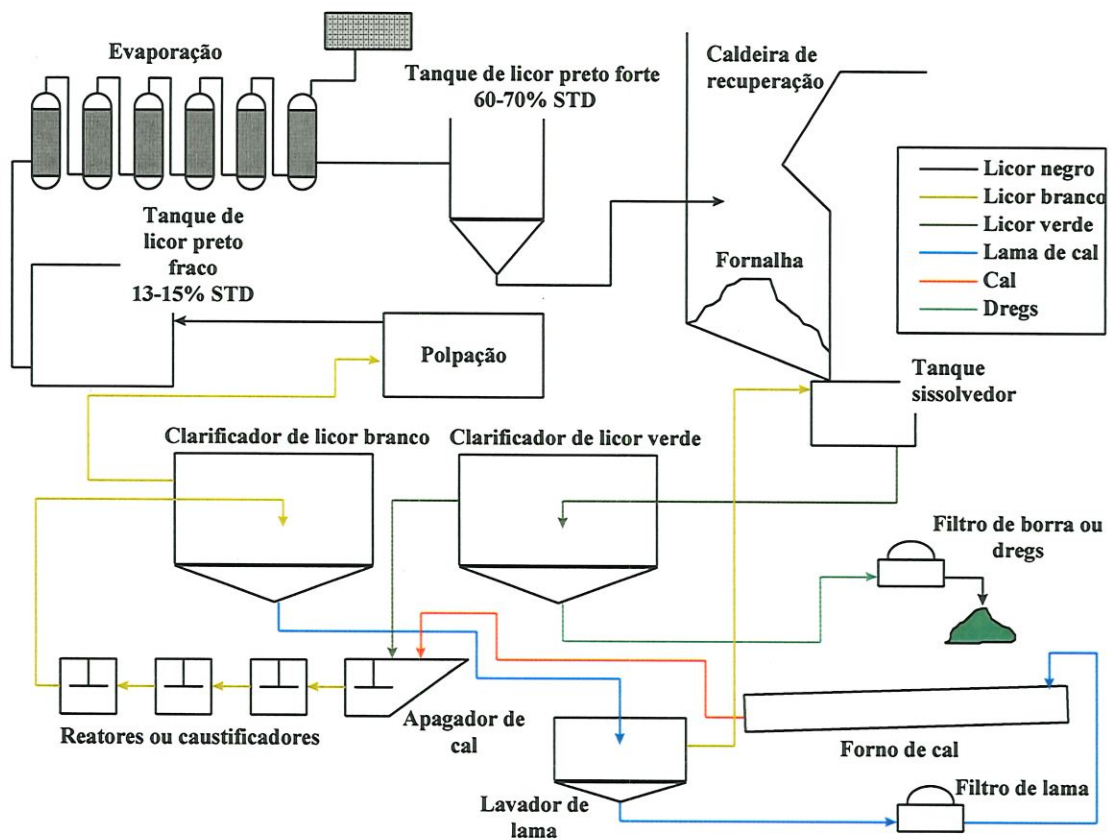


**3.10. Aspecto de uma sala de lavagem com os filtros lavadores dispostos em série.**

### **3.3. Recuperação química.**

A recuperação química constitui uma parte essencial do processo **kraft**. Além de recuperar a grande parte dos químicos utilizados na polpação, reduzindo ao

máximo as perdas, o processo da recuperação também gera vapor para aquecimento nos diversos processos e, a partir deste, energia elétrica utilizada na própria indústria. Ainda, elimina grande parte da carga poluidora dos efluentes (LIBBY, 1962). A figura 3.9 mostra de forma resumida o fluxograma do sistema de recuperação de produtos químicos de uma fábrica de polpa celulósica kraft.



**Figura 3.11. Fluxograma resumido do sistema de recuperação química de uma indústria de polpa celulósica kraft.**

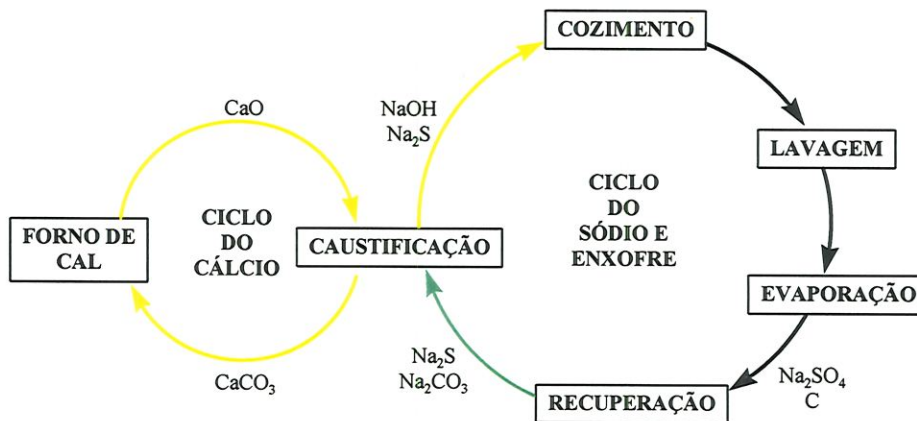
Assim, este sistema constitui uma das primeiras e mais importantes alterações no processo de produção de polpa celulósica kraft cuja finalidade foi diminuir os impactos dos processos produtivos ao meio ambiente. Com o emprego destes sistemas os ciclos de sódio e enxofre, principais elementos envolvidos na obtenção da polpa celulósica kraft, tornaram-se praticamente fechados e a carga poluidora diminuiu enormemente (D'ALMEIDA, 1988). A carga orgânica oriunda

das substâncias secundárias da madeira é quase que totalmente oxidada para obtenção de energia.

O sistema de recuperação química é composto por uma série de processos cuja finalidade é recuperar os produtos químicos utilizados na polpação da madeira bem como utilizar os compostos orgânicos contidos no licor negro como combustível para a geração de vapor (D'ALMEIDA, 1988).

O processo de recuperação química pode ser dividido em 3 etapas distintas; i) evaporação; ii) caldeira de recuperação; iii) caustificação e forno de cal.

Estes processos estabelecem a formação de dois ciclos como mostra a figura 3.12; o ciclo do licor ou do sódio e enxofre e o ciclo do cálcio como será visto a seguir.



**Figura 3.12. Ciclos do sódio, enxofre e cálcio no processo de recuperação química de uma indústria de polpa celulósica kraft.**

### 3.3.1. Evaporação.

O licor negro (licor negro fraco) proveniente do sistema de lavagem de massa marrom possui uma concentração de sólidos totais dissolvidos em torno de 12 a 15%. Para que seja possível a queima deste material na caldeira de recuperação é



necessário que o mesmo seja concentrado a fim de diminuir a quantidade de água presente.



**Figura 3.13. Vista do sistema de evaporação da Jari Celulose.**

A evaporação é o processo utilizado para tal finalidade. O processo é composto por uma bateria de evaporadores (evaporação de múltiplos efeitos) do tipo tubos ou placas onde por meio de contato indireto o licor é concentrado até valores acima de 60% de sólidos totais dissolvidos (licor preto forte).

O sistema de evaporação utiliza grandes quantidades de água para condensar os vapores oriundos da concentração do licor. Parte desta é, usualmente, recirculada após passar por um sistema de refrigeração (torres de resfriamento são mais utilizadas) e parte utilizada no processo de branqueamento como água morna.

No processo da evaporação gera-se dois tipos de condensado; i) o condensado primário gerado na condensação do vapor vivo utilizado na evaporação do licor; ii) o condensado secundário gerado na condensação dos vapores oriundos da concentração do licor. Ambos são reutilizados no processo, o primário na realimentação das caldeiras e o secundário na lavagem da polpa celulósica marrom.

Sistemas modernos de evaporação elevam a concentração do licor até valores acima de 70%. Acima de 60% de concentração de sólidos totais dissolvidos, o licor negro pode ser queimado na caldeira de recuperação.

No processo de polpação **kraft**, usualmente, antes da queima do licor negro forte, é realizada a reposição de sódio e enxofre pela adição de sulfato de sódio ao mesmo.

O sistema de evaporação não gera efluentes líquidos salvo a água de refrigeração de bombas e outros equipamentos e os gases não condensáveis (ácido sulfídrico, metil mercaptana, dimetil mercaptana, dimetil de sulfeto principalmente) oriundos do licor negro de cozimento.

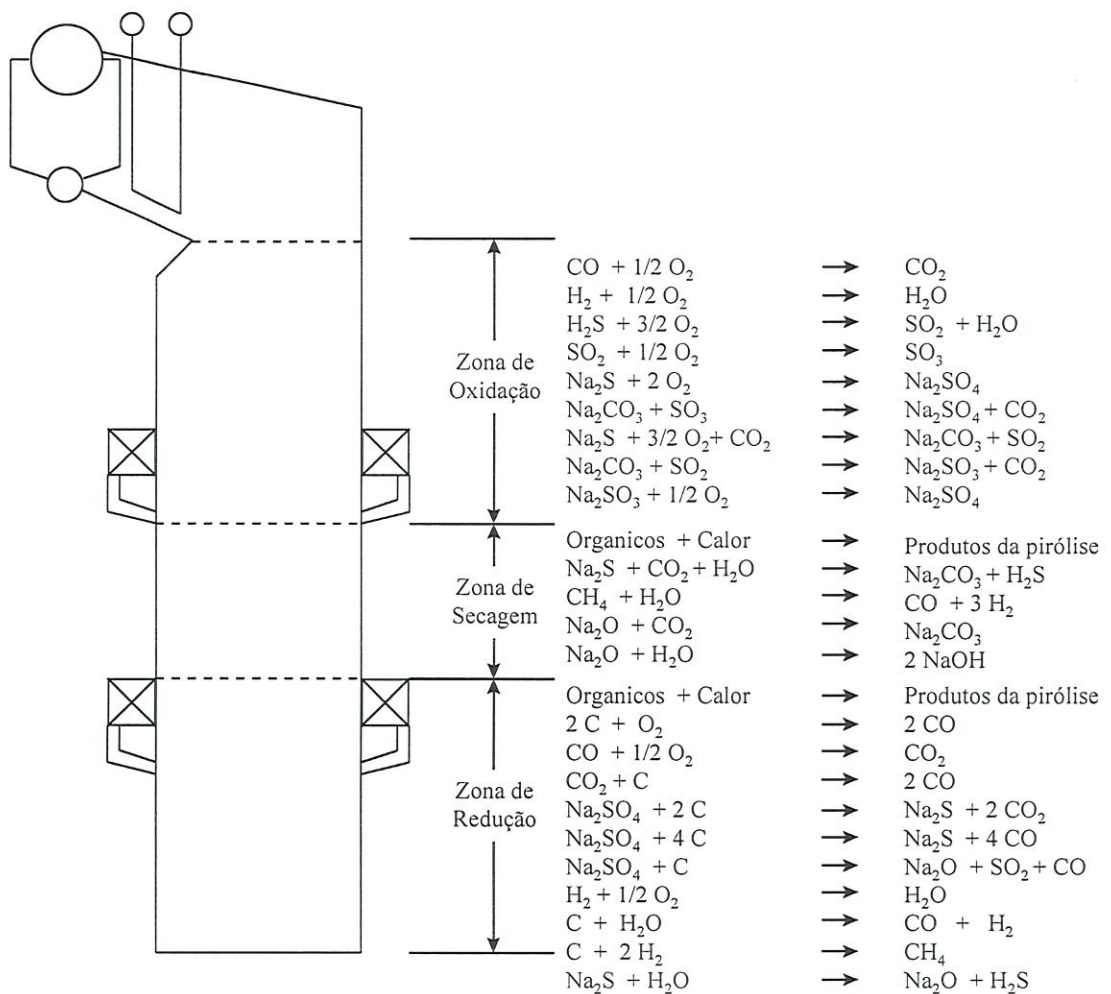
### **3.3.2. Caldeira de recuperação.**

A finalidade da caldeira de recuperação é a de recuperar os compostos de sódio contidos no licor negro. As reações mais importantes realizadas na fornalha da caldeira de recuperação, e que são importantes para o processo de recuperação de produtos químicos, são as que envolvem conversão dos compostos orgânicos de sódio gerados na polpação em carbonato de sódio e a redução do sulfato de sódio em sulfeto de sódio (LIBBY, 1962). A figura 3.14 mostra as principais reações que ocorrem na caldeira de recuperação (SMOOK, 1997)

O licor negro forte, proveniente da planta de evaporação, é utilizado como combustível em uma caldeira denominada caldeira de recuperação em temperaturas ao redor de 1150°C. A energia calorífica da queima é utilizada para a geração de vapor.

O licor nas concentrações em que é queimado tem um poder calorífico da ordem de 3.500 Kcal/Kg (base seca). Considerando que uma indústria com processo

de polpação **kraft** produz cerca de 1,3 toneladas de licor (base seca) para cada tonelada de polpa celulósica produzida então tem-se; para uma fábrica de 1000 ton/dia de polpa celulósica uma produção 1300 ton/dia de licor negro forte, o que equívale à cerca de 450 toneladas de óleo BPF (Baixo Ponto de Fluidez) com poder calorífico da ordem de 10.000 Kcal/Kg.



**Figura 3.14. Principais reações que ocorrem na caldeira de recuperação (SMOOK, 1997).**

A porção orgânica do licor é oxidada enquanto que a porção inorgânica se funde dando origem, na fornalha da caldeira de recuperação, à um fundido denominado **smelt**. Este, é composto, basicamente, de carbonato de sódio e sulfeto de sódio (D'ALMEIDA, 1988).

O fundido é retirado continuamente da fornalha da caldeira de recuperação e recebido num tanque denominado tanque dissolvedor. O fundido é aí dissolvido com licor branco fraco proveniente da caustificação, discutida a seguir. A solução é agora denominada licor verde em função da sua tonalidade esverdeada devida a presença de sulfato ferroso entre outros sais.

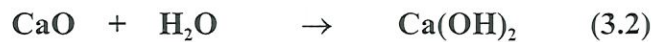
O licor verde carrega consigo grande quantidade de sólidos em suspensão que devem ser removidos antes do processo denominado caustificação. Tais sólidos são formados principalmente por compostos orgânicos não queimados, sílica e sais de ferro. Assim, o mesmo passa por um sistema de decantadores denominados na indústria de polpa celulósica de clarificadores de licor verde. Aí, o licor verde é clarificado e enviado à caustificação (CASEY, 1985).

O material depositado no fundo do clarificador constitui um dos resíduos da indústria de polpa celulósica. É denominado **dregs** ou borra do licor verde. Usualmente, é aplicado no solo de cultivo de árvores (D'ALMEIDA, 1988).

### **3.3.3. Caustificação e Forno de Cal.**

O processo de caustificação tem por finalidade converter o carbonato de sódio dissolvido no licor verde em hidróxido de sódio, para que possibilite a sua reutilização no processo de polpação.

O processo se dá pela aplicação de óxido de cálcio ao licor verde. Este reage rapidamente com a água da solução dando origem ao hidróxido de cálcio que por sua vez reage com o carbonato de sódio do licor verde dando origem ao hidróxido de sódio e ao carbonato de cálcio como mostra as equações 3.3 e 3.4. O processo se dá à temperaturas em torno de 100°C e necessita de aproximadamente 90 minutos para ocorrer completamente.



O carbonato de cálcio gerado tem baixa solubilidade e pode ser separado da solução por meio de operações físicas. Na indústria de polpa celulósica e papel dois sistemas são aplicados; a sedimentação em clarificadores de licor branco e a filtração em filtros a disco. O sobrenadante ou filtrado destes sistemas é enviado ao processo de polpação e constitui o licor branco forte.

A lama sedimentada no clarificador de licor branco ou no filtro de licor branco possui ainda grandes quantidades de hidróxido de sódio. Sendo assim, esta é enviada a um sistema de lavagem de lama cuja finalidade é recuperar ao máximo o álcali remanescente. A lavagem consiste na diluição da lama com condensado secundário originado na planta da evaporação, água quente ou ainda água fresca. A diluição é seguida de sedimentação em um tanque denominado lavador de lama.

A lama sedimentada no lavador de lama é enviada ao sistema filtragem à vácuo a uma concentração de cerca de 40% de sólidos suspensos e o sobrenadante, licor branco fraco, é utilizado para dissolução do **smelt** gerado na caldeira de recuperação. A lama entra no filtro à vácuo para ser concentrada a valores em torno de 70%.

A lama com baixa umidade é enviada ao forno de cal onde o carbonato de cálcio presente na lama será novamente transformado em óxido de cálcio que deverá ser utilizado no processo de caustificação. Atualmente, tais fornos são do tipo rotativo, apresentam diâmetro da ordem de três metros e comprimento da ordem de 80 metros e giram a velocidades em torno de 0,8 RPM.



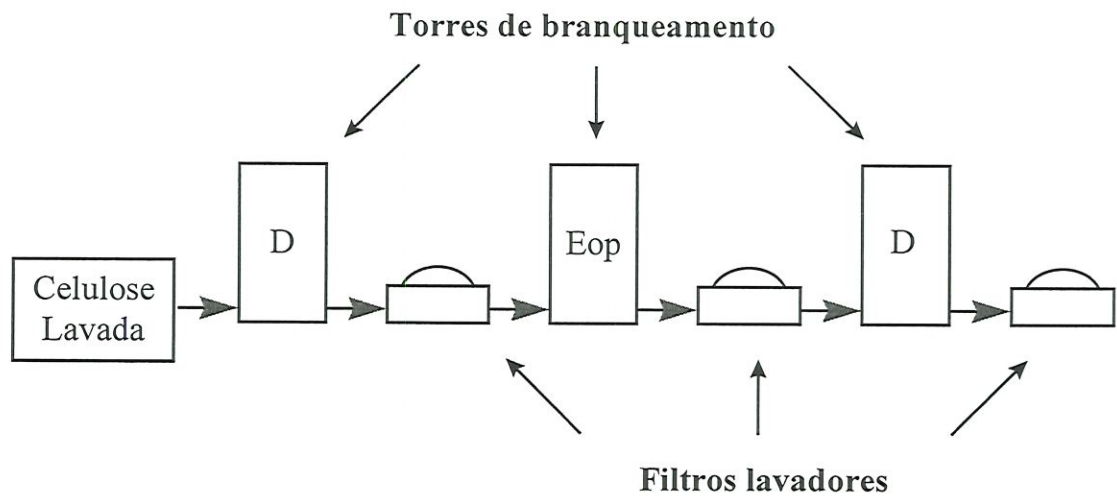
### 3.4. Branqueamento.

A polpa celulósica **kraft** não branqueada possui um aspecto escuro em função da concentração de lignina ainda remanescente. Esta característica desqualifica tal polpa celulósica para a utilização na produção de papéis de altos índices de alvura, como os de imprimir e escrever. O Branqueamento tem por função promover a remoção deste residual (CASEY, 1985).

Nas indústrias de polpa celulósica **kraft** o branqueamento se dá em vários estágios, como mostra a figura 3.14, que são denominados por letras da seguinte maneira:

- Estágio da cloração - C
- Estágio da extração alcalina - E
- Estágio do hipoclorito - H
- Estágio do Dióxido - D
- Estágio do Peróxido - P
- Estágio do Oxigênio - O
- Estágio com tratamento ácido - A
- Estágio do ozônio - Z

A existência de um lavador entre dois estágios é representada pelo emprego de um hífen separando as letras que representam os respectivos estágio (D/Z-Eop-P). No caso de estágios conjugados onde aplica-se dois agentes alvejantes em série sem que haja lavagem entre as duas aplicações, representa-se pelas letras que representam os respectivos estágios separadas por uma barra. É assim no estágio onde aplica-se o cloro e o dióxido de cloro em seqüência - Estágio C/D (CASEY, 1985).



**Figura 3.14. Esquema simplificado de uma sequência de branqueamento.**

Em outro caso, quando em um determinado estágio aplica-se pequenas quantidades de determinado produto auxiliar é usual representar com a letra maiúscula o produto principal seguido pela letra minúscula correspondente ao produto secundário. É o caso da extração alcalina com a aplicação de oxigênio simbolizada pelas letras Eo (CASEY *et al.*, 1985).

Assim pode-se descrever uma seqüência de branqueamento convencional da seguinte maneira:

#### **C/D-Eo-D1-Eop-D2**

No exemplo acima tem-se a aplicação de cloro seguida da aplicação de dióxido de cloro sem lavagem entre as duas aplicações. Após o estágio CD há um estágio de lavagem. Este é seguido pela extração alcalina com a aplicação de oxigênio e após um estágio de lavagem. Após, tem-se o estágio onde aplica-se dióxido de cloro com posterior lavagem. Após a lavagem do estágio D tem-se mais um estágio de extração alcalina, desta vez com a aplicação de peróxido de hidrogênio além do oxigênio. Por último, após a lavagem da segunda extração alcalina, tem-se o

segundo estágio D onde ocorre novamente a aplicação de dióxido de cloro seguido de lavagem.

A seguir serão descritos de forma resumida os principais estágios de branqueamento utilizados.

Os estágios de branqueamento usualmente são constituídos por uma torre de branqueamento de volume suficiente para permitir tempo adequado de retenção da massa afim de que as reações da lignina com o produto alvejante sejam completas. A dosagem do produto, anterior à esta torres, é realizado em equipamentos misturadores. Após a torre de branqueamento, a massa é enviada à uma filtro lavador mostrado na figura 3.15 e 3.16. Este tem a finalidade de extrair da massa de celulose, por meio de filtração à vácuo, a água que carregará consigo os compostos removidos da polpa celulósica. A massa, antes de ser enviada ao estágio subsequente de branqueamento, é rediluída com água quente ou com o filtrado de um dos demais estágios de branqueamento.

### **3.4.1. Cloração C.**

A cloração é o estágio onde aplica-se o cloro elementar como agente deslignificante. A sua aplicação, em processos de branqueamento só se tornou possível após os anos 30 com a descoberta de equipamentos resistentes a corrosão por este gás (CASEY., 1985).

A cloração não é feita com o objetivo de descoloração da polpa celulósica, pois a cloração, por si, aumenta a cor da polpa celulósica. A cloração tem por objetivo converter a lignina residual na polpa celulósica em compostos solúveis em água ou em álcali. O cloro nunca é aplicado isoladamente. É sempre acompanhado por um estágio alcalino e seguido de estágios com hipoclorito, dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio (CASEY, 1985).





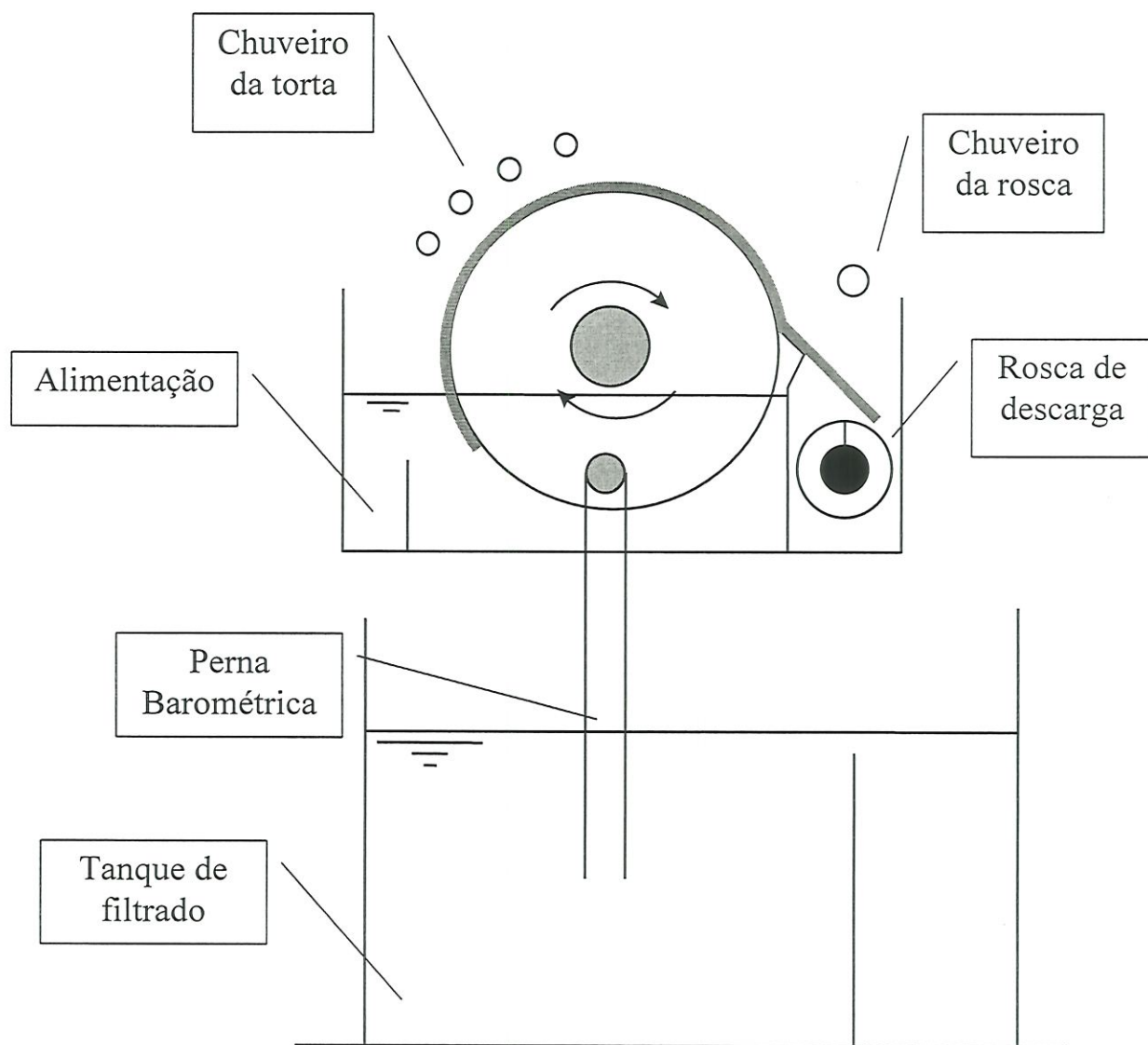
**Figura 3.15. Aspecto de filtro lavador do tipo com perna barométrica utilizado na Jari Celulose.**

O cloro reage muito rápido com a lignina e a maior porção deste, aplicado, é consumido após poucos minutos de sua aplicação. Um tempo de retenção da ordem de 30-60 minutos deve ser considerado para impedir que o mesmo ataque as fibras celulósicas causando perda de viscosidade da polpa celulósica final (CASEY, 1985; D'ALMEIDA, 1988).

Em função de ser feita com a suspensão de fibras com baixa consistência (3-4% de fibras) grandes quantidades de efluentes são gerados neste estágio (CASEY, 1985).

#### **3.4.2. Extração alcalina E.**

A extração alcalina é de grande utilidade para o branqueamento de multi-estágios. Usualmente, a extração alcalina é aplicada após o estágio da cloração. O primeiro efeito do tratamento alcalino é o de neutralizar os ácidos e grupos ácidos gerados no estágio anterior (CASEY *et al.*, 1985).



**Figura 3.16. Esquema de um filtro lavador do tipo com perna barométrica.**

Muitos dos compostos formados durante o estágio da cloração não são solúveis em água e assim não são eliminados por uma simples lavagem, contudo são solúveis em meio alcalino, sendo eliminados na lavagem da extração alcalina. Os compostos lignínicos gerados durante a cloração possuem grande quantidade de grupos ácidos que são somente solúveis sob a sua forma aniônica. Muitos destes grupos são quebrados em compostos de baixo peso molecular e são assim mais facilmente eliminados durante a lavagem do estágio da extração (CASEY, 1985).

A cloração de certas resinas da madeira presentes na polpa celulósica dificulta a sua remoção durante a extração alcalina. Assim, foi proposto inicialmente que um estágio alcalino precedesse a cloração (RICHTER, 1985). A vantagem de se utilizar um estágio alcalino antes da cloração é o fato de que o filtrado da lavagem deste estágio poderá ser utilizado na lavagem da massa marrom sendo direcionada para a evaporação e posterior queima. Outra vantagem é que o consumo de cloro no estágio da cloração será reduzido em proporção à eficiência de remoção de lignina e resinas do estágio alcalino precedente. Contudo, este estágio é suprimido quando na aplicação da pré-deslignificação com oxigênio que também se dá em meio alcalino (CASEY., 1985).

O álcali usualmente utilizado na extração alcalina é o hidróxido de sódio. Este é aplicado em proporções que variam de 1 a 2% em peso da polpa celulósica a ser tratada (CASEY *et al.*, 1985).

### **3.4.3. Hipoclorito H.**

O hipoclorito de cálcio foi o primeiro agente alvejante a ser utilizado para o branqueamento químico da polpa celulósica (CASEY, 1985). Contudo, a importância do hipoclorito como agente alvejante foi reduzido quando da descoberta do dióxido de cloro. A razão é que o dióxido de cloro ataca muito menos as fibras celulósicas que o hipoclorito (D'ALMEIDA, 1988).

O hipoclorito pode ser aplicado em um estágio simples. Ataca demasiadamente as fibras celulósicas quando alvura acima de 50% é requerida (CASEY, 1985). Mesmo assim, para alvura baixa, a quantidade de lignina na entrada do estágio do hipoclorito deve ser a mais baixa possível (D'ALMEIDA, 1988; CASEY, 1985).

A reação entre a polpa e o hipoclorito produz grupos ácidos e assim o pH cai a medida que o branqueamento avança. A polpa celulósica é muito mais atacada pelo hipoclorito em pH em torno de 7.0 (CLIBBENS E RIDGE in CASEY, 1985).

#### **3.4.4. Dióxido de cloro D.**

A aplicação de dióxido de cloro iniciou-se comercialmente em 1946 no Canadá e na Suécia. A grande vantagem do dióxido de cloro é que este ataca especificamente a lignina e os outros extrativos da madeira com baixa degradação da celulose e hemicelulose (CASEY, 1985).

A grande limitação da utilização do dióxido de cloro sempre foi as suas propriedades físicas que fazem do mesmo um composto de baixíssima estabilidade sendo necessário que a sua utilização seja feita logo após a sua produção. Na fase gasosa, em concentrações entre 12 e 15% torna-se explosivo (D'ALMEIDA, 1988; CASEY, 1985). Assim as indústrias que possuem um ou mais estágios D em suas seqüências de branqueamento tem a necessidade da implantação de plantas de produção de dióxido de cloro em suas unidades industriais.

Inicialmente, o dióxido de cloro foi aplicado nos estágios finais de branqueamento ou em seqüências de multi-estágios. Atualmente, é largamente utilizado em associação ao gás cloro no estágio da cloração. FERGUS, citado por CASEY (1985), menciona que a aplicação de dióxido de cloro no primeiro estágio do branqueamento multi-estágio, sem o estágio da cloração, tem sido usado com mais sucesso.

A substituição gradual do cloro pelo dióxido de cloro seguido de outros estágios de branqueamento tem sido uma das alternativas para a diminuição dos impactos ambientais relacionados à geração de compostos potencialmente tóxicos durante o branqueamento da polpa celulósica (SPRINGER, 1993; ALBERT, 1988).

### 3.4.5. Peróxido P.

O peróxido como um agente de branqueamento foi utilizado primeiramente em polpa celulósica mecânica. É usualmente utilizado nos estágios finais da seqüência de branqueamento, mas pode ser também aplicada em conjunto com o hidróxido de sódio na extração alcalina (CASEY, 1985). O objetivo de se aplicar o peróxido de hidrogênio na extração alcalina é o de aumentar a alvura da polpa celulósica sem haver a necessidade de se aumentar o número de estágios de branqueamento. O branqueamento com peróxido exige rigoroso controle da concentração de metais (PAICE, *et al.* 1995). Quando utilizado isoladamente é mais eficiente em polpas celulósicas com baixas concentrações de lignina. LACHENAL e MUGUET, citados por PAICE (1995) sugerem que, após a pré-deslignificação com oxigênio, o ataque do peróxido à molécula de lignina ocorre sobre os anéis o-quinonas formados durante a deslignificação com oxigênio.

### 3.4.6. Ozônio Z.

O ozônio, como agente alvejante, é conhecido a décadas. Vários estudos demonstraram que o ozônio, além de deslignificar, branquear e propiciar alvura à polpa **kraft**, também tem a tendência de degradar parte dos carboidratos que constituem as fibras (BYRD *et al.*, 1993). Suas reações com a lignina envolvem o ataque ao núcleo aromático levando à abertura do anel (KANEKO *et al.*, 1983). O ozônio, por si somente, não tem capacidade branqueadora maior que 80%. Assim este deve ser sempre utilizado em associação com outro agente alvejante como o peróxido de hidrogênio, o oxigênio, o dióxido de cloro, etc. (SU e HSIEH, 1995). Várias são as seqüências estudadas que tem um ou mais estágios com a aplicação de ozônio, tanto para seqüências ECF (**Elemental Chlorine Free**) como TCF (**Totally Chlorine Free**). A tabela 3.1 lista algumas destas seqüências.

**Tabela 3.1. Seqüências de branqueamento com ozônio para polpa celulósica kraft estudadas (BYRD *et al.*- 1993).**

Autor	Seqüência estudada	Autor	Seqüência estudada
Singh	ZED	Rutkowski	ZEDED
Larsson	NOZEoD	Liebergott	ZDED
Du Plooy	OZEP	Gupta	OZ, OZE, OZD
Blomberg	ZEDED	Liebergot <i>et al.</i>	OZEPY, ZO <sub>zw</sub> PY
Buinitzskaya	ZPP	Kassebi	OPZEP, OPEZED
Fujii <i>et al.</i>	OZP	Lachenal	AZE, NZE
Patt <i>et al.</i>	NE/PDED, N/ZW/PED	Allison	ZEP, ZPZP
Liebergott <i>et al.</i>	ZDED	Loras	OZP
Dou <i>et al.</i>	ZP, PZ, OZP	Lachenal <i>et al.</i>	ZE, Zep
Ow	OZEP, OZEPD	Patt <i>et al.</i>	ZEDE, ZE/PEDED
Rothenberg <i>et al.</i>	ZEZ	Kobayashi <i>et al.</i>	ZZZ
Soteland	OZH, OZP	Richard	OZEZ
Soteland	OZ, OZPZP	Rutkowski	ZEDED
Rutkowski	OZEDED, OZEOZDED	Djamal	ZP
Rothenberg <i>et al.</i>	ZEZ		

Legenda: A - ácido peracético; C - cloro; D - dióxido de cloro; E - extração alcalina; Eo - Extração reforçada com oxigênio; Ep - Extração reforçada por peróxido; H - hipoclorito; N - dióxido de nitrogênio; O - oxigênio; Ozw - oxigênio com lavagem com água da lavagem do estágio Z; P - peróxido de hidrogênio; Y - ditionita de sódio; Z - ozônio.

O ozônio, em conjunto com o peróxido de hidrogênio, tem sido considerado o principal agente na substituição total dos compostos clorados das seqüências de branqueamento (AXEGARD *et al.*, 1993). A maioria dos testes relacionados à aplicação do ozônio nas seqüências de branqueamento tem sido realizados considerando baixa ou alta consistência da polpa. O uso de altas consistências da polpa para o branqueamento com ozônio demandam equipamentos que oneram as alterações do processo. Baixas consistências aumentam demasiadamente o consumo de água aumentando a geração de efluentes. Contudo, SU e HSIEH (1995) demonstraram a possibilidade de se aplicar ozônio em média consistência da polpa desde que associado a outros agentes branqueadores. Estes sugeriram as seqüências ZED, OZED, OZP, OZEP, ZEDED ou OZEDED.

### 3.4.7. Recirculação de filtrados.

Via de regra, os estágios que fazem uso de produtos clorados geram efluentes em função dos mesmos não poderem ser recirculados para o circuito de recuperação de produtos químicos. Apesar disso parte dos filtrados de cada estágio pode ser recirculado dentro do próprio estágio ou em outros como forma de diminuição da introdução de água fresca (água não servida ou não reutilizada) no processo, como será exposto mais adiante.

Várias são as seqüências que pode-se montar a partir dos estágios descritos acima. Contudo, atualmente, as decisões tem sido tomadas levando-se em consideração dois aspectos; i) a qualidade do produto final a custos competitivos; ii) os riscos ambientais do processo a ser implantado. A escolha da seqüência de branqueamento adequada do ponto de vista ambiental e que possibilite a produção de polpa celulósica com alto padrão de qualidade é o real objetivo dos envolvidos na produção de polpa celulósica e papel. Para tanto, as seqüências livres de cloro elementar (ECF - **Elemental Chlorine Free**) e as livres de todos os compostos clorados (TCF - **Totally Chlorine Free**) tem sido vastamente estudadas avaliando-se quais as seqüências que permitem atingir tal objetivo.

#### **4. A Química da Madeira.**

As principais substâncias que compõem a madeira (valores médios para madeiras folhosas - SMOOK, 1997) podem ser classificadas em carboidratos (75%), substâncias fenólicas (20%), ácidos alifáticos e substâncias inorgânicas (5%) (BROWNING, 1975; RYDHOLM, 1985; SMOOK, 1997).

Os carboidratos são representados principalmente pelos polissacarídeos e representam cerca de 75% da constituição total da madeira. Dentre estes carboidratos, destacam-se as polpa celulósicas (maior constituinte da madeira) e hemiceluloses (BROWNING, 1975). Outros monossacarídeos também são encontrados em menor quantidades como monômeros de glicose, frutose, etc. (FENGEL, 1984).

As substâncias fenólicas são caracterizadas pela presença de um grupo hidroxil fenólico (BROWNING, 1975). A principal substância fenólica presente na madeira é a lignina. Outras substâncias fenólicas encontradas em menor quantidade na madeira são os taninos (FENGEL, 1984). Os taninos constituem grupo de substâncias de elevada toxicidade à organismos aquáticos.

Os ácidos alifáticos são ácidos graxos encontrados na madeira principalmente sob a forma de seus esteres com glicerol ou com álcoois (FENGEL, 1984).

As substâncias inorgânicas predominantes na maioria das espécies são os sais de magnésio, cálcio e potássio. Contudo, a constituição inorgânica da madeira varia de região para região principalmente em função das características do solo (FENGEL, 1984; WENZL, 1970; ISEMBERG, 1975).

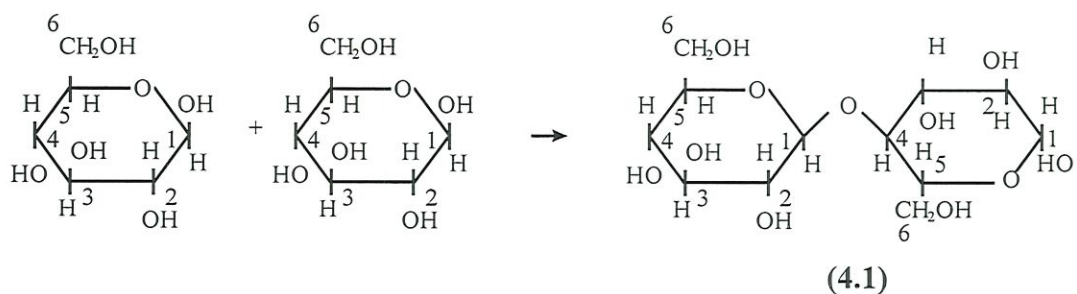


Serão abordadas, mais detalhadamente, a seguir, as três principais substâncias envolvidas na produção de polpa celulósica; i) a celulose; ii) a hemicelulose; iii) a lignina.

#### 4.1. A Celulose.

No fim do século passado, Payen, sugeriu que a celulose fosse um isômero do amido em função de ambos terem a mesma quantidade de carbono e hidrogênio e darem origem a D-glicose após hidrólise (RYDHOLM, 1985). Hoje a fórmula da celulose foi estabelecida como sendo um polímero formado por monômeros de  $C_6H_{10}O_5$ . Estudos com acetilação e nitratação mostram que uma molécula de celulose possui três grupos hidroxilas para cada unidade de  $C_6H_{10}O_5$ , que permanecem livres (D'ALMEIDA, 1988).

Por definição, a celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (D'ALMEIDA, 1988).



Pontes de hidrogênio formadas entre unidades de glicose da mesma molécula e entre moléculas adjacentes dão ao polímero a rigidez característica da celulose e são responsáveis pela formação da fibra vegetal. Assim, as moléculas de celulose se alinham dando origem às microfibrilas que por sua vez se alinham dando origem à fibra de celulose (D'ALMEIDA, 1988; CASEY, 1985).

O número de unidades de monômeros que formam um molécula de celulose é medido pelo GP (grau de polimerização). Tendo-se este número é possível calcular a massa molecular da molécula multiplicando-o por 162 (massa molecular da unidade formadora) (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985). Os valores médios para o GP de celulose estão numa faixa muito larga que vai de 10.000 a 15.000, massa molecular de 1.620.000 a 2.430.000 (RYDHOLM, 1985).

Uma análise de raios-X mostra que a fibra de celulose é formada por duas regiões distintas, uma altamente ordenada chamada cristalina e outra desordenada chamada amorfa (D'ALMEIDA, 1988). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas entre si, contudo parece que há uma fase de transição da região cristalina para a região amorfa com a redução gradativa do grau de orientação das fibras (D'ALMEIDA, 1988). Na região cristalina as fibras tem maior resistência à tração, ao alongamento e à absorção de solventes.

A concentração de celulose na madeira depende da espécie em questão. Veja abaixo a variação do teor de celulose em espécies do gênero Eucaliptos.

**Tabela 4.1. Teor de celulose em espécies de eucaliptos.**

Espécie	Idade	Teor de celulose
<i>E. saligna</i>	4 anos	47,8 %
	5 anos	54,1 %
	8 anos	61,5 %
<i>E. grandis</i>	5 anos	56,4 %
	7 anos	55,0 %
<i>E. paniculata</i>	6 anos	62,9 %
	10 anos	58,4 %
<i>E. urophylla</i>	3 anos	62,7 %
<i>E. muculata</i>	7 anos	58,8 %

D'ALMEIDA (1988)

As reações envolvendo a celulose serão discutidas mais adiante.

## 4.2. As Hemiceluloses.

O termo hemicelulose não designa um composto químico mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes nos vegetais fibrosos. Como no caso da celulose, as hemiceluloses variam em concentração e composição de espécie para espécie (D'ALMEIDA, 1988).

As hemiceluloses compõem uma mistura de polissacarídeos de baixo peso molecular intimamente ligados às moléculas de celulose dentro das células vegetais. Enquanto as moléculas de celulose são formadas exclusivamente por moléculas de  $\beta$ -D-glicose, as hemiceluloses são formadas por proporções variadas de  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-glicose,  $\alpha$ -L-arabinose,  $\alpha$ -D-galactose, ácido  $\beta$ -D-glicourônico, ácido  $\beta$ -D-galactourônico e ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilglicourônico (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985; BROWNING, 1975).

As hemiceluloses são polímeros, nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcar. Assim, as hemiceluloses isoladas de madeiras são misturas complexas de polissacarídeos, sendo os mais importantes: glucouranoxilanas, arabinoglicouranoxilanas, glicomananas, arabinogalactanas e galactoglicomananas.

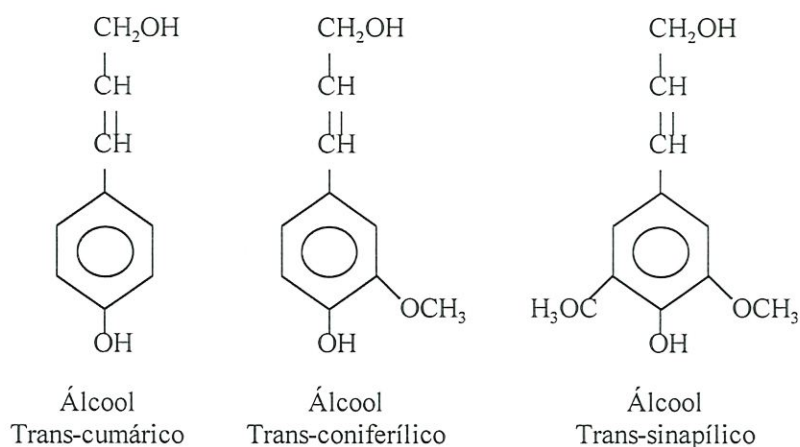
As reações das hemiceluloses são muito parecidas com as da celulose em função da semelhança estrutural entre as duas.

As hemiceluloses tem importante papel na definição das propriedades das pastas celulósicas. Devido à ausência de cristalinidade, sua baixa massa molecular e sua configuração irregular e ramificada, as hemiceluloses absorvem água facilmente. Este fato contribui para: i) o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento de flexibilidade das fibras; ii) a redução do tempo e da energia requeridos no refino de pastas celulósicas durante a fabricação de papel; iii) e o aumento da área específica ou de ligação das fibras (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985).

### 4.3. A Lignina.

A lignina constitui o terceiro maior constituinte da madeira, na qual ocorre em torno de 20 a 35%. Apesar da existência de lignina em todas as espécies vegetais vascularizadas, a lignina varia em sua constituição de espécie para espécie. Na célula vegetal tem importante função estrutural sendo a principal substância, ao lado da celulose, responsável pela rigidez da madeira.

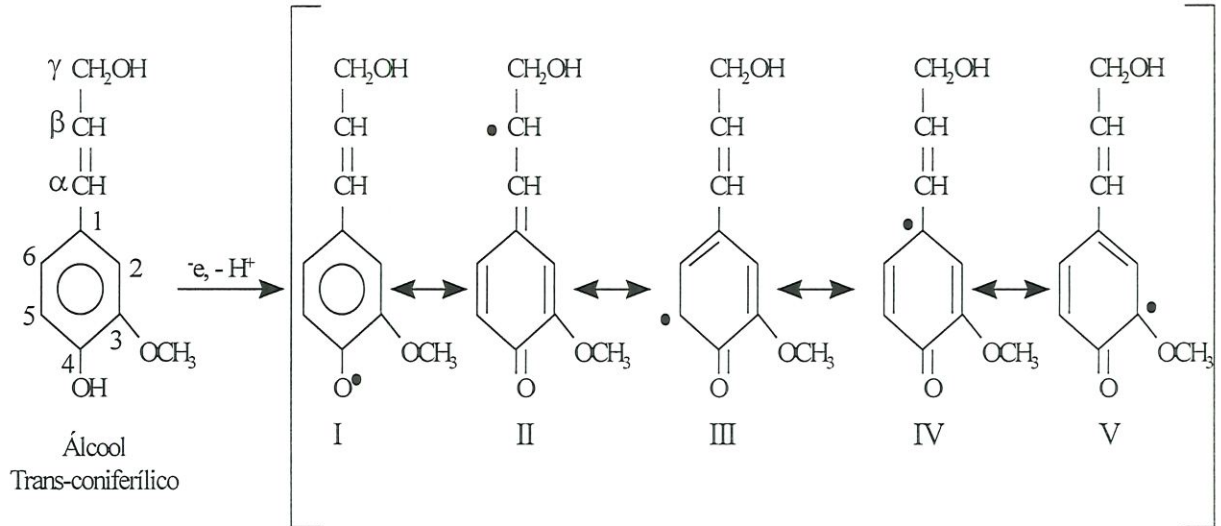
Os principais precursores da lignina são o álcool trans-coniferílico, do álcool trans-sinapílico e do álcool trans-para-cumárico (FENGEL, 1984), ver a figura 4.1. A formação da macromolécula de lignina a partir das unidades monoméricas pode ser descrita de forma geral como uma polimerização dehidrogenativa enzimática. O primeiro passo para a polimerização é a formação de radicais fenoxi em moléculas monoméricas. A figura 4.2 mostra a formação destes radicais no álcool trans-coniferílico pela transferência de um elétron, ver figura 4.2.



**Figura 4.1. Os álcoois precursores da lignina (FENGEL, 1984).**

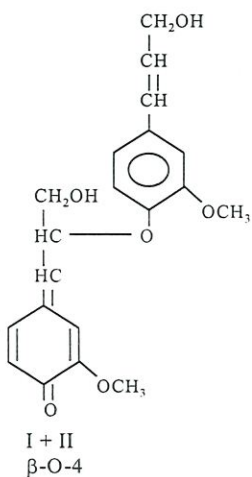
Somente 4 radicais fenoxi estão envolvidos na formação da macromolécula de lignina (I-IV). Ligações com radical V aparentemente são desfavoráveis do ponto de vista termodinâmico (FENGEL, 1984). A ligação mais comum entre os

monômeros formadores da lignina é a  $\beta$ -O-4 (Figura 4.3) em função da alta densidade de elétrons no átomo de oxigênio fenólico.



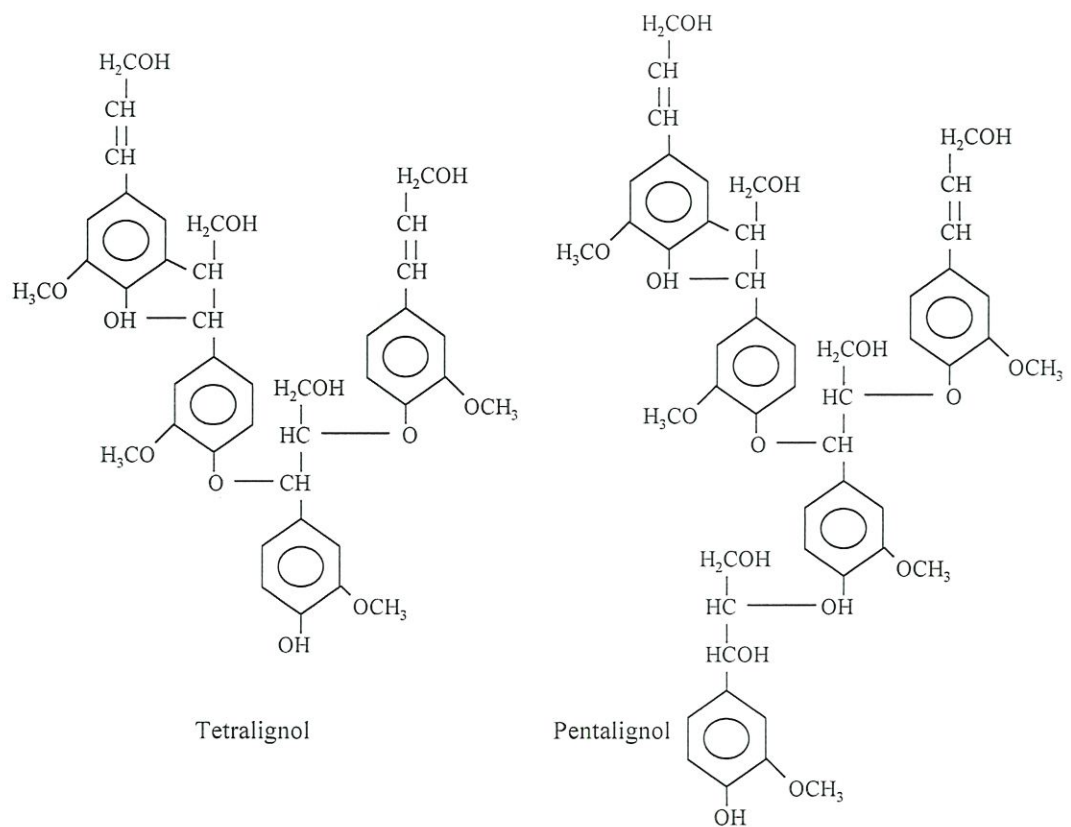
**Figura 4.2. - Transferência de elétrons no álcool trans-coniferílico e a formação dos radicais fenox.**

Na célula vegetal, o primeiro passo da polimerização lignínica é a formação de dímeros. A seguir as demais ligações se dão entre monômeros e os radicais livres do dímero formando a cadeia lignínica. A figura 4.4 mostra a formação de um tetra e um pentalignol.



**Figura 4.3. Ligação  $\beta$ -O-4 entre dois monômeros lignínicos (FENGEL, 1984)**

A lignina forma, em conjunto com os polissacarídeos presentes na célula vegetal, um complexo denominado Complexo Lignino-polissacarídeo (CLP) ou Complexo Lignino-carboidrato (CLC). Este fato é demonstrado pela dificuldade em se encontrar celulose, mesmo que altamente purificadas, livres totalmente dos traços de lignina. Da mesma forma não encontra-se lignina livre de polissacarídeos (FENGEL, 1984).



**Figura 4.4. Polimerização da lignina.**

O principal grupo funcional na lignina é o grupo metoxila. Contudo, são encontrados outros grupos funcionais como as hidroxilas, fenólicas e alifáticas, as carbonilas, carboxilas, éter, éster e duplas ligações (RYDHOLM, 1985; D'ALMEIDA, 1988).

A lignina, na célula vegetal está intimamente associada aos carboidratos por meios físicos e químicos. CASEY, 1985. menciona a absorção física entre a lignina e os carboidratos promovida pela formação de pontes de hidrogênio e pelas forças de van der Waals. Outras ligações do tipo éster-éter e fenil-glicosídica também são ligações covalentes possíveis entre a lignina e os carboidratos (CASEY, 1985). Estudos realizados por EFENDIDA e SHORYGINA, KOSHIJIMA, *et al.*, e ERIKSSON e LINDGREN, todos citados por CASEY, 1985, demonstraram a existência dos três tipos de pontes entre a lignina e os carboidratos. A quebra destas ligações é um dos objetivos da polpação e mais adiante do branqueamento da celulose.

## **5. A Química da Polpação Kraft.**

Como visto anteriormente, o objetivo da polpação é a remoção da maior quantidade possível de lignina da celulose com o mínimo de ataque à esta (ALBERT, 1997). As reações envolvidas neste processo não são completamente elucidadas em função de sua complexidade. Então, as principais reações envolvendo as duas principais substâncias da madeira, a lignina e a celulose, na polpação **kraft** serão abordadas neste item.

### **5.1. As reações da celulose.**

A reatividade da celulose é governada pela sua estrutura física e química. Os grupos hidroxilas podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação; os grupos acetais podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido como em meio alcalino; os grupos aldeídos terminais podem ser reduzidos para grupos álcoois, oxidados para grupos carboxila, ou, quando na presença de álcali, rearranjados para formar grupos finais alcoólicos ou carboxílicos (RYDHOLM, 1985; D'ALMEIDA, 1988; CASEY, 1985).

As reações de degradação, do ponto de vista da produção de celulose, são as mais importantes. A intensidade da ocorrência destas irá definir o rendimento do processo da polpação. As reações de degradação da celulose podem ser hidrolíticas, oxidativas ou microbiológicas (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985).

A degradação hidrolítica pode ocorrer tanto em meio ácido como em meio alcalino. A degradação hidrolítica em meio ácido pode ocorrer durante o processo de branqueamento onde os valores de pH são muito baixos. É extremamente dependente do pH do meio onde a reação ocorre. Sua velocidade é notadamente maior em temperaturas abaixo de 100° C se a concentração de ácido for alta. Em contrapartida a cloração, à temperatura ambiente, e a aplicação de dióxido de cloro, à 60-70° C,



não causam degradação acentuada, mesmo nos valores de pH usuais do processo, 2-3 (RYDHOLM, 1985). A degradação hidrolítica em meio alcalino é extremamente dependente da temperatura. Nas temperaturas aplicadas na polpação de celulose **kraft**, ao redor de 170° C, a degradação hidrolítica é apreciável.

A degradação hidrolítica, tanto em meio ácido como em meio alcalino, é extremamente estimulada pela presença de grupos eletrófilos introduzidos dentro das unidades monoméricas (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985). Os grupos carboxílicos estabilizam enquanto que os grupos carbonilas estimulam a hidrólise nas moléculas de celulose (RYDHOLM, 1985).

As reações de degradação podem ser homogêneas, quando a celulose é solúvel no meio da reação, ou heterogêneas, quando a celulose não é solúvel no meio da reação. Na degradação homogênea, há a geração de D-glucose como produto final. Na degradação heterogênea, ocorre em primeira instância a solubilização da celulose nas regiões amorfas, que são mais acessíveis à penetração do reagente. Logo após, a velocidade de hidrólise diminui, e se inicia a degradação da celulose nas regiões cristalinas ou ordenadas. A fração mais facilmente hidrolisável representa, geralmente 10-12% em massa de celulose (RYDHOLM, 1985).

As reações de degradação heterogêneas são muito mais importantes, do ponto de vista industrial, que as homogêneas. A degradação homogênea somente ocorre, em nível industrial, na produção de acetato de celulose. A degradação heterogênea ocorre durante o processo de polpação e branqueamento (RYDHOLM, 1985).

A degradação oxidativa heterogênea da celulose tem sido vastamente estudada. Os principais grupos oxidados são os grupos aldeído e as hidroxilas que leva a introdução, principalmente, de grupos carbonila e carboxilas em vários pontos da molécula de celulose. As ligações glicosídicas ativadas pelos grupos introduzidos na cadeia de celulose podem ser degradadas em meio alcalino ou ácido. Portanto, a

degradação oxidativa consiste em uma oxidação seguida de degradação hidrolítica (RYDHOLM, 1985).

Alguns oxidantes tem ação específica, atacando e formando apenas determinados grupos. Dentre estes oxidantes de ação específica, encontra-se o hipiodito, o clorito e o periodato. Os dois primeiros, sob condições cuidadosamente estabelecidas, oxidam apenas os grupos aldeídicos para grupos carboxílicos, e o último oxida os grupos hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6 para grupos aldeídicos. Alguns oxidantes não específicos, entre os quais o cloro-hipoclorito, oxidam tanto os grupos aldeídicos terminais, como os grupos hidroxilas, para carbonilas e carboxilas (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985).

Dependendo do pH, tem-se, no sistema cloro-hipoclorito, a predominância ou totalidade de cloro (em pH baixo) ou de íons hipoclorito (em pH alto). O ácido hipocloroso, presente em toda faixa de pH, embora predomine entre pH 3 e 6, é provavelmente, o oxidante ativo do sistema. No tratamento com cloro-hipoclorito, a velocidade da reação de oxidação da celulose e a natureza dos grupos oxidados dependem do pH da solução, sendo que a velocidade máxima da reação ocorre em pH 7 (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985).

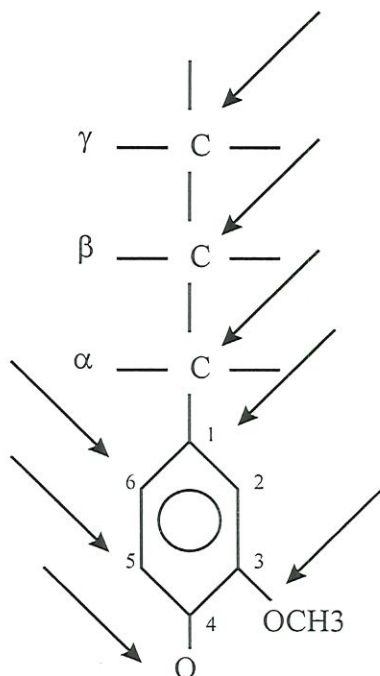
O dióxido de cloro, ao contrário dos demais oxidantes, possui pouca reatividade com relação à celulose, fato importante no seu uso como agente alvejante não-degradante (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985).

A degradação microbiológica da celulose consiste na hidrólise enzimática catalisada pela celulase, que é uma enzima produzida por bactérias e fungos (D'ALMEIDA, 1988).

## 5.2. As reações da lignina.

Sabe-se que as reações na polpação **kraft**, de forma geral, conferem à lignina maior solubilidade em meio alcalino e que o sulfeto de sódio acelera a degradação da lignina sem, no entanto, aumentar a degradação da celulose. Neste processo também são solubilizadas as hemiceluloses (ALVAREZ, 1990; CASEY, 1985).

A lignina é extremamente reativa, o que, de certa forma permite uma gama enorme de alternativas para sua transformação e conseqüente remoção. Tais reações ocorrem, tanto em meio ácido como em meio alcalino (D'ALMEIDA, 1988; RYDHOLM, 1985; CASEY, 1985). As reações que envolvem a lignina e que são de importância para o processo de obtenção da celulose são a hidrólise, a condensação, a halogenização a degradação e a oxidação. Para a polpação pelo processo **kraft**, aquelas que se desenvolvem em meio alcalino são as mais importantes (RYDHOLM, 1985).



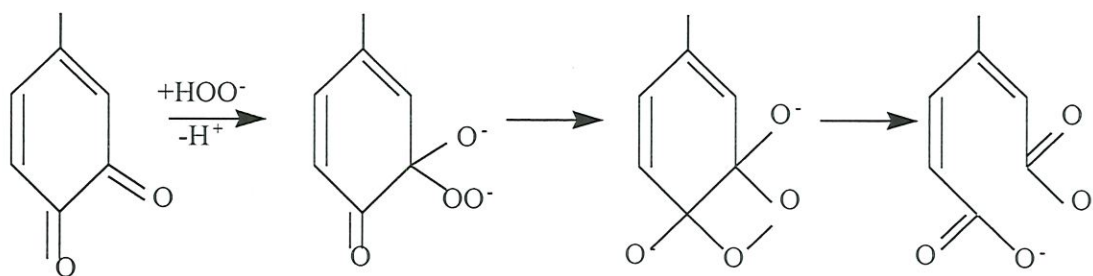
**Figura 5.1. Locais onde pode ocorrer reações com a lignina.**

Para o processo **kraft** há três tipos de quebra de ligações na lignina de relevante importância: i) a quebra das ligações  $\alpha$ -aril-éter nas unidades fenólicas que dá à mesma maior solubilidade e maior suscetibilidade à outras reações de degradação; ii) a quebra da ligação  $\beta$ -aril-éter nas unidades fenólicas onde os intermediários gerados são mais suscetíveis ao ataque dos íons sulfeto do que ao ataque dos íons hidroxila; iii) a quebra das ligações  $\beta$ -aril-éter de unidades fenólicas que causa a liberação de grupos fenólicos e glicólicos e a geração de espécies de baixo peso molecular e alta solubilidade.

A hidrólise alcalina ocorre quando a lignina é tratada com solução alcalina em temperaturas elevadas. A quebra da ligação  $\alpha$ -aril-éter acontece nestas condições. A quebra da ligação  $\beta$ -aril-éter é facilitada pela presença do íon hidrosulfeto. A formação destes grupos fenólicos é de grande importância nos processos alcalinos de polpação, em função de os mesmos darem à lignina a solubilidade em meio alcalino, como já mencionado (RYDHOLM, 1985; D'ALMEIDA, 1988).

A condensação alcalina da lignina tem sido pouco estudada em função de sua ocorrência ser muito reduzida. Sabe-se no entanto, que elas ocorrem simultaneamente às reações de degradação da lignina e que a presença dos íons sulfeto reduzem ainda mais a ocorrência das mesmas (CASEY, 1985). No processo de condensação vários carbânions gerados durante a degradação da lignina competem com os ânions nucleófilos ( $S^{2-}$ ,  $SH^-$  e  $OH^-$ ) pelos sítios reativos da lignina. A ação inibidora dos íons sulfeto sobre as reações de condensação e ao mesmo tempo degradativa sobre as moléculas de lignina tem sido demonstrada por ensaios em laboratório. Nestes experimentos, ligninas isoladas foram tratadas com hidróxido de sódio isolado e em associação com sulfeto de sódio. Após filtração em gel notou-se que o material dissolvido continha muito menos substâncias de alto peso molecular quando a lignina é tratada com sulfeto de sódio do que quando a mesma é tratada somente com hidróxido de sódio (CASEY, 1985).

A oxidação em meio alcalino da lignina, nos processos de produção de celulose ocorrem, principalmente pela utilização de hipoclorito, oxigênio e peróxido de hidrogênio. No branqueamento com hipoclorito, o íon hipoclorito e o ácido hipocloroso reagem com estruturas da lignina provenientes de estágios anteriores, como a polpação ou um estágio de branqueamento, transformando-os em ácidos carboxílicos ou em outros produtos de degradação solúveis em álcali. O íon peróxido pode ser introduzido no sistema ou ainda ser produzido pela auto-oxidação da lignina no estágio de aplicação do oxigênio (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL, 19884; RYDHOLM, 1985). É altamente nucleófilo sendo adicionado às estruturas carbonílicas ou carbonílicas conjugadas. A figura 5.2 mostra um exemplo de como ocorre a ação do peróxido sobre a molécula de lignina com a formação do ácido dicarboxílico.



**Figura 5.2. Formação do ácido dicarboxílico pela ação do peróxido de hidrogênio sobre a lignina.**

Os íons sulfeto, presentes na polpação **kraft**, reagem com a lignina tornando-se ligados à ela. As tioligninas formadas, muito solúveis em álcali, tem cerca de 2,5% de enxofre em suas ligações. Contudo, o enxofre não é uniformemente distribuído. As porções de menor peso molecular possuem mais enxofre que as porções de alto peso molecular. É certo que a associação dos íons sulfeto e hidrosulfeto em meio alcalino são muito mais nucleófilos que o álcali por si só, mesmo que em altas concentrações (CASEY, 1985).

## 6. A Química do Branqueamento.

As reações químicas do processo de branqueamento da pasta celulósica são muito complexas em função da grande quantidade de substâncias presentes na madeira e que reagem com os agentes branqueadores. A seguir serão abordados alguns aspectos referentes às reações envolvendo os principais produtos utilizados para o branqueamento e a lignina.

### 6.1. O Cloro e o Dióxido de Cloro.

Com relação aos produtos clorados, somente serão discutidos os aspectos referentes ao cloro propriamente dito e ao dióxido de cloro que são os mais utilizados agentes clorados no branqueamento da polpa celulósica.

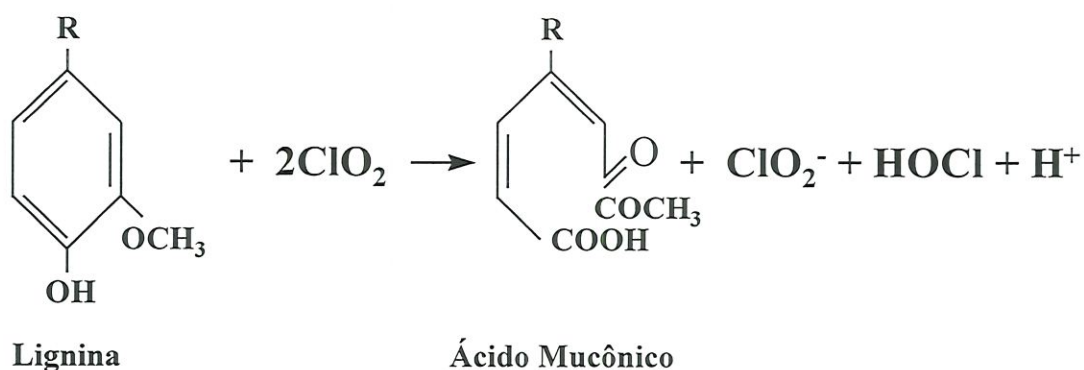
O cloro assume diferentes níveis de oxidação dependendo da forma como o mesmo se associa. Como exemplo pode-se citar o cloro dentro da molécula de dióxido de cloro onde o mesmo assume nível de oxidação igual a +4 enquanto que o cloro como cloro molecular tem nível de oxidação igual à 0. Assim, levando-se em consideração que a reação final de ambos com a lignina dará origem ao íon cloreto com nível de oxidação igual a -1, então tem-se uma mudança de cinco níveis de oxidação no caso do dióxido de cloro e de dois níveis de oxidação no caso do cloro molecular. Assim, pode-se dizer que o poder oxidante do dióxido de cloro é  $2\frac{1}{2}$  maior que o poder de oxidação do cloro (SOLOMON, *et al*, 1994).

Considerando que o branqueamento é, basicamente, a oxidação da lignina, então pode-se dizer que o dióxido de cloro é muito mais efetivo que o cloro para remover a lignina da celulose, por oxidação (SOLOMON, *et al.*, 1994; ALVAREZ, 1990)



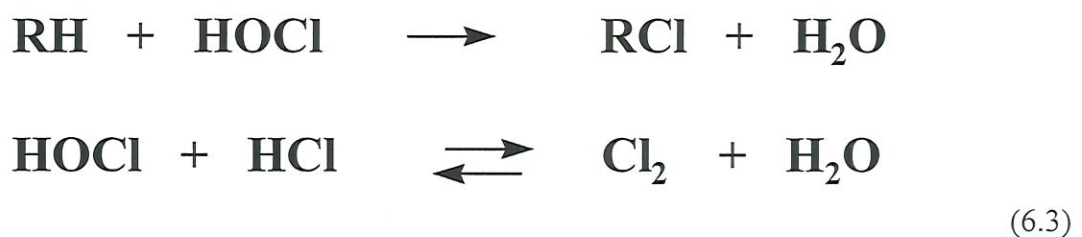
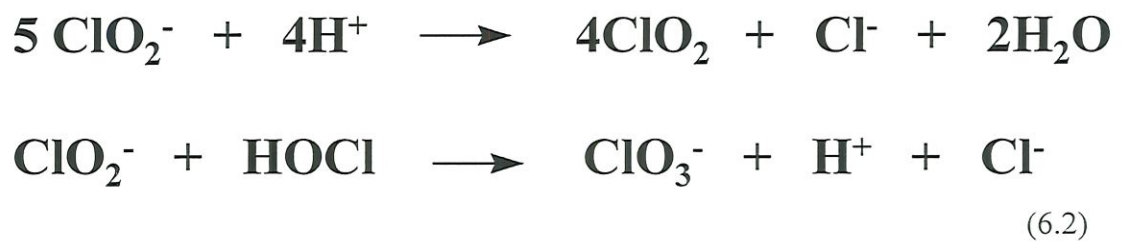
O cloro molecular atua muito mais como um agente de cloração. No processo de cloração, uma molécula orgânica RH reage com o cloro dando origem à um organoclorado. Por vezes, este R é um anel aromático dando origem à uma aromático clorado. No primeiro estágio do branqueamento, estima-se que aproximadamente metade do cloro adicionado combina-se com a lignina e a outra metade a oxida dando origem ao íon cloreto (SOLOMON, *et al.*, 1994).

O dióxido de cloro reage de forma diferente com a lignina durante o branqueamento. Este oxida a lignina a ácido mucônico segundo a reação na equação 6.1. O dióxido de cloro é reduzido ao íon clorito e ácido hipocloroso (SOLOMON, *et al.*, 1994).



(6.1)

O íon clorito se decompõe em meio ácido gerando novamente dióxido de cloro e o íon cloreto ou reage com o ácido hipocloroso para formar o íon clorato e cloreto (NI *et al.*, 1992, SOLOMON, 1994), como mostra a equação 6.2. O ácido hipocloroso por sua vez reage com o material orgânico originando compostos organoclorados. A reação pode ser direta ou indireta como mostra a equação 6.3 (SOLOMON, *et al.*, 1994). Na reação direta o organoclorado é formado diretamente a partir da reação do ácido hipocloroso com a substância orgânica. Na reação indireta, a concentração de ácido hipocloroso entra em equilíbrio com a concentração de cloro o que é dependente do pH do meio (SOLOMON, *et al.*, 1994).



Para valores de pH menores que 2, as espécies de cloro dominam sob a forma de  $\text{Cl}_2$  dissolvido, para valores de pH em torno de 5, dominam as espécies de HOCl e para as condições alcalinas com pH acima de 7, dominam o íon hipoclorito que se forma a partir da dissociação do ácido hipocloroso (SOLOMON, *et al.*, 1994). A equação 6.3 mostra este equilíbrio. Em condições ótimas de operação, o pH do branqueamento com cloro é da ordem de 1 e com dióxido de cloro da ordem de 3,5-4,5.

Assim, torna-se claro que a manutenção do pH é de fundamental importância durante o branqueamento em função de cada uma das espécies envolvidas reagirem de forma diferente com a lignina. O ácido hipocloroso, por exemplo, reage com as duplas ligações da lignina produzindo clorohidrina enquanto que o cloro com estas mesmas duplas ligações para formar produtos orgânicos diclorados, como mostrado na equação 6.4 (SOLOMON, *et al.*, 1994). O cloro é mais facilmente deslocado da clorohidrina durante a extração alcalina do que dos compostos orgânicos diclorados que tem maior estabilidade (SOLOMON, *et al.*, 1994). Assim, menores quantidades



de compostos clorados são produzidos a partir do ácido hipocloroso do que a partir do cloro. Como exemplo pode-se citar a geração de 2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano (TCDF) entre outros fenóis tetraclorados. O ajuste do pH faz com que menores quantidades de cloro estejam presentes em relação ao ácido hipocloroso, e assim, menores quantidades destes compostos são gerados (HISE *et al*, 1992).

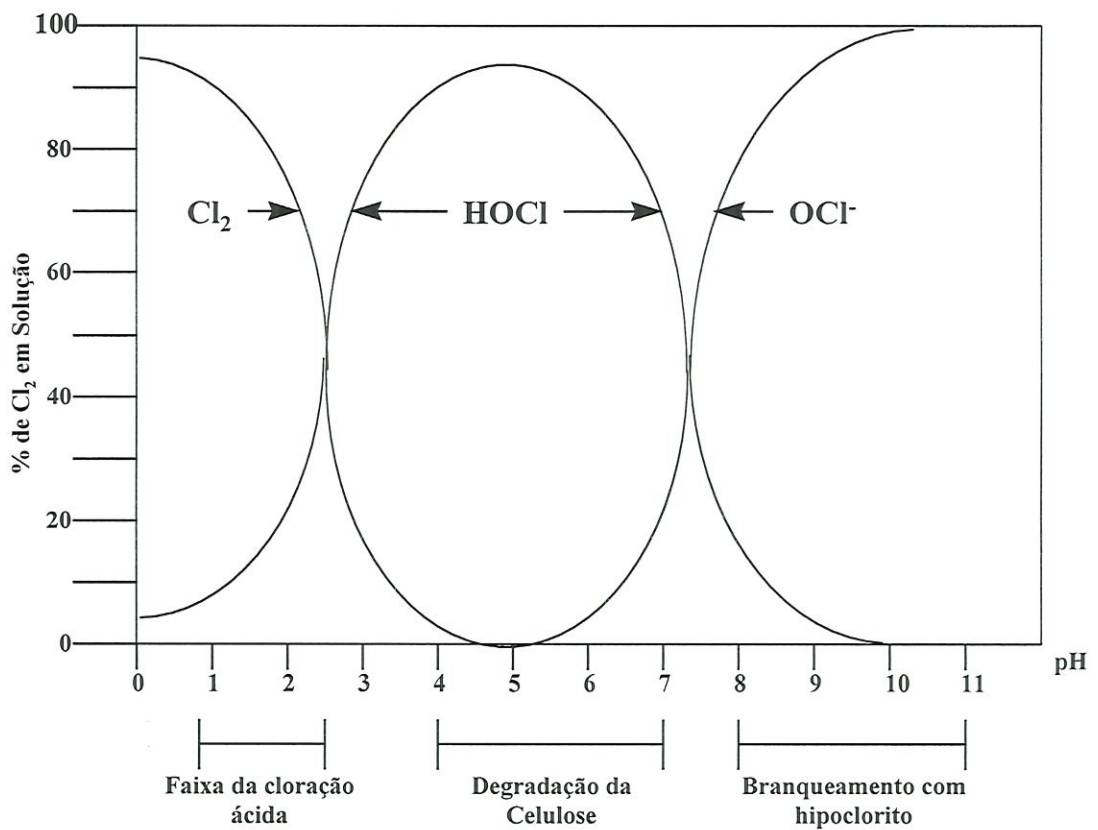
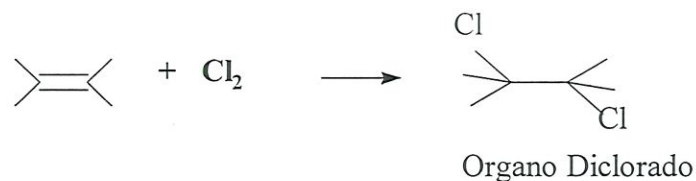
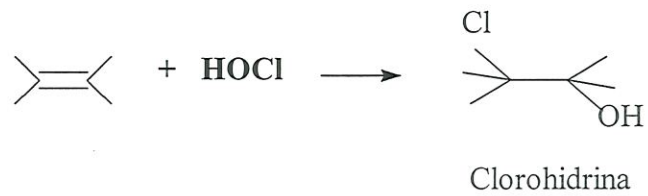
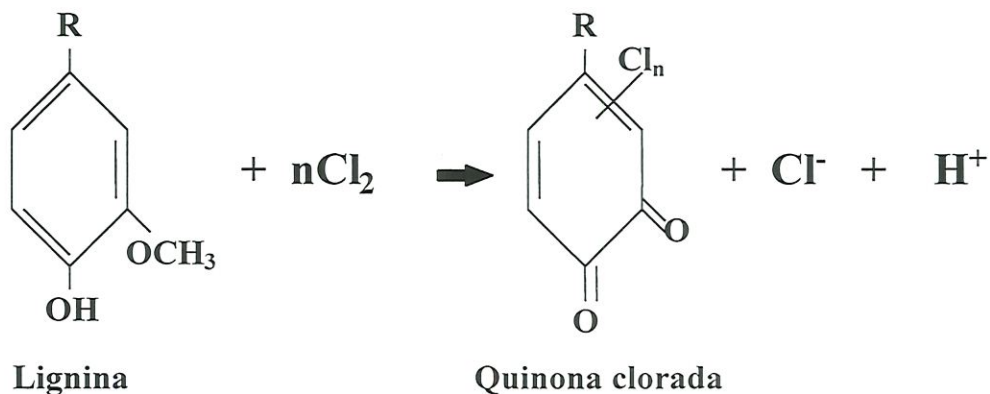


Figura 6.1. Equilíbrio cloro-água para diferentes valores de  $\text{pH}^{14}$ .



(6.4)



(6.5)

O ácido hipocloroso, como visto, é gerado durante as reações de oxidação da lignina pelo dióxido de cloro. Assim, a lignina que estará disponível para as reações com o ácido hipocloroso já está parcialmente oxidada. Assim, como resultado, o ácido hipocloroso irá reagir com maior quantidade de substâncias não aromáticas gerando substâncias de menor estabilidade como é o caso do ácido mucônico que darão origem às substâncias como as clorohidrininas que são degradadas durante a extração alcalina (SOLOMON, *et al.*, 1994).

## 6.2. Oxigênio.

Atualmente, o oxigênio e seus derivados são amplamente aplicados nos sistemas de branqueamento da polpa celulósica, em um ou mais estágios.

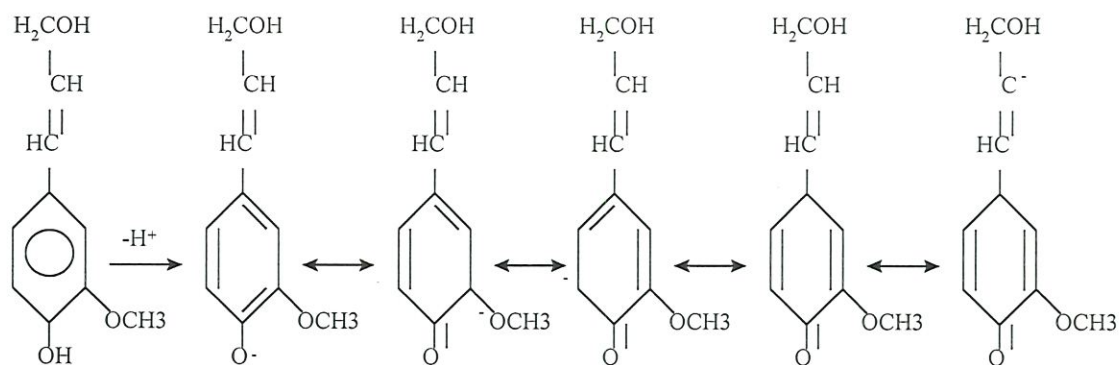
NIKITIM e AKIM, citados por CASEY, 1985, demonstraram, em 1956, pela primeira vez a viabilidade da aplicação de oxigênio molecular, em meio alcalino. Contudo, neste mesmo experimento, demonstraram que tais reagentes degradavam demasiadamente a celulose, baixando o rendimento e alterando as suas características mecânicas. A descoberta de compostos que inibem a ação do oxigênio sobre as fibras de celulose foi um importante passo para a aplicação do oxigênio em escala industrial. A primeira planta em escala industrial partiu em 1970. Do ponto de vista ambiental, a aplicação de oxigênio foi uma das grandes inovações pois permite que o resíduo da lavagem deste estágio seja enviado à planta de recuperação (CASEY, 1985).

A aplicação de oxigênio no branqueamento da polpa celulósica deve ocorrer sempre em associação com um álcali que deverá ter o mesmo cátion que o do álcali utilizado no cozimento. A aplicação de álcali tem por objetivo principal atingir níveis satisfatórios de reação sem, no entanto, ser necessário altas pressões de oxigênio (CASEY, 1985).

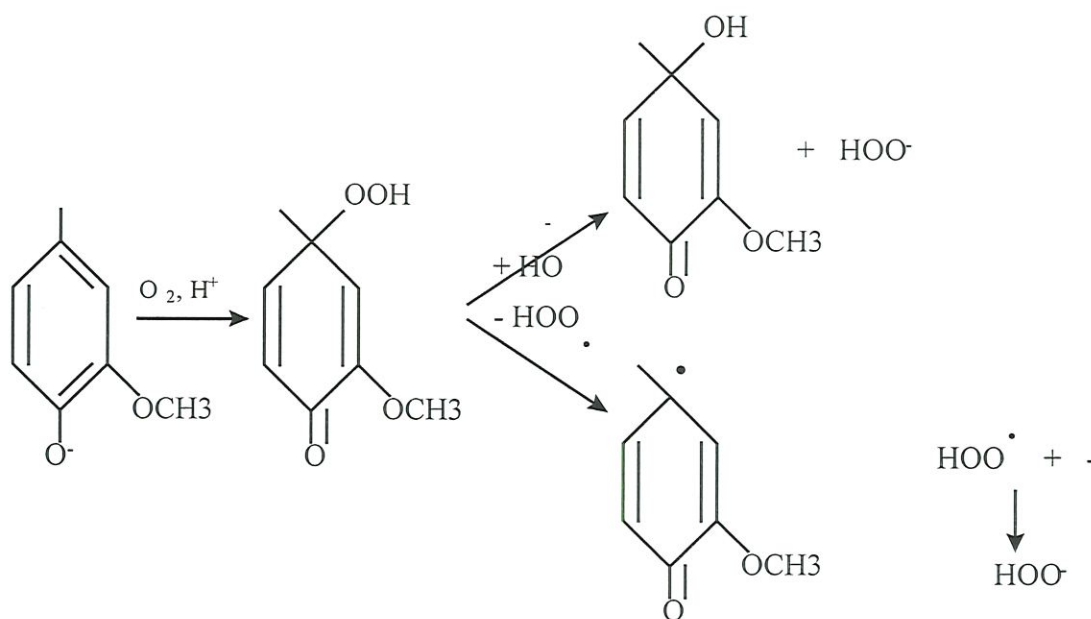
As reações do oxigênio com a lignina podem ocorrer por dois caminhos distintos. O primeiro a partir do ataque eletrofílico dos carbânios pelo oxigênio molecular e o segundo pela adição nucleofílica dos ânions hidroperóxidos, gerados durante a auto-oxidação da lignina, aos grupos carbonila (GIERER e IMSGARD, 1975).

A auto-oxidação em meio alcalino não está completamente elucidada. Contudo, acredita-se que, de forma geral, há, inicialmente, uma interação

substrato/base dando origem à um carbânion do substrato. Então, o carbânion do substrato reage com o oxigênio molecular dando origem ao peróxido de hidrogênio (FENGEL, 1984).



**Figura 6.2. Formação do carbânion.**



**Figura 6.3. Formação do peróxido de hidrogênio a partir de unidades fenólicas.**

O peróxido de hidrogênio, por sua vez, ataca os grupos carbonilas e os átomos de carbono ligados a estes. O resultado desta reação é, além do produto da lignina atacada, água e oxigênio molecular. Assim, é de esperar que as reações

envolvendo a oxigenação de estruturas se siga a esta (GIERRER e IMSGARD, 1975).

CHANG e GRATZL, 1975, citam que as reações envolvendo a lignina na presença de oxigênio em meio alcalino ocorrem de várias formas em função da variedade de espécies oxidantes geradas nas reações primárias do oxigênio molecular.

## 7. Os Aspectos Ambientais do Branqueamento da Polpa Celulósica.

Somente os aspectos ambientais relacionados aos efluentes líquidos gerados durante o branqueamento da celulose serão abordados a seguir.

O branqueamento tradicional (**standard** ou STD) requer grandes quantidades de água. Em processos de branqueamento com multi-estágios o consumo de água pode ultrapassar uma centena de metros cúbicos por tonelada de polpa celulósica produzida. A grande dificuldade em se recircular os efluentes dos estágios onde há a aplicação de cloro ou de seus derivados é o fato de que o acúmulo de cloretos no sistema de licor pode causar severos problemas na caldeira de recuperação com a formação de depósitos de cloreto de potássio nos tubos do superaquecedor e, em consequência, a ocorrência de corrosão dos mesmos (ROXARÉ *et al.*, 1997; AXEGARD *et al.*, 1993). O problema pode ainda persistir mesmo nas seqüências livres de compostos clorados (seqüências TCF) cujo circuito de águas seja fechado, em função da concentração natural de cloretos e potássio na madeira. Assim, para os processos onde o circuito de água são fechados, sistemas de recuperação com purgas tem sido sugeridos (ROXARÉ *et al.*, 1997).

Muitas alterações no processo de branqueamento tem sido sugeridas para que o volume de água consumida por tonelada de polpa celulósica produzida seja o mínimo possível. A reutilização do filtrado, de um estágio, na lavagem de outro é prática comum, mesmo nas indústrias de branqueamento convencional, como mostrado anteriormente. Usualmente, nestes casos, o filtrado da extração alcalina é utilizado na lavagem do estágio da cloração e/ou na lavagem dos gases oriundos das torres de branqueamento, tanques de massa e lavadores em função de os valores de pH dos mesmos serem relativamente altos, em torno de 9,0.

A alternativa de se evaporar e queimar os efluentes gerados nas etapas de branqueamento esbarram no fato de que a quantidade de material orgânico contido

nos mesmos são muito baixas e necessitariam de grandes quantidades de energia para que possam ser concentradas ao ponto ideal para sua oxidação térmica. Tal queima, por sua vez, geraria somente pequenas quantidades de energia em função da baixa massa de compostos orgânicos disponíveis (CASEY, 1985). Estima-se que a recirculação total dos efluentes de uma indústria de polpa celulósica TCF acarretaria um aumento da ordem de 30% na água a ser evaporada pela planta de evaporação (ALBERT, 1997).

A recirculação total ou parcial dos efluentes do branqueamento tem dois impactos positivos; i) redução do consumo de água e da geração de efluentes; ii) redução da carga orgânica no efluente bruto.

Contudo, a carga orgânica contida nos efluentes do branqueamento não é o principal problema ambiental dos efluentes da indústria de polpa celulósica e papel. Esta é, como já mencionado, eficientemente removida por processos biológicos de tratamento (YIN *et al.*, 1994). A grande questão é a variedade e complexidade dos compostos presentes em tais efluentes (AXEGARD, *et al.*, 1993). Assim, a toxicidade dos efluentes gerados no branqueamento tem sido estudada extensamente, sendo a grande preocupação dos estudiosos no assunto. Estudos demonstraram que os efluentes mais tóxicos dentro de uma indústria de polpa celulósica **kraft** branqueada são os oriundos do primeiro estágio da extração alcalina (PRIHA, 1991).

Muitos esforços tem sido realizados para caracterizar os efluentes de uma indústria de polpa celulósica e papel **kraft** e, desde então, centenas de compostos já foram identificados. Do ponto de vista ecotoxicológico, os compostos mais perigosos são aqueles de baixo peso molecular em função do seu potencial de penetração na membrana plasmática (STOKMANN *et al.*, 1980; LANGI e PRIHA, 1988; PRIHA, 1991). Contudo, os compostos de alto peso molecular, apesar de sua baixa penetrabilidade na membrana plasmática, podem ser quebrados em compostos de baixo peso molecular por meios biológicos ou químicos (PRIHA, 1991).

Estudos de mutagenicidade (efeitos sobre o material genético dos organismos) são usualmente conduzidos utilizando-se células bacterianas, de leveduras e de mamíferos. O teste mais comum é o teste de Ames que faz uso da bactéria *Salmonella typhimurium*.

Os efluentes não tratados de indústrias de polpa celulósica branqueada **kraft** apresentam-se como mutagênicos tanto para os teste com bactérias como para os conduzidos com mamíferos (PRIHA, 1991; ANDER, *et al.*, 1977; HOGLUND, *et al.*, 1979). Os efluentes do estágios da cloração apresentam-se como mutagênicos em todos os casos estudados, mas, os sistemas biológicos de tratamento tem se demonstrado eficientes na remoção da mutagenicidade Ames. O mesmo não ocorre para a mutagenicidade para mamíferos (LANGI e PRIHA, 1988).

Os efluentes da cloração foram classificados por HOUK (1992), citado por ROSA e PIRES (1995), como sendo de alto potencial mutagênico. Na mesma classificação, os efluentes misturados de uma indústria de polpa celulósica **kraft** branqueada, antes do tratamento, foram considerados de potencial mutagênico moderado e os efluentes tratados por lagoas aeradas foram como de baixo potencial mutagênico (HOUK (1988) in ROSA E PIRES, 1995).

Foram listados 250 compostos diferentes (ácidos, fenólicos e neutros) encontrados nos efluentes de uma indústria de polpa celulósica **kraft**. Aproximadamente 20% dos compostos apresentavam toxicidade aguda para diferentes organismos testados. Contudo, tais compostos nem sempre são encontrados nestes efluentes nas concentrações que são tóxicos (SUNTIO *et al.*, 1988).

KRINGSTAD e LINDSTRON (1984), citado por PRIHA (1991), estimaram que ao redor de 30% dos compostos clorados gerados no estágio da cloração e



aproximadamente 5% dos gerados na extração alcalina são compostos de baixo peso molecular ( $PM < 1000$ ). Destes, apenas 10% no estágio da cloração e 35% do estágio da extração alcalina já foram identificados.

O potencial tóxico das substâncias é influenciado por suas características físicas e químicas tais como a solubilidade na água, a tendência de dissociação, a pressão de vapor e a lipofilicidade. Usualmente, a lipofilicidade é expressa pelo coeficiente  $K_{ow}$  (partição octanol/água). Compostos com  $K_{ow}$  acima de 1000 são considerados potencialmente bioacumuláveis (PRIHA, 1991).

Os compostos fenólicos clorados, as resinas cloradas e não cloradas e os ácidos graxos são compostos que muitos estudos tem demonstrado como sendo grandes contribuintes no incremento da toxicidade dos efluentes da indústria de polpa celulósica e papel (PRIHA, 1991).

NEILSON *et al.* (1990) enfatizaram a importância das reações de biotransformação dos compostos presentes nos efluentes. Metabólitos altamente lipofílicos indutores de efeitos tóxicos letais e subletais foram formados a partir dos compostos fenólicos presentes nos efluentes de uma indústria de polpa celulósica. Assim, torna-se claro que, além do conhecimento dos compostos gerados nos estágios de branqueamento, é necessário maiores conhecimentos referentes às possibilidades de biotransformação dos mesmos após o despejo dos mesmos no meio ambiente.

Fica claro no exposto nos parágrafos acima que os problemas referentes à aplicação de cloro e de seus compostos no branqueamento da polpa celulósica estão relacionados à geração de compostos organoclorados que representam alto potencial tóxico e mutagênico. Contudo, muitas das substâncias naturais da madeira causam efeitos deletérios de igual magnitude quando comparadas a muitas das substâncias cloradas geradas nas seqüências de branqueamento que utilizam cloro ou outros

compostos clorados. MCLEAVY (1987), citado por PRIHA (1991), determinou a LC50 (concentração letal à 50% dos organismos testados) para truta arco-íris para compostos clorados presentes nos efluentes do branqueamento STD e para substâncias encontradas na madeira. Compostos fenólicos clorados apresentaram LC50 entre 200 e 2800 µg/L, os ácidos resínicos apresentaram LC50 entre 400 e 1700µg/L. Nota-se, neste estudo que alguns compostos naturais são mais tóxicos que outros gerados durante o branqueamento da polpa celulósica. ALBERT (1998) cita a chamada “substância X”, responsável pela toxicidade dos efluentes oriundos de seqüências TCF de branqueamento.

Os valores de AOX (**Adsorbable Organic Halogen**) tem sido utilizados amplamente para definir os níveis de emissão de compostos perigosos pelas indústrias de polpa celulósica e papel. Para as indústrias que utilizam cloro no estágio da cloração os valores de AOX variam de 1,5 a 8,0 Kg/adtb (adtb - **air dried bleached pulp ton**) ( AXEGARD *et al.*, 1993). As indústrias com maiores níveis de AOX são aquelas com altas cargas de cloro no estágio da cloração em função da inexistência da pré-deslignificação com oxigênio. Os valores mais baixos de AOX são encontrados nos efluentes das indústria relativamente modernas que fazem uso de sistemas de pré-deslignificação com oxigênio e de lavagem mais eficientes além de possuírem sistemas secundários de tratamento de efluentes mais eficientes.

As alternativas para redução dos níveis de toxicidade e mutagenicidade dos efluentes das indústrias de polpa celulósica tem levado em consideração basicamente as alterações nos processos de polpação que visem a redução da geração de compostos orgânicos clorados ou não, mas que possam ser as responsáveis por tais efeitos aos organismos aquáticos testados.

No próximo item serão discutidas as alterações possíveis no fluxo produtivo de polpa celulósica que visam a redução dos impactos ambientais da indústria de polpa celulósica e papel.

## **8. Alterações no Processo de Produção de Polpa Celulósica Branqueada “Kraft”.**

Muitas são as alterações possíveis para introdução nos fluxos produtivos de polpa celulósica **kraft** branqueada com o objetivo de diminuir o impacto ambiental dos mesmos. Apesar de que, a maioria das alterações tem impacto direto na redução da carga orgânica e volumétrica dos efluentes gerados, o grande objetivo das mesmas é a redução na emissão de compostos organoclorados.

As alterações necessárias para a redução de compostos organoclorados baseiam-se em dois pontos; i) o aumento da eficiência da deslignificação e lavagem nos estágios de polpação e pré-branqueamento por modificações no processo ou por substituição dos produtos químicos adicionados ; ii) a alteração nos produtos químicos adicionados no processo de branqueamento.

### **8.1. Alterações na Polpação.**

#### **8.1.1. Polpação.**

As alterações realizadas no processo da polpação sempre tem por objetivo aumentar o grau de deslignificação da polpa celulósica diminuindo a concentração de lignina residual e, assim, a necessidade de produtos químicos branqueadores nos estágios subsequentes do processo sem que com isto haja redução no rendimento do processo, ou seja aumento da degradação da polpa celulósica. A deslignificação estendida, a polpação com álcool, a holopolpação, a polpação com ácido nítrico, a polpação com oxigênio, a fenol polpação, a polpação hidrotrópica e a polpação com soda e antraquinona são exemplos de alterações cujo principal objetivo é a redução de lignina na polpa produzida e a consequente diminuição do consumo de produtos químicos no branqueamento (SPRINGER, 1993).

Contudo, o aumento dos níveis de deslignificação durante a polpação resulta no maior ataque da polpa celulósica, reduzindo o rendimento do processo e alterando as características mecânicas da polpa celulósica produzida.

Uma das alterações mais comuns no processo de polpação **kraft**, cujo objetivo é aumentar a deslignificação sem prejuízos para os processos, diz respeito à aplicação de produtos que venham a catalisar o ataque do licor de cozimento às moléculas de lignina ou ainda que venham a proteger as fibras de celulose enquanto as moléculas de lignina são atacadas. A aplicação destes compostos tem a vantagem de não exigirem investimentos demasiados e permitem, em certos casos, quando a redução do impacto ambiental não é o foco principal, o aumento de produção.

A antraquinona é um exemplo de produto aplicado para catalisar a atuação dos produtos químicos do licor sobre as moléculas de lignina. A antraquinona tem se demonstrado como sendo efetiva na aceleração da polpação alcalina e na estabilização dos carboidratos não alterando o rendimento dos processos.

A antraquinona, insolúvel no licor de cozimento, inicialmente, em função desta propriedade, se difunde pelo meio reativo. Por meio de redução eletroquímica, as moléculas de antraquinona são solubilizadas no meio. Elétrons dos grupos aldeídos presentes na porção final dos polissacarídeos são cedidos às moléculas de antraquinona. A perda de elétrons pelos grupos aldeídos os transforma em grupos carboxílicos ácidos (BLAIN, 1993). Este processo, além de propiciar solubilidade às moléculas de antraquinona, também estabilizam as moléculas de polissacarídeo evitando a formação do chamado **peeling** (micro escamas na superfície das fibras de celulose).

A forma solúvel e reduzida da antraquinona é a antrahidroquinona. Esta ataca pontos específicos da lignina cedendo elétrons que causam a quebra de ligações na molécula lignínica. Podemos, então dizer que a antraquinona atua como um

catalisador redox, transferindo elétrons dos polissacarídeos para a lignina. Neste processo a forma original da antraquinona oxidada é alcançada (SILVA JUNIOR et al., 1998; PARTHASARANTHY, et al., 1995; BLAIN, 1993).

A possibilidade de se obter maiores níveis de deslignificação durante a polpação com antraquinona leva o processo à reduzir a aplicação de produtos químicos durante as etapas de branqueamento, gerando com isso, menor quantidade de substâncias secundárias como os organoclorados por exemplo.

### **8.1.2. Lavagem - Pré-branqueamento.**

O estágio da lavagem tem fundamental importância no controle da concentração de compostos que são enviados ao branqueamento. Este processo, como já mencionado, tem por objetivo separar da polpa celulósica o licor de cozimento e os compostos orgânicos derivados da deslignificação no estágio da polpação. A lavagem em contracorrente, já muito bem desenvolvida, permite a recuperação quase que total dos produtos químicos da polpação além de reduzir enormemente a carga orgânica dos efluentes do branqueamento.

Os principais fatores que interferem na eficiência da lavagem são a concentração de impurezas na suspensão de polpa celulósica que podem vir a contribuir para o entupimento da malha de lavagem e a concentração de compostos solúveis no líquido de lavagem. Este segundo, no entanto, é limitado em função da necessidade de se manter níveis adequados de concentração de sólidos no licor que é enviado ao sistema de evaporação (CASEY, 1985; SPRINGER, 1993).

Contudo, a lavagem por si só não tem função deslignificadora. Assim, a introdução de sistemas de oxidação da lignina que visem a redução do número kappa e aumentem a concentração de compostos para queima na caldeira de recuperação é a alteração sugerida para os sistemas de lavagem utilizados.

A pré deslignificação com oxigênio e/ou com peróxido de hidrogênio são exemplos da aplicação de sistemas que visam, anteriormente ao branqueamento, ainda na lavagem, a redução da concentração de lignina na polpa celulósica. Nestes sistemas a polpa celulósica, após passar por um sistema de lavagem em contracorrente, passa por um reator pressurizado onde ocorre a aplicação de oxigênio, peróxido ou a associação de ambos. Após os reatores, a polpa celulósica passa por mais um sistema de lavagem em contracorrente. O Filtrado deste estágio de lavagem é utilizado no estágio que precede os reatores.

Usualmente, a pré-deslignificação com oxigênio reduz cerca de 35% do total de lignina presente na polpa celulósica tratada. Pode chegar a 50% no caso de polpa celulósica proveniente de coníferas (GOMES et al., 1998).

## **8.2. Alterações no branqueamento.**

As alterações no branqueamento vão desde a substituição em vários níveis do cloro pelo dióxido de cloro, passando pela eliminação total do cloro elementar (ECF), até a completa eliminação dos compostos clorados (TCF).

Estas alterações permitem ou exigem ainda outras modificações que terão efeitos, positivos ou não, no que diz respeito ao consumo de água nos estágios de branqueamento. A substituição total dos compostos clorados permite maiores níveis de recirculação desde que o sistema de evaporação suporte a nova carga de água a ser evaporada e a caldeira de recuperação a nova carga de material a ser queimado (ALBERT, 1998).

### 8.2.1. Substituição do Cloro por Dióxido de Cloro.

É provada que a substituição do cloro por dióxido de cloro reduz a emissão de compostos clorados pelos efluentes do processo de branqueamento de forma diretamente proporcional ao aumento da substituição (ALBERT, 1998; LIEBERGOTT, *et al.*, 1991; SOLOMOM *et al.*, 1994; JONCOURT, *et al.*, 1995). Os mesmos experimentos que mostram a redução de organoclorados expressos como AOX também mostram que redução de cor, DBO e DQO nos efluentes dos estágios de branqueamento (LIEBERGOTT, *et al.*).

A substituição do cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio do branqueamento foi uma das primeiras etapas direcionando tais indústrias à implantação de seqüências de branqueamento ECF. PRYKE E MACKENZIE, 1996, realizaram pesquisa por meio de questionários à trinta e nove empresas no Canadá que operavam cinquenta e uma plantas de branqueamento. Tal estudo demonstrou que todas as empresas realizavam, mesmo que em graus reduzidos, a substituição de cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio de suas plantas de branqueamento.

De forma geral, a maioria das indústrias operavam com 100% de cloro no primeiro estágio do branqueamento o que acarretava a geração de grandes quantidades de compostos clorados de elevado risco. Outras utilizavam apenas uma porção de dióxido entre 10 e 30% o que apesar de baixo propiciava grandes melhorias na qualidade dos efluentes do branqueamento. LIEBERGOTT *et al.*, 1990, demonstraram que a substituição de 30% do cloro por dióxido de cloro permite redução da ordem de 40% nos valores de AOX, 20% nos valores de cor, 10% na DBO e 20% na DQO nos efluentes do primeiro estágio e 50%, 70%, 20% e 30%, respectivamente, nos efluentes da extração alcalina, para branqueamento com a seqüência C(D)EoDED.

YIN et al., 1994, testaram três níveis de substituição - 40, 70 e 100% - de cloro por dióxido de cloro. Neste estudo notaram que a substituição do aumento do nível de substituição de 40 para 100% de cloro por dióxido de cloro acarretava redução da concentração de policlorofenóis nos efluentes do branqueamento, assim como redução dos valores de cor, DBO e DQO. Alguns compostos como o 3,4,5-Triclorocatecol passaram de uma concentração de 364 ppb para abaixo do limite de detecção do método empregado (1,0 ppb). Outros tiveram suas concentrações reduzidas em 6 a 15 vezes, como foram os casos do 4,5,6-Tricloroguaiacol e do 3,4,5-Tricloroguaiacol.

STINCHFIELD e WOODS, realizaram experimento na indústria de polpa celulósica Wauna localizada no estado americano Oregon. Foram testados vários níveis de substituição de cloro por dióxido - 10, 50, 70, 90 e 100% - para a seqüência CDEOHD. A concentração de 2,3,7,8-Tetraclorodibenzoparadioxina (TCDD) foi reduzida de 48 para 20 ppq com o aumento da substituição de cloro por de dióxido de cloro de 10 para 50%. Esta concentração caiu para níveis abaixo do limite de detecção do método utilizado para uma substituição de 70%. A concentração de 2,3,7,8-Tetraclorodimetilfurano (TCDF) foi de 124, 92, 17 e 31 ppq para as substituições 10, 50, 70 e 90%, respectivamente. Para o nível de substituição de 100% a concentração de 2,3,7,8-TCDF caiu para abaixo do limite de detecção do método empregado.

SPENGEL *et al*, 1994, testaram os efluentes de oito fábricas para comparar a concentração de clorofenóis nos efluentes do branqueamento das mesmas. As fábricas, em ordem de um a oito, apresentavam as seguintes relações  $Cl_2:ClO_2$ ; 100:0, 30:70, 90:10, 15:85, 50:50, 0:100, 70:30 e 0:100. Observaram que os menores níveis de organoclorados formados durante o branqueamento eram das fábricas com maiores valores de substituição de cloro por dióxido de cloro (fábricas 5, 6, e 8). Notaram também que uma das fábricas que não possuía pré-deslignificação com



oxigênio, mesmo com elevados valores de substituição, não apresentara resultados comparáveis às indústrias que possuíam tal sistema (fábrica 4).

HINCK E STUART, 1998, reportaram a experiência da Simpson Tacoma Kraft Company, EUA com 100% de substituição do cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio do branqueamento. A seqüência de branqueamento atual da fábrica é DcEopD e DEopD durante o experimento. Uma primeira alteração na seqüência de branqueamento que levou à um nível de substituição de 85% mostrou redução aos níveis não detectáveis de TCDD no efluente bruto. Os resultados do experimento com 100% de substituição mostraram a grande influência do número kappa na geração de AOX, mesmo considerando tal substituição. Para valores do número kappa menores que 26 houve redução dos valores de AOX, Dioxinas, clorofórmio e clorofenóis. Valores acima de 26 como era comum antes do teste, os valores das variáveis acima citadas só se mantinham com a redução da produção de 550 para 520ton/dia.

A grande limitação da substituição do cloro por dióxido de cloro encontra-se na limitada capacidade de produção de tal reagente pelas próprias indústrias de polpa celulósica. Assim torna-se necessário, para um bom andamento do processo quando em substituições em níveis elevados, acima de 80% por exemplo, alterações no processo que possibilitem a redução da quantidade de material que será enviado ao branqueamento junto a polpa celulósica. É desejável trabalhar-se com valores de número kappa mais baixos que os usualmente aplicados no branqueamento com altas taxas de aplicação de cloro. MCDONOUGH *et al.*, 1998, demonstraram o efeito da eficiência da lavagem nas características dos efluentes de uma seqüência onde houvera substituição de 100% do cloro por dióxido de cloro. Baixos níveis de lavagem levaram ao aumento do número kappa e em conseqüência maior quantidade de produtos foi necessária para manter a alvura desejada na polpa. Há aumento da carga de organoclorados no efluente final.

Em muitas outras experiências, os bons resultados sempre estiveram associados à alterações adicionais na seqüência de branqueamento, além da substituição do cloro pelo dióxido de cloro. PRYKE *et al.*,1993, relatam que, para implantarem uma seqüência livre de cloro elementar, manter os níveis de qualidade da polpa e obter redução do impactos dos efluentes na Weyerhaeuser Canada Ltd., empresa canadense de 1500 ton/dia de polpa celulósica **kraft** branqueada, tiveram que, aumentar a capacidade da planta de produção de dióxido de cloro, eliminar o estágio hipoclorito da seqüência de branqueamento e converter o estágio EO em um estágio EOP. A seqüência CDEOHDED foi alterada para DEOPDED. No mesmo trabalho, os autores citam a importância de se manter valores do número kappa sempre abaixo dos níveis utilizados para seqüências com cloro elementar para que não fosse necessário o aumento da dosagem de produtos químicos nos últimos estágios da seqüência de branqueamento. Após a implantação, houve redução de 30% dos valores de cor, 65% dos valores de AOX, Organoclorados de alto peso molecular foram encontrados somente em valores abaixo de 0,1 ppb e 98% da toxicidade relacionada a clorofenóis foi eliminada.

A substituição do cloro pelo dióxido de cloro tem outra vantagem além da redução da cor, DBO/DQO e compostos organoclorados - a redução do consumo de água. Será mostrado mais adiante, que as alterações no processo produtivo levam, cada vez mais, as indústrias de polpa celulósica e papel para o fechamento dos seus circuitos de águas e efluentes. A substituição total do cloro pelo dióxido, reduz de forma significativa a concentração de cloretos o que possibilita a inclusão dos efluentes do branqueamento no circuito de evaporação, desde que aplicadas técnicas para redução destes compostos. ALBERT, 1998, cita a possibilidade da implantação de uma fábrica **Efluent Free** de seqüência DEDED, precedida de pré-deslignificação com oxigênio. Em contrapartida, o mesmo autor cita a experiência mal sucedida de uma das maiores indústrias de polpa celulósica do mundo que perseguiu e desistiu desta idéia.

Contudo, a experiência de fábricas no Brasil, como é o caso da Jari Celulose, mostra que reduções no consumo de água podem ser alcançados pela reutilização dos filtrados do branqueamento no próprio branqueamento. Assim, em 1995, uma série de alterações foram realizadas no fluxo de filtrado desta indústria que culminou na redução de cerca de 20m<sup>3</sup>/adtb de água de fábrica. Numa seqüência de branqueamento DC(90:10 - 0:100) EopDED, as alterações consistiram na reutilização dos efluentes dos estágios alcalinos nos estágios ácidos o que permite maior solubilização dos compostos orgânicos e organoclorados gerados nos estágios ácidos (Relatório Interno - Jari Celulose S/A). Uma das limitações da recirculação dos filtrados do branqueamento é o aumento da toxicidade dos mesmos (FARR, 1995).

O sucesso da substituição do cloro pelo dióxido de cloro em seqüências de branqueamento não depende único e exclusivamente do grau de substituição. É claro, quando compara-se os meios pelos quais tais produtos agem durante o processo de branqueamento, que a redução da geração de compostos organoclorados será tanto maior quanto maior for os níveis de substituição. Contudo, o controle efetivo do processo de branqueamento com dióxido permite o aproveitamento máximo de suas vantagens quando o caso é reduzir a quantidade de compostos organoclorados gerados. Um dos principais fatores relacionados ao branqueamento com dióxido de cloro é o pH do meio. KOLAR, et al., citado por SCHWANTES, et al., (1996), demonstrou que o branqueamento da polpa celulósica com dióxido de cloro a pH 2,5 apresentava maior concentração de cloro elementar e ácido hipocloroso do que com pH 4,5. Este fato contribui para a formação de maior quantidade de compostos organoclorados no processo em função de, tanto o cloro elementar como o ácido hipocloroso tenderem às reações de substituição com a lignina (SCHWANTS, et al., 1995).

Outra forma de se reduzir a geração de compostos organoclorados durante o branqueamento com dióxido de cloro é a adição de um sequestrante de ácido

hipocloroso (NI et al., 1994). O clorito é apresentado como sendo uma das alternativas pois este reage com o ácido hipocloroso regenerando o dióxido decomposto. A importância em se reduzir a geração de ácido hipocloroso é o fato de este ser responsável pela formação de quase 50% dos compostos organoclorados gerados (NI et al., 1994).

### 8.2.2. Eliminação dos Compostos Clorados.

A transformação de processos STD em processos ECF, como mostrado anteriormente, reduz enormemente os níveis de geração de compostos organoclorados. A implantação de sistemas ECF podem ser feitas simplesmente pela substituição total do cloro elementar da seqüência de branqueamento. Isto é possível quando não há limitação na produção de dióxido de cloro pela planta química. Em muitos casos ainda, há a necessidade de se baixar o número kappa na entrada do branqueamento, após os estágios de lavagem. E isto só se faz pelo aumento da deslignificação, pela implantação da pré deslignificação com oxigênio ou pela introdução de um sistema alterado de polpação que permita maiores níveis de deslignificação sem comprometimento da qualidade da polpa celulósica. Em outros casos, com maior demanda de investimentos, a seqüência de branqueamento é praticamente toda alterada.

Para a implantação de seqüências TCF, as exigências são maiores, e em consequência os investimentos necessários. Este é o grande fator que tem limitado a conversão de indústrias com seqüências STD ou ECF para seqüências TCF.

Em adição, muitas das seqüências adotadas levam em consideração a utilização de estágios para a eliminação de metais em transição como o ferro, cobre e manganês, naturalmente presentes na madeira e concentrados em função dos ciclos de recuperação característicos das indústrias de polpa celulósica **kraft**. Tais metais aceleram a degradação dos oxidantes utilizados nas seqüências de branqueamento

TCF, como o peróxido de hidrogênio e ozônio (LAPIERRE et al., 1997). Nas seqüências STD e ECF tais metais são eliminados nos estágios ácidos de branqueamento. No caso das seqüência TCF, tem se estudado a implantação de estágios específicos para eliminação de metais, como a quelação com EDTA ou DTPA (ácido etilenodiamino tetracético e ácido dietiltriamina pentacético, respectivamente) ou o estágio ácido com ácido sulfúrico (LAPIERRE, et al., 1997). Os efluentes destes estágios apresentam grandes riscos em função da alta concentração de metais e do agente quelante.

A tendência é que os compostos à base de cloro sejam substituídos por aqueles à base de oxigênio como o oxigênio gasoso, o peróxido de hidrogênio e o ozônio. A Aspa Bruck localizada na Suécia, por exemplo, foi a primeira indústria à produzir polpa celulósica **kraft** TCF em escala industrial. Esta indústria reduziu seus níveis de AOX de 1,5 em 1989 para valores abaixo de 0,3 Kg/adtb. Em função do fechamento parcial do circuito de efluentes, esta indústria também conseguiu redução dos níveis de DQO baixando de 37 para 25 Kg/adtb (FASTÉN et al., 1993).

Além dos compostos à base de oxigênio, outras alternativas também tem sido avaliadas, como é o caso da aplicação de enzimas como é o caso das xilanases. As xilanases tem sido amplamente estudadas com relação à sua aplicação antes do branqueamento, STD ou ECF, sendo fator de redução da aplicação de produtos químicos (MCDONOUGH, 1995). A aplicação destas enzimas em seqüências TCF tem sido agora testadas.

SACON e YANG (1993) demonstraram em laboratório que o tratamento com xilanase aumenta a eficiência de seqüências contendo oxigênio, ozônio e peróxido. PAICE, et al., 1995, também demonstrou a possibilidade da aplicação de xilanases no incremento da eficiência de seqüência ECF de branqueamento.

## 9. “The Effluent Free Mill” - A Fábrica Sem Emissões Líquidas.

Como já mencionado anteriormente, as indústrias de polpa celulósica usam grande quantidades de água para funcionamento de seus processos produtivos. RICKARD, 1995, pensou na fábrica do ano 2020:...”reciclar os resíduos, incinerar resíduos para diminuir volume de aterros, eliminar todo o cloro da seqüência de branqueamento, aumentar a capacidade de produção de energia sem aumentar os níveis de emissão e descarga de efluentes líquidos igual à zero”. WEBB, 1997, olha para os nossos dias e pensa nos efluentes como uma fonte de água para o processo desde que devidamente tratados, considerando os planos de tributação dos recursos hídricos em andamento por todo o mundo e os custos referentes ao tratamento dos efluentes para atender as, cada vez mais exigentes, legislações.

Uma das grande limitações referentes ao fechamento de circuito dentro de uma indústria de polpa celulósica e papel é o acúmulo de elementos no sistema. Outro fator limitante é o da temperatura, uma vez que diversos processos são extremamente sensíveis à alterações térmicas (DEXTER, 1996; BARNETT,1996). Tanto o acúmulo de elementos como a manutenção dos valores de temperatura demandam, para as indústrias já implantadas, investimentos que por vezes inviabilizam a continuidade da operação da mesma. Fechar o circuito sem fechar a fábrica (WEBB, 1997).

Os principais pontos de consumo de água, e em conseqüência, de geração de efluentes, na indústria de polpa celulósica e papel estão dentro da planta de branqueamento (BRYANT, *et al.*, 1996).

EDSTRÖM, 1994, sugere que uma fábrica de polpa celulósica **kraft** com efluente líquido zero significa uma fábrica com o mínimo de efluente líquido em função da necessidade de purgas no processo para eliminação dos elementos não

processuais. Ele sugere o seguinte fluxograma para uma fábrica de polpa celulósica kraft de circuito fechado.

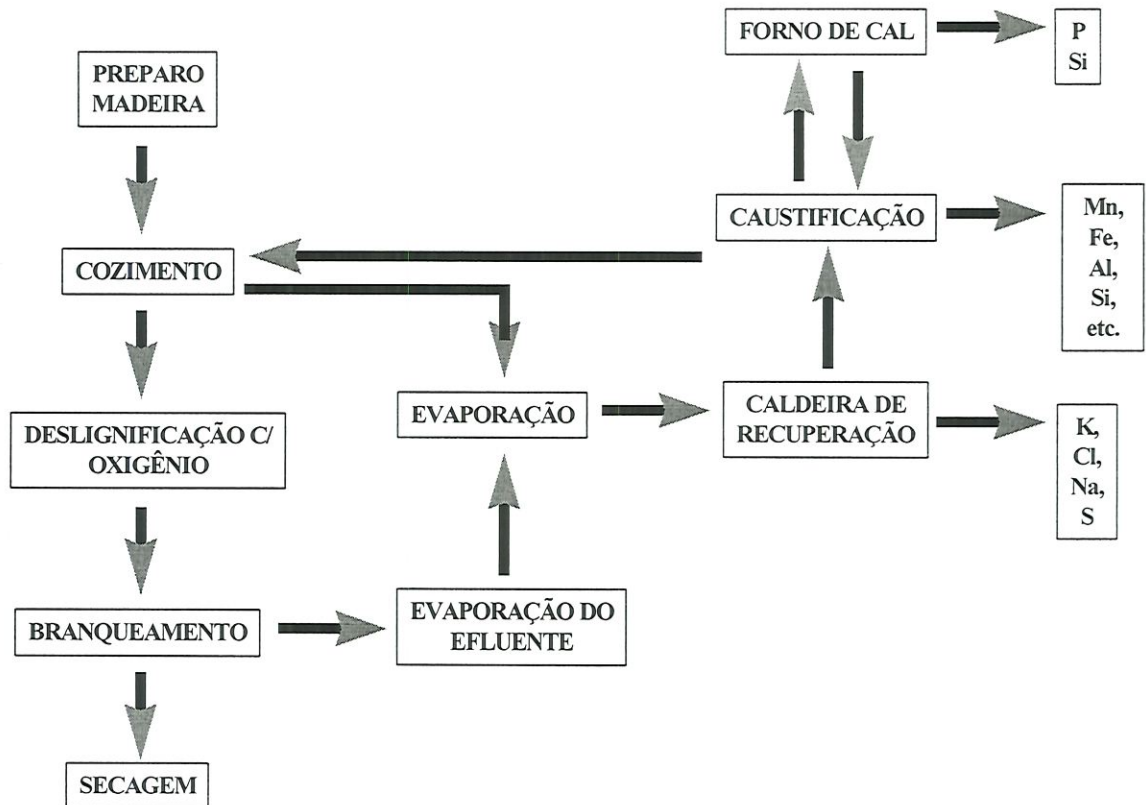


Figura 9.1. Fechamento de circuito sugerido por EDSTRÖM, 1994.

Neste caso, os efluentes oriundos do branqueamento são evaporados até atingirem concentrações próximas ao do licor que é gerado na lavagem da polpa celulósica e então são enviados ao sistema de evaporação do licor para posterior queima na caldeira de recuperação.

O aumento da concentração dos elementos não processuais é controlada pela purga em pontos distintos do processo. Na caldeira de recuperação, com as cinzas do precipitador eletrostático cloretos, sódio e potássio. Na caustificação, junto com o dregs, manganês, ferro, alumínio e silício. No forno de cal junto ao cal reciclado pode-se eliminar fósforo e silício. O uso de quelantes no branqueamento pode eliminar os metais de transição que interferem no branqueamento com peróxido de hidrogênio.

O exposto acima aplica-se, no entanto, para seqüências TCF. As seqüências ECF, em função da utilização de compostos a base de cloro, tornam-se casos mais difíceis quando falamos em fechamento de circuito. No entanto, dependendo da seqüência empregada pode-se fechar parcialmente o circuito de efluentes. É o caso, por exemplo, da seqüência ZP Eop D precedida de pré-deslignificação com oxigênio. Nesta seqüência os efluentes dos estágios ZP poderia ser reciclados para o sistema de lavagem de massa na pré deslignificação com oxigênio enquanto que os efluentes do estágio D seriam utilizados na lavagem da massa no estágio Eop.

O grande fator relacionado ao fechamento de circuito de água nas indústrias de polpa celulósica é o custo envolvido, principalmente quando tratando-se de fábricas em operação.

Um estudo pioneiro de fechamento de circuito em uma fábrica de polpa celulósica **kraft** foi realizado na fábrica Great Lakes Paper Co. em Thunder Bay, Canadá, a partir de 1976. A fábrica operava com seqüência DCEDED com relação D:C igual a 70:30, extremamente ambiciosa para a época. Nesta fábrica a lavagem da polpa no branqueamento funcionava em contra corrente. O cloreto de sódio era removido após a caustificação no licor branco em um sistema denominado SRP (**Salt Recovery Process**) (PRYKE et al., 1983).

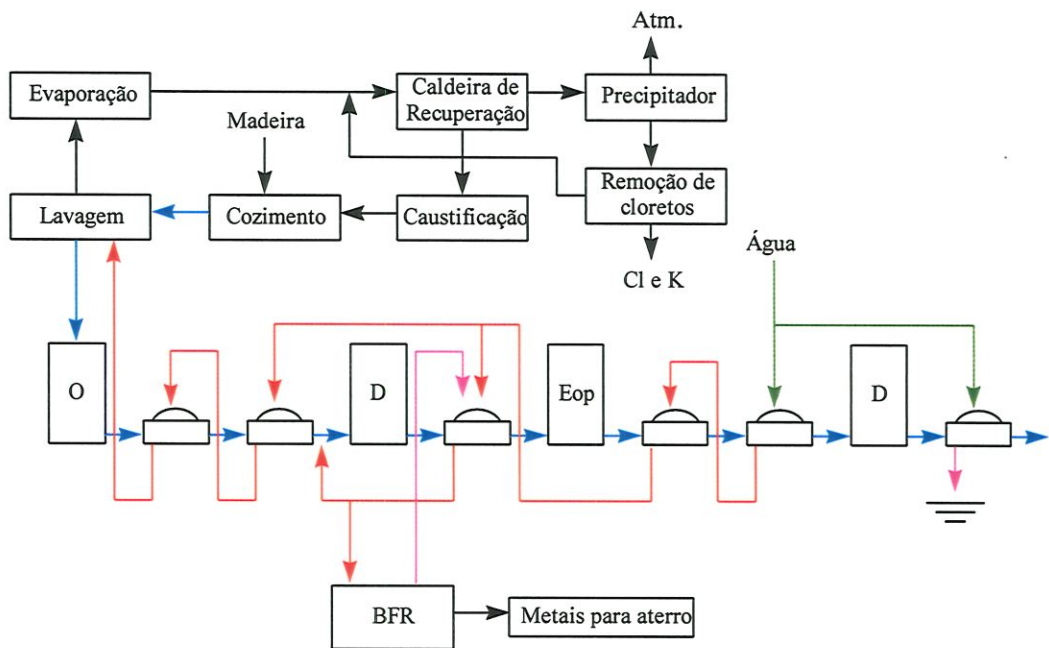
O sistema SRP não foi bem sucedido e a fábrica apresentou sérios problemas de incrustação, com conseqüente entupimento de tubos dos evaporadores, e corrosão dos tubos da caldeira de recuperação (MOUNTEER et al., 1995). A alta concentração de cloreto de sódio no licor negro levou à diminuição do ponto de fusão do fundido. Além do acúmulo de sais, principalmente cloretos de sódio e potássio, houve também aumento da concentração de resinas que levou a fábrica a ter sérios problemas com a qualidade da polpa celulósica produzida. Em 1985 a fábrica abandonou o sistema



fechado em função de seus resultados não serem competitivos (MOUNTEER et al., 1995).

Outros exemplos práticos da aplicação do fechamento de circuito são a MoDo, em Hinsum, na Suécia e a Champion, em Canton, Carolina do Norte, EUA. A MoDo fabrica polpa celulósica ECF pela seqüência OQPDD e a Champion pela seqüência ODEopD. As duas fábricas pretendem instalar sistemas de remoção de cloretos e de metais (MOUNTEER et al., 1995).

Ambas pretendem realizar fechamento gradativo dos efluentes, partindo das seqüências livres de cloro e compostos clorados. A figura abaixo mostra o sistema proposto pela Champion composto pelo BFR (Bleach Filtrate Recovery).



**Figura 9.2.** Esquema adotado pela Champion para fechamento do circuito de efluentes hídricos na produção de polpa celulósica kraft ECF.

## 10. Metodologia.

### 10.1. Descrição da fábrica estudada.

A indústria onde os estudos se realizaram foi a Jari Celulose S.A. localizada no município de Almeirim no estado do Pará.

A Jari é, dentre as indústrias de polpa celulósica de grande porte, um exemplo bastante peculiar. A idéia de seu projeto nasceu no final da década de sessenta idealizada pelo milionário americano Daniel Ludwig que previa a criação de uma região auto-sustentável na Amazônia. A aquisição de cerca de 1.6 milhões de hectares de floresta foi o primeiro passo. Tal projeto previa, além da produção de polpa celulósica, o cultivo de arroz e a criação de búfalos.



**Figura 10.1. Plataforma de polpa celulósica navegando nas águas do rio Jari antes de chegar ao seu destino final.**

A fábrica de polpa celulósica foi encomendada aos principais construtores de equipamentos da época. Toda construída e montada na cidade Osaka, no Japão, e

transportada para o Brasil em dois navios numa viagem de 90 dias, no final dos anos 70.

Os dois navios mencionados eram, na verdade, duas plataformas com duzentos metros de comprimento e cinquenta de largura, nas quais estavam construídas as áreas de polpação, lavagem, branqueamento e secagem, numa, a plataforma de polpa celulósica, e as áreas de evaporação, recuperação, caustificação, forno de cal, caldeiras de força e turbo-gerador noutra, a plataforma de força.

Aproveitando as cheias do rio Amazonas, as duas plataforma entraram por suas águas navegando em direção à um dos seus afluentes, o rio Jari. A cerca de 90 da foz deste, as plataformas estacionaram para a instalação.

Um dique, medindo cerca de quatro metros de profundidade, duzentos metros de largura e comprimento, foi escavado. No leito deste, cerca de 5.000 estacas de Maçaranduba, uma árvore de madeira extremamente resistente, foram cravadas para suportar o peso das duas plataformas.

O rompimento proposital do dique fez com que a água do rio Jari entrasse no dique. Pela porção rompida entrou a primeira plataforma, a plataforma de força, durante o período diário de maré alta (o rio Jari, assim como o Amazonas, sofre influência da maré do oceano Atlântico) estacionando na porção final do dique. Aproveitando o período de maré baixa, um talude foi construído, isolando a plataforma que já se assentara sobre as 2.500 estacas destinadas à esta.

Repetiram-se as manobras para a segunda plataforma que se assentou sobre as demais 2.500 estacas. Mais um talude foi construído isolando uma plataforma da outra e ambas das águas do rio Jari.

As plataformas trouxeram consigo ainda todos os equipamentos necessários à implantação das demais áreas produtivas como o preparo da madeira e a planta química.

A fábrica iniciou suas atividades industriais em fevereiro do ano de 1979.

O projeto original da Jari previa uma produção de 750 toneladas por dia de polpa celulósica a base de *Gmelina arborea* uma árvore de fibras curtas originária das florestas tropicais asiáticas. No entanto, a *Gmelina* não se adaptou ao clima e ao solo da região sendo substituída pelo *Pinus*. Esta mudança, obrigou a Jari à investir em equipamentos específicos à produção de fibras longas à partir de *Pinus*. O longo período necessário ao corte do *Pinus* associado ao fato de as experiências com *Eucaliptos* terem sido muito bem sucedidas no sul do país e na própria Jari, esta optou por iniciar suas operações com as espécies deste gênero. A partir do primeiro trimestre de 1996 100% da polpa celulósica produzida na Jari era de polpa celulósica à base de *Eucaliptos*.

As espécies que melhor se adaptaram ao clima e solo da região foram a *E. grandis*, *E. urophylla* e um híbrido, o *E. urograndis*.

Com o passar dos anos a Jari passou por muitas modificações de sua estrutura industrial e administrativa. Produz atualmente cerca de 850 toneladas de polpa celulósica branqueada por dia.

#### **10.1.1. Preparo da Madeira.**

A madeira é cortada em toras de quatro metros e enviada até a fábrica por via férrea onde é descarregada no pátio de estocagem de madeira. A madeira estocada é enviada a mesa de alimentação do sistema de preparo de madeira.

As toras são transportadas por correntes até o descascador passando antes pelos sistema de lavagem com o objetivo de remover areia e resíduos de terra. A água de lavagem das toras é proveniente do sistema de refrigeração da planta química. O efluente, carregado com sólidos em suspensão, passa por um sistema de decantação para remoção dos mesmos. Após, o sistema de tratamento os efluentes são enviados diretamente ao Rio Jari.

As toras lavadas são então levadas ao descascador tipo tambor onde a casca é removida. A casca gerada é enviada ao picador de casca para depois ser enviado para queima em duas caldeiras de força para produção de vapor e energia elétrica. A queima de casca rende em torno de 70 MW/dia.

As toras descascadas são então enviadas ao picador. O picador é do tipo disco rotativo com seis facas. Os cavacos gerados são enviados ao sistema de classificação de cavacos composto por cinco peneiras vibratórias. Os cavacos com dimensões acima das estabelecidas são separados e enviados à um repicador e, após, novamente para as peneiras classificadoras. Os cavacos com dimensões abaixo das estabelecidas são enviados para o sistema de casca para queima.

### **10.1.2. Polpação.**

A polpação é intermitente, ou seja, por bateladas, em oito digestores de 207 m<sup>3</sup> cada. Cada um destes é equipado com um sistema de recirculação e aquecimento composto por peneiras de extração, bomba de recirculação e aquecedor de licor.

Cada ciclo de cozimento consiste nas seguintes etapas:

- Para se iniciar o ciclo de cozimento são necessários alguns dados referentes ao licor de cozimento e à madeira a ser cozida. O conhecimento dos valores da concentração de álcali ativo (NaOH + Na<sub>2</sub>S) do licor branco forte e o peso seco do

cavaco são fundamentais para que as dosagens dos mesmos em cada ciclo respeitem a relação álcali/madeira pré-estabelecida para o processo.

- No caso da Jari, a relação álcali/madeira é de 3,8/1, a concentração de álcali ativo varia de 85 à 90 g/L (expresso em NaOH) e a umidade em torno de 45%.
- Simultaneamente, é feita a alimentação do digestor com os cavacos provenientes da pilha de estocagem e licor negro fraco proveniente da área de lavagem de massa marrom. Para cada ciclo são necessárias cerca de 35 toneladas de cavaco (base seca) e 70 m<sup>3</sup> de licor negro fraco.
- Logo a seguir, alimenta-se o digestor com licor branco forte proveniente da área da caustificação com quantidade suficiente para garantir a relação álcali/madeira acima mencionada.
- As etapas acima levam em torno de 25 minutos para serem completadas.
- Após o fechamento do digestor, inicia-se a recirculação do licor. Esta etapa tem por finalidade promover o aquecimento do licor de cozimento mantendo a temperatura uniforme em todas as regiões do digestor. A bomba de recirculação succiona o licor por meio das peneiras de extração na região mediana do digestor enviando-o para o aquecedor de licor que o aquece por meio de troca térmica com vapor de média pressão (12 Kgf/cm<sup>2</sup>). O licor aquecido é reintroduzido, simultaneamente, na base e no topo do digestor. A recirculação com aquecimento acontece por um período de aproximadamente uma hora ou até que a temperatura atinja 168°C o que corresponde à uma pressão de aproximadamente 7 Kgf/cm<sup>2</sup>. Esta fase pode também ser chamada de impregnação.
- Após a temperatura de cozimento ser alcançada, a recirculação e aquecimento são interrompidos. O cozimento continua por mais cerca de uma hora até a descarga.
- A descarga se dá pela abertura da válvula de descarga localizada na base do digestor. O conteúdo do digestor é descarregado graças à diferença de pressão entre o interior do mesmo e o tanque de descarga, para onde a massa é enviada.

### 10.1.3. Lavagem.

A massa descarregada é enviada ao tanque de descarga com capacidade para 760 m<sup>3</sup>.

A partir deste ponto o processo passa de descontínuo para contínuo. A massa contida no tanque de descarga alimenta o sistema de separação de nós. Como mostrado anteriormente, cavacos mal cozidos. O sistema é composto por um conjunto de peneiras que assim separam os cavacos mal cozidos da massa de polpa celulósica. Os mesmos são enviados ao tanque de nós que alimenta os digestores. A massa é então enviada ao sistema de lavagem.

Na Jari são três estágios que funcionam em contracorrente. O material removido no primeiro lavador é enviado ao sistema de evaporação como licor preto fraco. A massa lavada é estocada na torre de massa marrom.

A torre de massa marrom alimenta o sistema de depuração marrom. Este sistema tem por objetivo remover da polpa celulósica os pequenos fragmentos de madeira que não foram cozidos adequadamente e que passaram pelo sistema de separação de nós. O sistema é composto por uma série de ciclones que separam, por diferença de densidade, os chamados palitos. Estes são enviados novamente para cozimento. A polpa celulósica é então enviada ao chamado quarto lavador. Este recebe água quente e condensado secundário da evaporação para lavagem da polpa celulósica. O filtrado deste estágio lava a polpa celulósica no terceiro estágio de lavagem.

A polpa celulósica lavada e depurada está agora pronta para o branqueamento e é estocada em uma torre.

#### 10.1.4. Branqueamento.

A seqüência adotada na Jari para o branqueamento da polpa celulósica é a DCEoDED. Esta permite grande flexibilidade para alterações no processo.

Inicialmente, a massa marrom depurada a 30% é diluída a 4% com filtrado proveniente do estágio D<sub>1</sub> e enviada ao primeiro estágio de branqueamento onde recebe a adição de cloro e dióxido de cloro em relações que variam de 0:100 a 30:70 para a produção de polpa celulósica STD. Tanto o cloro gasoso como o dióxido de cloro são adicionados em um misturador onde a mistura da massa com os mesmos é realizada.

O tempo médio de retenção (TMRH) na torre DC é de 40 minutos a uma temperatura de 45°C. Após o tempo de retenção, a polpa celulósica é enviada ao lavador do estágio DC onde a massa é lavada com filtrado proveniente da lavagem no estágio Eo. O filtrado deste lavador é enviado ao tanque de selagem do estágio DC e após para o sistema de tratamento de efluentes

Após lavada a massa é diluída com filtrado do estágio Eo a 12% e recebe soda cáustica e oxigênio. A mistura é enviada ao estágio Eo. A torre Eo é dotada de um compartimento denominado reator ou pré torre onde, numa pressão de aproximadamente 2 Kgf/cm<sup>2</sup> as reações entre o oxigênio e a lignina residual ocorrem. O TMRH total no estágio Eo é de 1 hora e 20 minutos e a temperatura 70°C. Após o tempo de retenção a massa é lavada com o filtrado proveniente dos estágios D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> e engrossada no lavador do estágio Eo. O filtrado é enviado ao tanque de selagem do estágio Eo de onde é bombeado para a lavagem do estágio DC e para a lavagem de gases clorados. Parte deste filtrado é enviado ao sistema de tratamento de efluentes.



A massa engrossada é diluída com filtrado do estágio  $D_1$  a uma consistência de 12% e é enviada ao estágio  $D_1$ . Antes de entrar na torre  $D_1$  a massa recebe dióxido de cloro e passa por um misturador. O TMRH no estágio  $D_1$  é de 3 horas a uma temperatura de 65°C. Após o tempo de retenção, a massa é lavada com filtrado do estágio Eo engrossada. O filtrado gerado é enviado ao tanque de selagem de onde é bombeado para a lavagem no estágio Eo.

A massa engrossada é diluída a 12% com filtrado do estágio E. A massa entra no estágio E onde o TMRH é de 1 hora a temperatura de 65°C recebendo antes a aplicação de soda cáustica. A massa é, após o tempo de retenção, lavada com filtrado do  $D_2$  e engrossada. O filtrado é enviado ao tanque de selagem do estágio de onde é bombeado para a lavagem no estágio  $D_1$ .

A massa engrossada é diluída com filtrado do lavador  $D_2$  e água branca proveniente da máquina de secagem. Após a diluição, a massa recebe dosagem de dióxido de cloro passando por um misturador. O TMRH no estágio  $D_2$  é de 3 horas a uma temperatura de 65°C. Após o tempo de retenção, a massa é lavada com água branca, engrossada e enviada ao sistema de depuração de massa branca.

O sistema de depuração de massa branqueada é composto por uma série de ciclones que por diferença de densidade separam as impurezas contidas na polpa celulósica. O rejeito é enviado ao sistema de tratamento de efluentes enquanto que a massa aceita é enviada as torres de estocagem de massa branqueada que alimenta a máquina de secagem de polpa celulósica.

### **10.1.5. Secagem.**

O objetivo da secagem da polpa celulósica é não somente remover da mesma a umidade de forma a facilitar e reduzir os custos de transporte. O sistema pode ser dividido em duas etapas. A etapa úmida e a etapa seca.

A etapa úmida consiste em remover da polpa celulósica a maior quantidade possível de água por meios mecânicos. Primeiramente, a polpa celulósica, numa suspensão de 1,5% é derramada sobre uma tela, sobre a mesa formadora. Inicialmente, a água é removida simplesmente pela força da gravidade, percolando por entre os poros da polpa celulósica e da tela, na mesa formadora. Logo após, a massa sobre a tela passa por um sistema de vácuo que acelera a drenagem da água presente na folha úmida já formada.

Após as caixas de vácuo, a folha, ainda sobre a tela, passa por uma seqüência de prensas de alta pressão que utilizam feltro absorvente para aumentar a absorção de água. Os feltros são continuamente desaguados num sistema de vácuo.

Após passar pelas três prensas, a folha já formada, e aproximadamente 45% seca, é enviada ao sistema de secagem. Inicia-se aqui a etapa seca do sistema. A folha, aqui sem o suporte da tela, passa por um sistema de secagem que utiliza ar aquecido a 200°C.

A folha de polpa celulósica, seca, é resfriada com ar frio e é cortada em folhas que são empilhadas, prensadas e embaladas para serem transportadas.

### **10.1.6. Estação de tratamento de efluentes.**

Os efluentes gerados nos diversos processos produtivos são todos destinados ao sistema de tratamento de efluentes.

Os efluentes gerados nos estágios ácidos de branqueamento são enviados diretamente à um tanque denominado tanque de mistura. O objetivo deste é na verdade neutralizar os efluentes com relação ao pH.

Os efluentes alcalinos são enviados à um decantador primário para remoção de fibras. O sobrenadante do decantador primário é enviado ao tanque de mistura para neutralização dos efluentes ácidos. O lodo primário é enviado a um filtro a vácuo para redução da umidade e disposto na floresta cultivada.

Os efluentes misturados são enviados ao canal de acesso da lagoa de oxidação biológica. Esta com um perímetro de 12 Km tem tempo de retenção hidráulico de aproximadamente 15 dias.

A opção da construção de uma lagoa com tais dimensões se deu em função da enorme disponibilidade de área na região.

O efluentes tratados são monitorados diariamente e são enviados ao rio Jari por meio de emissário de 350m provido de difusores em sua extremidade.

## **10.2. Descrição do experimento.**

Como já mencionado, a Jari Celulose opera sua planta de branqueamento da polpa celulósica com a seguinte sequência: D/C-Eo-D-E-D. O experimento consistiu em coletar amostras em intervalos de 1 hora dos filtrados dos estágios C/D e Eo e da polpa celulósica na saída da lavagem durante a operação normal da fábrica.

Para que fosse possível avaliar as alterações na qualidade do filtrado em função da variação do grau de substituição do cloro pelo dióxido de cloro foram

estabelecidas as seguintes relações D:C (%dióxido de cloro : %cloro) mantidas, em regime de operação normal, por um período de 12 horas cada:

- 10:90 (10% dióxido de cloro e 90% cloro)
- 70:30 (70% dióxido de cloro e 30% cloro)
- 100%:0 (100% dióxido de cloro)

### 10.3. Alterações realizadas na fábrica para a realização dos estudos.

As únicas alterações referentes ao processo de branqueamento foram referentes às variáveis de processo relacionadas as relações D:C adotadas e à aplicação de peróxido de hidrogênio no estágio Eo (Eop) para manter os níveis de alvura da polpa celulósica produzida.

### 10.4. Amostragem.

As amostras de filtrado foram coletadas na entrada da tina dos respectivos lavadores, antes da lavagem dos chuveiros, em intervalos de 1 hora como mostra a figura 10.2.

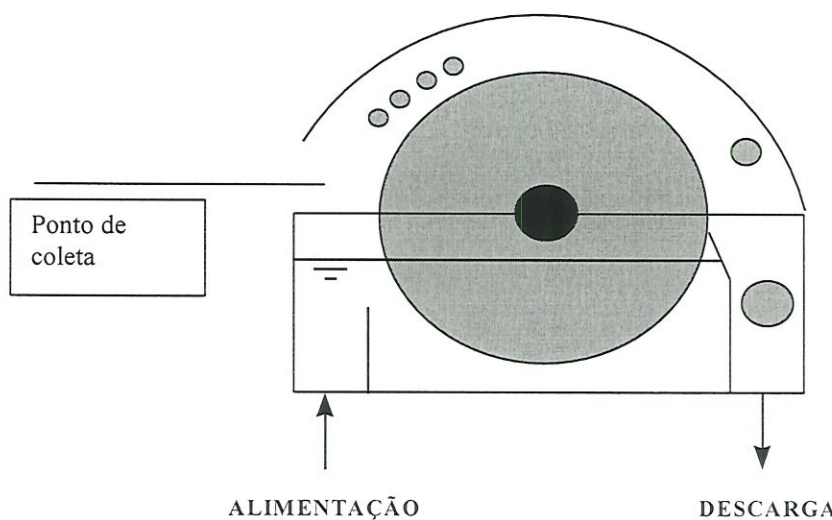
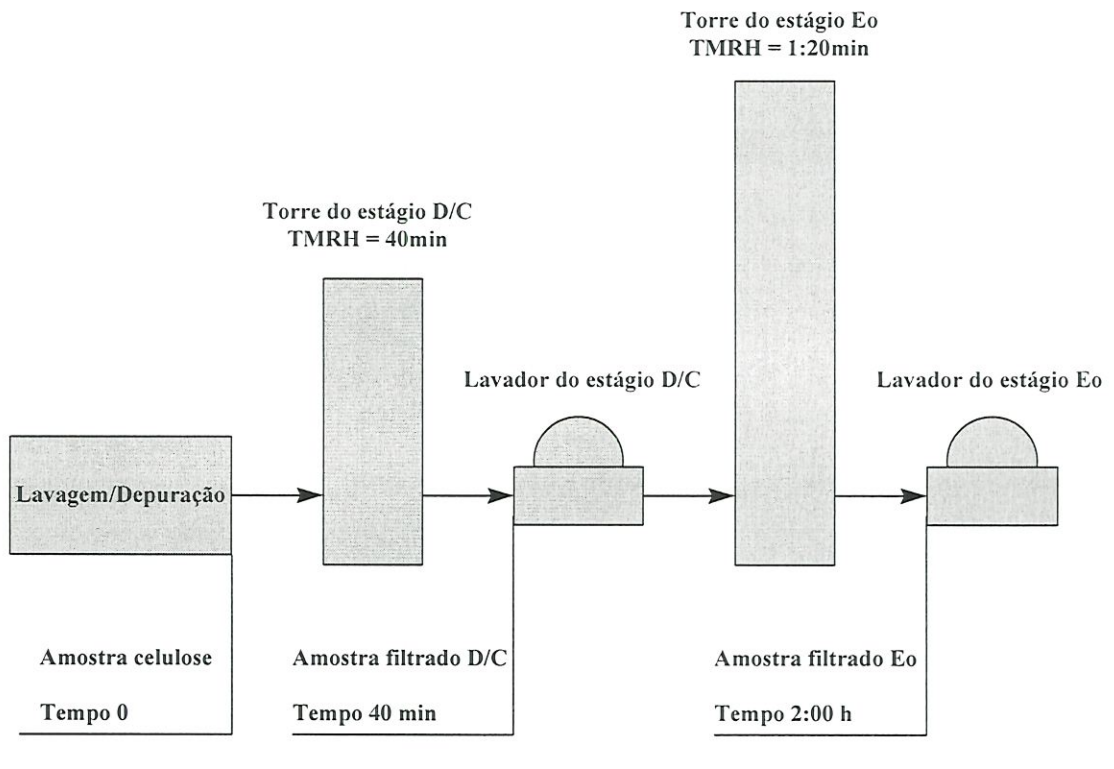


Figura 10.2. Esquema do filtro lavador (DC e Eo) - ponto de amostragem.

As amostras de polpa celulósica foram coletadas na descarga do último lavador do sistema de lavagem, após o sistema de depuração marrom.



**Figura 10.3.** Esquema dos tempos médios de retenção no processo para coleta de amostras.

Cada amostra foi coletada levando-se em consideração o tempo de retenção hidráulico nas torres de branqueamento do respectivo estágio. Assim, a amostra do filtrado do estágio D/C somente foi coletada 40 minutos (tempo médio de retenção hidráulico no estágio D/C) após ter sido coletada a amostra de polpa celulósica marrom na saída da lavagem. A amostra do filtrado do estágio Eo somente foi coletada após um tempo de 1:20h (tempo médio de retenção hidráulico no estágio Eo) após a amostragem da amostra do filtrado do estágio D/C.

Todas as amostras não analisadas imediatamente após a coleta foram acondicionadas em frascos de polietileno para preservação segundo os métodos analíticos utilizados.

### 10.5. Análises realizadas.

Nas amostras de polpa celulósica foram determinados os valores do número kappa. Nas amostras de filtrado foram determinados os valores de pH, DQO, Cor real, AOX e toxicidade aguda Microtox.

O número kappa expressa, como visto anteriormente, a quantidade de material orgânico remanesce na polpa celulósica e deverá ser removido pelo branqueamento. Quanto maior os valores do número kappa maior a necessidade de produtos químicos para o branqueamento da polpa celulósica. O número kappa foi determinado segundo o procedimento TAPPI T-236 os-76.

O ensaio de DQO (Demanda Química de Oxigênio) foi o escolhido para avaliar as alterações de carga orgânica nos filtrados dos estágios estudados. A DQO mostra a quantidade necessária de oxigênio para oxidar quimicamente o conteúdo orgânico da amostra. Este ensaio tem substituído o ensaio da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) nas indústrias de polpa celulósica, principalmente no que se refere ao monitoramento interno dos efluentes industriais. O ensaio consiste em oxidar a amostra a ser testada com um oxidante forte, o dicromato de potássio, em meio fortemente ácido na presença de catalisador sulfato de prata em altas temperaturas. O resultado é expresso em mg de O<sub>2</sub>/L. A DQO foi determinada segundo o procedimento descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 18<sup>a</sup> edição.

A variação na concentração de organoclorados nos filtrados foi avaliada pelo ensaio de AOX (**Adsorbable Organic Halogen**). O ensaio de AOX mostra a

concentração de compostos organohalogenados adsorvíveis em carvão ativado. Este ensaio consiste em misturar determinado volume de amostra com carvão ativo. A amostra é então filtrada e o carvão retido no filtro é incinerado em temperaturas de 1000°C na presença de oxigênio puro. Nestas temperaturas o cloro orgânico é convertido em HCl. Os gases da combustão são encaminhados à uma célula coulométrica que determina a concentração de cloro em função da diferença de potencial gerada. O resultado é expresso em mg Cl/L. As determinações de AOX foram realizadas segundo a norma SCAN - 89.

A cor dos efluentes é importante parâmetro para o controle do processo de produção de polpa celulósica. Mostra de forma rápida a quantidade de lignina remanescente na polpa celulósica após o estágio anterior de branqueamento. O ensaio consiste em comparar a amostra testada à um padrão de cloroplatinato de potássio e cloreto cobaltoso. Usualmente estabelece-se curva de calibração em espectrofotômetro. A cor foi determinada segundo o procedimento do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 18<sup>a</sup> edição.

A toxicidade aguda foi determinada pelo sistema Microtox. Este utiliza como organismo teste a bactéria marinha *Bacterium phosphoreum* que emite naturalmente luz como resultado do seu metabolismo. A quantidade de luz é medida antes e após o tempos de exposição do organismos teste com a amostra testada. A redução da quantidade de luz é proporcional à toxicidade da amostra. Os valores são expressos em UT (Unidade Tóxica) que é o inverso da EC 50% (Concentração efetiva que causa efeito à 50% dos organismos expostos às condições do teste). Os ensaios de toxicidade aguda pelo sistema Microtox foram realizados segundo o método CETESB.

## 10.6. Dados de processo.

Durante o período de coleta de amostras, as seguintes variáveis do processo foram coletadas:

- Dosagem de cloro, massa aplicada.
- Dosagem de dióxido de cloro, massa aplicada.
- Dosagem de água clorada, massa aplicada.
- Dosagem de oxigênio, massa aplicada.
- Dosagem de peróxido de hidrogênio, massa aplicada.
- Temperatura de reação nos estágios avaliados.
- Produção total de celulose.
- pH de reação nos estágios avaliados.

A leitura da dosagem dos produtos foi realizada por instrumento de medição contínua instalado nas linhas dos respectivos produtos. Tais instrumentos foram calibrados antes da execução do estudo seguindo o procedimento de calibração dos respectivos instrumentos. A leitura foi realizada para cada amostra coletada considerando os tempos de retenção de cada estágio.

A temperatura de reação é também medida por instrumento contínuo instalado nas respectivas torres de branqueamento. Também os valores de temperatura registrados consideraram o tempo de retenção em cada estágio.

Os valores de pH na polpa celulósica foram medidos na entrada da torre de branqueamento.

Os valores de cloro e dióxido de cloro para estabelecimento das relações C/D são dados em termos de cloro ativo.



Estes dados foram agrupados em conjunto com os dados analíticos obtidos nas amostras coletadas para avaliação das variações do processo e dos impactos das mesmas sobre a qualidade dos filtrados dos estágios D/C e Eo.

## 11. Resultados

Tabela. Valores analíticos obtidos a partir das amostras de filtrado do estágio D/C.

	Relação Dióxido/Cloro 10:90				Relação Dióxido/Cloro 30:70				Relação Dióxido/Cloro 100:00			
	AOX	DQO	Cor Real	Toxicidade aguda	AOX	DQO	Cor Real	Toxicidade aguda	AOX	DQO	Cor Real	Toxicidade aguda
Hora	mg/l	mg/l	mg/l	UT	mg/l	mg/l	mg/l	UT	mg/l	mg/l	mg/l	UT
1	66.8	896	2535	5.6	65.3	748	1690	7.1	38	618	1240	9.8
2	60.9	1158	2485	8.1	62.3	800	1755	7.5	32.5	580	1040	8.5
3	55.8	996	2725	8.6	60.2	748	1570	9.3	35.6	552	1085	7.8
4	80.2	1140	2750	8.2	56.2	748	1730	7.5	33.6	572	1065	6.3
5	67.6	1028	2270	9.6	65.2	756	1275	2.9	39.3	628	1220	6.1
6	66.7	1032	2215	8.3	54.2	674	1145	8.1	28.2	662	1080	7.1
7	89.2	1053	2585	9.2	53.2	719	1225	8.2	38.2	658	1205	5.7
8	95.2	1102	2625	6.6	62.3	738	1625	6.1	34.2	544	960	3.2
9	108.2	1089	2352	8.8	63.3	842	1775	5.8	42.2	766	925	8
10	115.3	1059	2252	2.6	55.2	746	1655	5.1	35.3	662	1002	4.8
11	88.2	1102	2185	5.3	54.2	770	1750	4.8	32.1	725	995	5.2
12	85.3	1125	2098	8.5	53.6	726	1415	5.2	30.1	654	895	4.7
<b>Média</b>	<b>81,6</b>	<b>1065</b>	<b>2423</b>	<b>7,5</b>	<b>58,8</b>	<b>751</b>	<b>1551</b>	<b>6,5</b>	<b>34,9</b>	<b>635</b>	<b>1059</b>	<b>6,4</b>
<b>Desvio</b>	<b>18,8</b>	<b>72,1</b>	<b>223</b>	<b>2,0</b>	<b>4,8</b>	<b>41</b>	<b>227</b>	<b>1,8</b>	<b>4,0</b>	<b>68</b>	<b>114</b>	<b>1,9</b>

- Hora referente à coleta da amostra de polpa celulósica na saída da lavagem.

**Tabela 11.2. Valores analíticos obtidos a partir das amostras de filtrado do estágio Eo.**

	Relação Dióxido/Cloro 10:90				Relação Dióxido/Cloro 30:70				Relação Dióxido/Cloro 100:00			
	AOX	DQO	Cor Real	Toxicidade aguda	AOX	DQO	Cor Real	Toxicidade aguda	AOX	DQO	Cor Real	Toxicidade aguda
Hora	mg/l	mg/l	mg/l	UT	mg/l	mg/l	mg/l	UT	mg/l	mg/l	mg/l	UT
1	25.2	1532	7975	1.9	37.4	1244	7800	2.7	13	494	1075	4.6
2	23.3	1592	7500	7.3	32.7	1192	7750	3	19	590	1050	0
3	27.7	1469	7075	4.4	34.8	1357	8975	2.2	21	554	1035	0
4	26.3	1406	9025	2.7	18.1	1212	10100	2.2	12	484	1120	0
5	35.9	1346	7875	3.3	31.2	1345	9050	2.5	24	662	1190	0
6	33.6	1322	7225	2.7	29.2	1345	8875	3.8	18	518	1010	0
7	37.8	1304	6875	6.8	32.9	1285	7500	2.2	14	534	1055	1.2
8	37.6	1372	7900	5.8	35.6	1358	6523	1.8	43	536	1695	1.6
9	48.1	1402	8850	5.2	38.2	1356	7562	2.6	36	486	1250	1.9
10	49.3	1488	9600	4.3	34.4	1253	3680	1.2	12.4	452	1250	1.2
11	49.5	1376	8600	4.4	29.5	1325	5190	2.2	10.7	484	1125	1.1
12	43.3	1334	8150	3.2	30.5	1325	3960	1.5	13.5	568	1325	1.3
<b>Média</b>	<b>36,5</b>	<b>1412</b>	<b>8054</b>	<b>4,3</b>	<b>30,4</b>	<b>1300</b>	<b>7247</b>	<b>2,3</b>	<b>19,7</b>	<b>530</b>	<b>1182</b>	<b>1,1</b>
<b>Desvio</b>	<b>9,6</b>	<b>90</b>	<b>836</b>	<b>1,7</b>	<b>5,7</b>	<b>60,3</b>	<b>2046</b>	<b>0,7</b>	<b>10,2</b>	<b>58</b>	<b>190</b>	<b>1,3</b>

• Hora referente à coleta da amostra de polpa celulósica na saída da lavagem.

Tabela 11.3. Variáveis de processo medidas no estágio D/C.

Hora	Relação Dióxido/Cloro 10:90					Relação Dióxido/Cloro 30:70					Relação Dióxido/Cloro 100:00				
	No Kappa Kg/t	Dosage m Cloro Kg/t	Dosagem Dióxido Kg/t	Temp. °C	pH -	No Kappa Kg/t	Dosagem Cloro Kg/t	Dosagem Dióxido Kg/t	Temp. °C	pH -	No Kappa Kg/t	Dosagem Cloro Kg/t	Dosagem Dióxido Kg/t	Temp. °C	pH -
1	19.7	30	4.2	50	1.9	18.7	25.4	5.2	47	1.8	16.9	0	10.8	50	2.1
2	16.7	28.6	3.9	50	1.8	19	15.7	3.2	49	1.8	16.7	0	10.8	50	2.2
3	17.3	28.6	3.9	50	1.8	18.3	15.7	3.2	49	1.9	17.5	0	11.4	50	2.2
4	18.7	38.7	4.8	41	1.7	18.7	22.1	4	50	2	16.4	0	10.9	50	2.2
5	16	37.6	4.7	42	1.7	18.7	22.1	4	50	2	17	0	12.8	51	2.3
6	18.1	37.6	4.7	42	1.7	19	18.2	7.8	50	2	17.8	0	12.2	51	2.3
7	19.3	41	4.6	42	1.7	18.7	22.2	3.8	51	2	17.4	0	12.2	51	2.3
8	18.5	41	4.6	42	1.8	19.7	21.2	3.8	51	2	18.1	0	12.6	50	2.2
9	20.2	33.3	2.9	40	1.8	20	23	3.8	50	2	16.7	0	12.6	50	2.2
10	19.3	33.3	2.9	40	1.8	21	26.6	11.3	48	2	16.8	0	14.1	51	1.9
11	21.3	36.2	4.2	41	1.8	21	26.6	11.3	48	2	17	0	15.5	51	1.9
12	17.9	36.2	4.2	41	1.8	18.5	9.9	25	48	2	16.5	0	17.5	48	2
Média	18.6	35.2	4.1	43.4	1.8	19.3	22	5.9	49.3	2.0	17.1	0	12.8	50.3	2.2
Desvio	1,5	4,7	0,7	4,0	0,1	0,9	5,0	6,3	1,3	0,1	0,5	0,0	2,0	0,9	0,1

• Hora referente à coleta da amostra de polpa celulósica na saída da lavagem.

**Tabela 11.4. Variáveis de processo no estágio Eo.**

Hora	Relação 10:90					Relação 30:70					Relação 100:00				
	n° Kappa	Dosagem Oxigênio	Dosagem Peróxido	Temp.	pH	n° Kappa	Dosagem Oxigênio	Dosagem Peróxido	Temp.	pH	n° Kappa	Dosagem Oxigênio	Dosagem Peróxido	Temp.	pH
	Kg/t	Kg/t	Kg/t	°C	-	Kg/t	Kg/t	Kg/t	°C	-	Kg/t	Kg/t	Kg/t	°C	-
1	19.7	2	0	72	11.3	18.7	2	0	77	10.6	16.9	2.5	3	82	11.2
2	16.7	2	0	80	10.8	19	2	0	78	11.2	16.7	2.5	3	82	11.1
3	17.3	2	0	85	10.3	18.3	2	0	78	11.2	17.5	2.5	3	83	11.3
4	18.7	3	0	85	9.9	18.7	2	0	75	11	16.4	2.5	3	83	11.1
5	16	3	0	76	10.2	18.7	2	0	75	10.6	17	2.5	3	84	11.1
6	18.1	3	0	75	10.8	19	2	0	72	10.1	17.8	2.5	3	84	11.3
7	19.3	3	0	75	10.7	18.7	2	0	72	10.2	17.4	2.5	2.5	85	11.2
8	18.5	3	0	79	9.9	19.7	2	0	73	10.3	18.1	2.5	2.5	76	11
9	20.2	3	0	75	10.1	20	2	0	72	10.6	16.7	2.5	2.5	76	10.8
10	19.3	3	0	75	9.8	21	3	3	84	10.9	16.8	2	4.5	75	11.5
11	21.3	3	0	70	9.8	21	3	3	84	10.9	17	2	4.5	75	11.5
12	17.9	3	0	70	9.9	18.5	3	3	79	10.9	16.5	3	3	84	10.9
<b>Média</b>	<b>18.6</b>	<b>2.8</b>	<b>0</b>	<b>76.4</b>	<b>10.3</b>	<b>19.3</b>	<b>2.3</b>	<b>0.8</b>	<b>76.6</b>	<b>10.7</b>	<b>17.1</b>	<b>2.5</b>	<b>3.1</b>	<b>80.8</b>	<b>11.2</b>
<b>Desvio</b>	<b>1,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0</b>	<b>5,0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,9</b>	<b>0,5</b>	<b>1,4</b>	<b>4,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,7</b>	<b>4,0</b>	<b>0,2</b>

• Hora referente à coleta da amostra de polpa celulósica na saída da lavagem.

Gráfico 11.2. Valores de AOX no filtrado do estágio Eo, para relações D/C avaliadas.

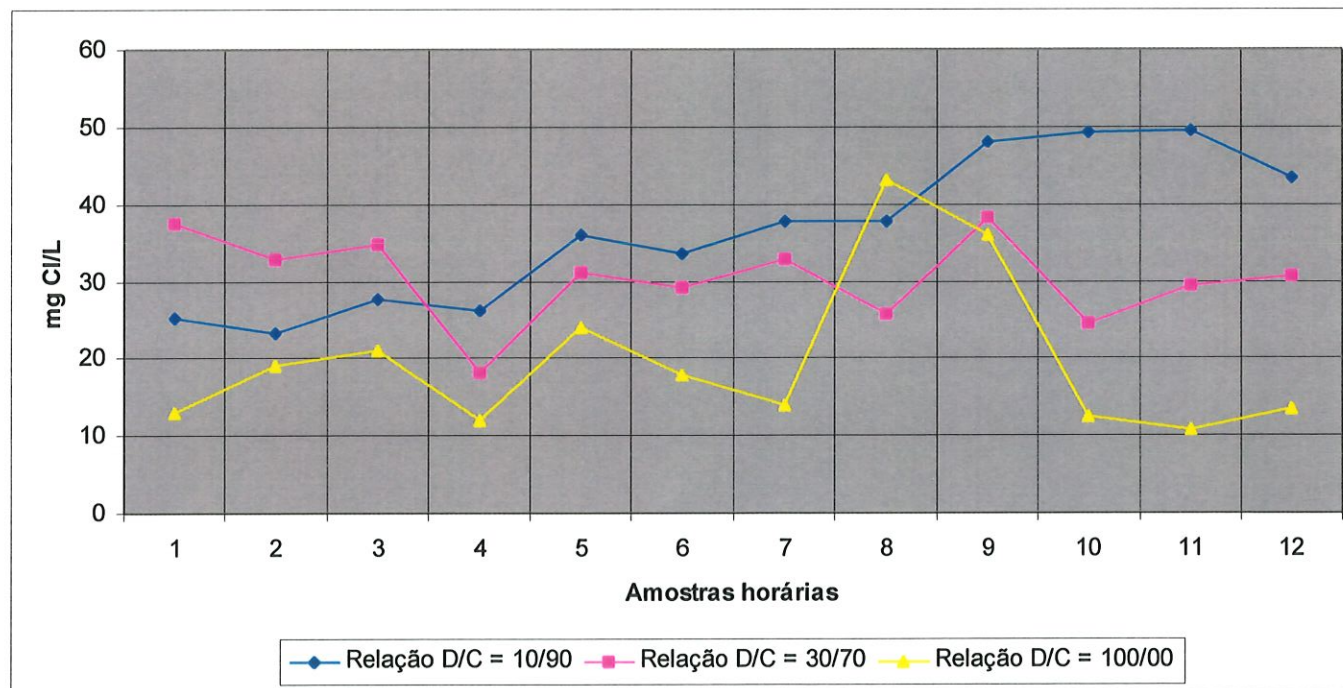


Gráfico 11.2. Valores de AOX no filtrado do estágio Eo, para relações D/C avaliadas.

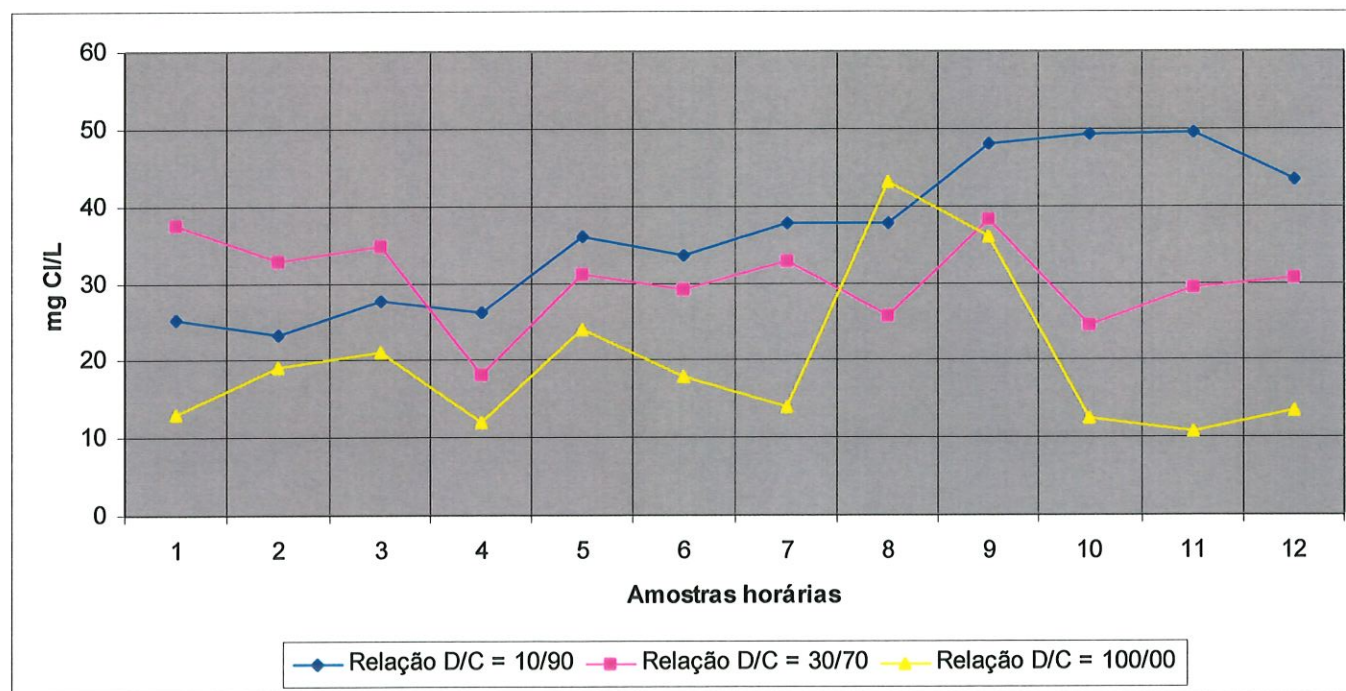




Gráfico 11.3. Valores de DQO no filtrado do estágio DC, para relações D/C avaliadas.

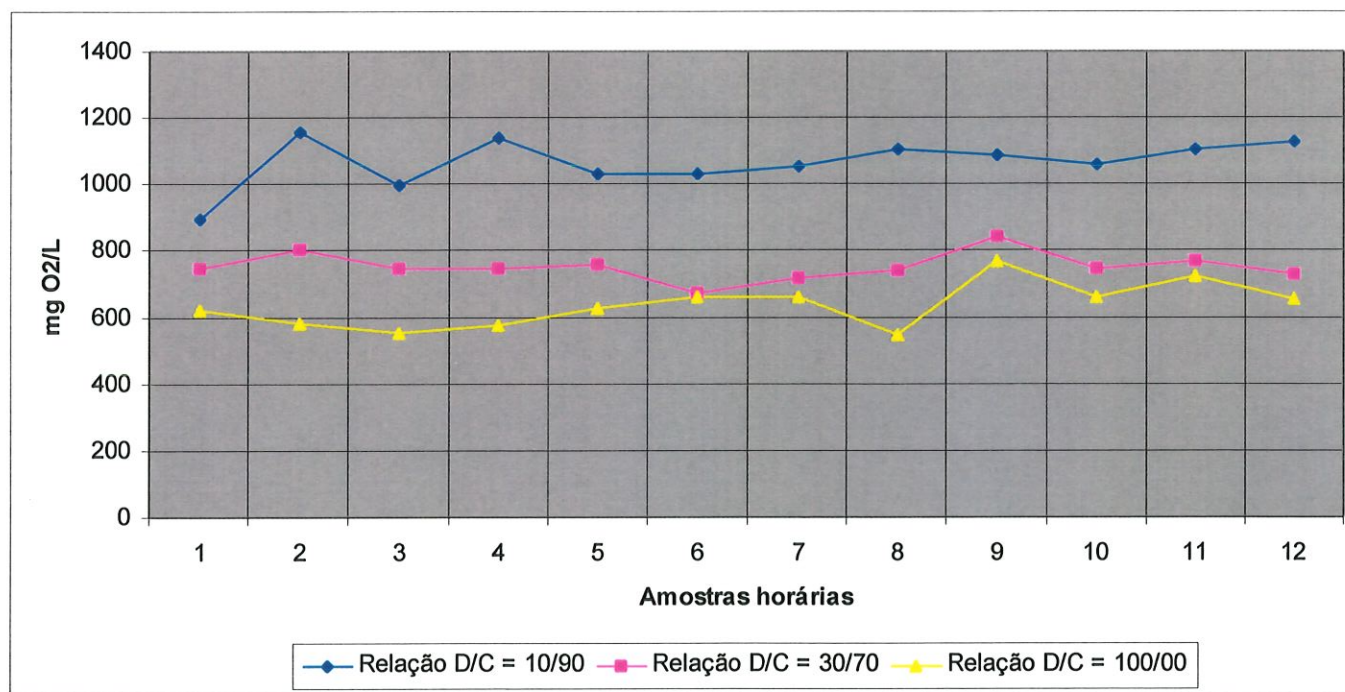




Gráfico 11.4. Valores de DQO no filtrado do estágio Eo, para relações D/C avaliadas.

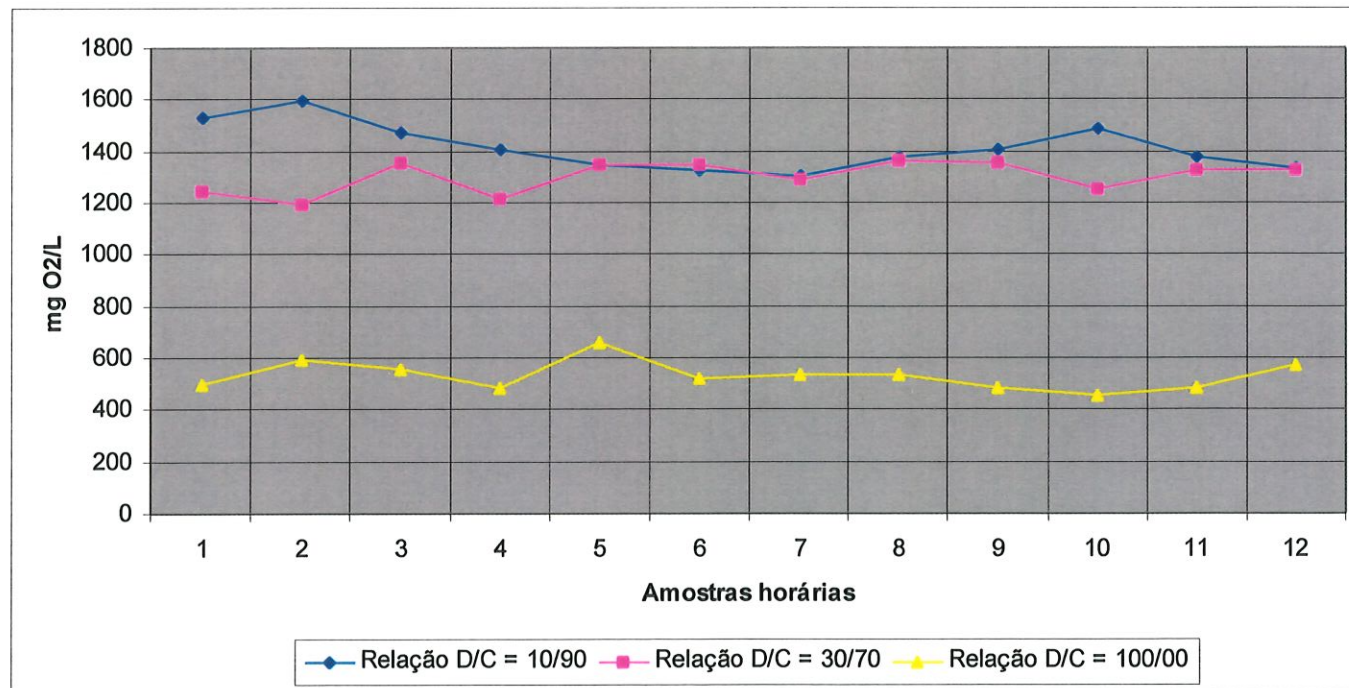
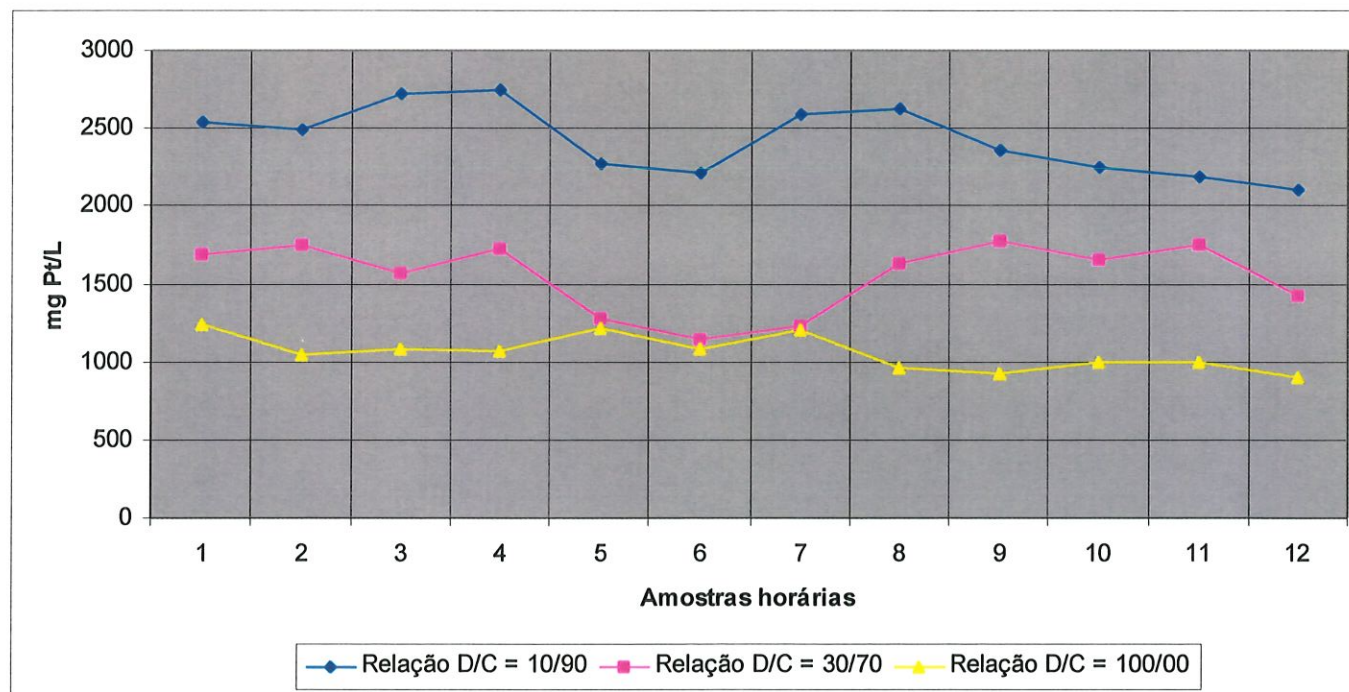


Gráfico 11.5. Valores de cor real no filtrado do estágio DC, para relações D/C avaliadas.



**Gráfico 11.6. Valores de Cor Real no filtrado do estágio Eo, para relações D/C avaliadas.**

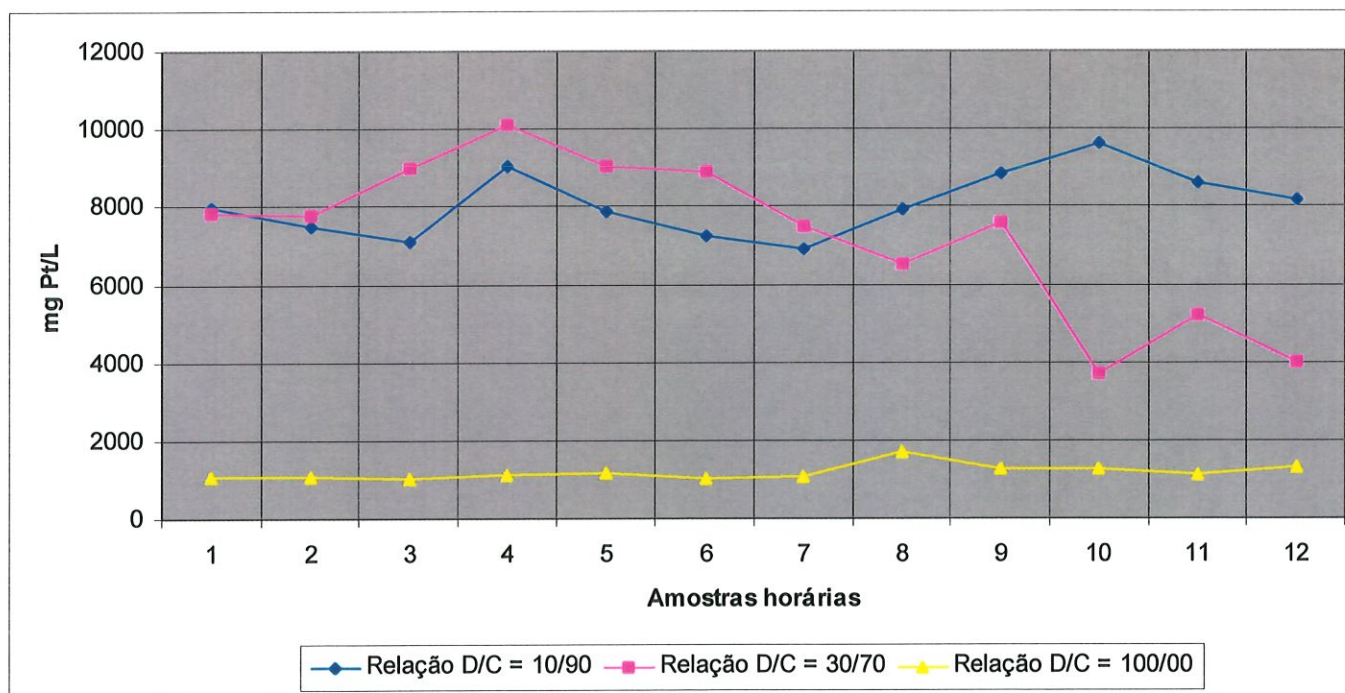


Gráfico 11.7. Valores de toxicidade aguda no filtrado do estágio DC, para relações D/C avaliadas.

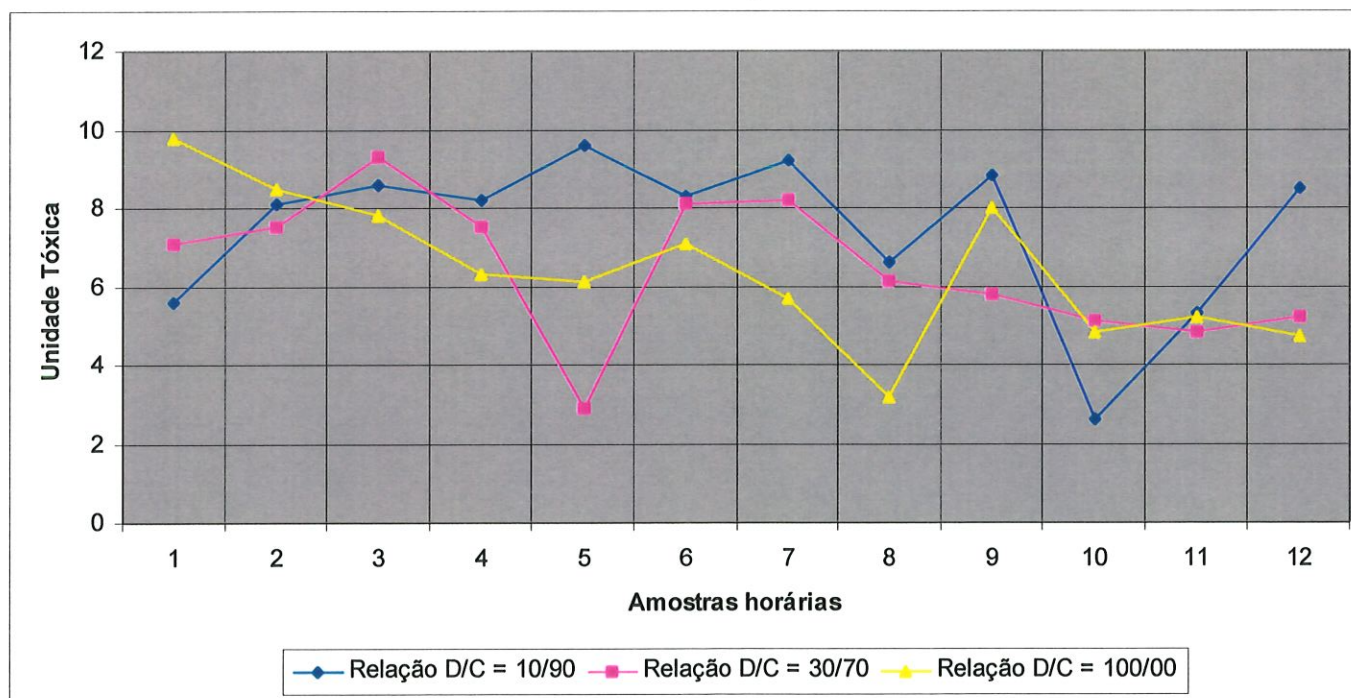
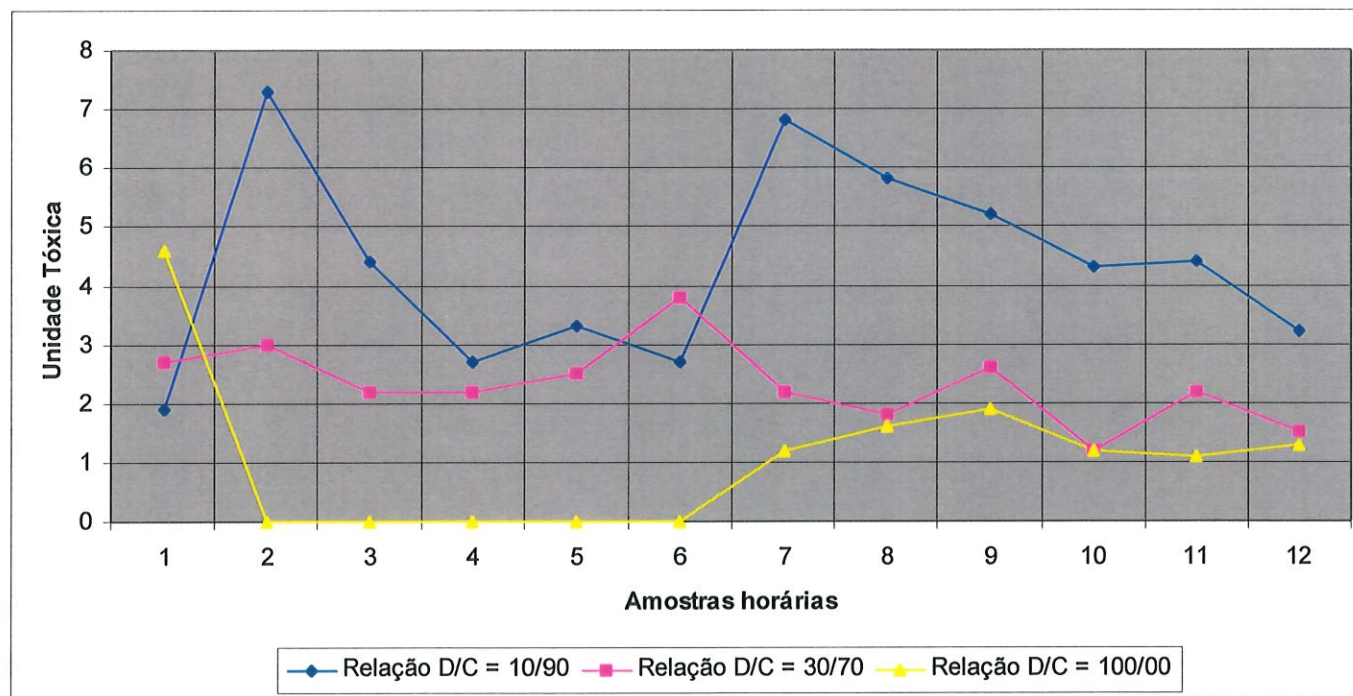


Gráfico 11.8. Valores de toxicidade aguda no filtrado do estágio Eo, para relações D/C avaliadas.



## 12. Comentários.

O estudo foi realizado durante período de produção normal da unidade de branqueamento. Assim, durante o período de amostragem ocorreram variações no processo que levaram à modificações nas dosagens de produtos químicos alterando sensivelmente as relações Dióxido de Cloro/Cloro – D/C. Contudo, a média dos valores da relação, para cada grupo de amostras, permaneceu dentro do estabelecido para o estudo, ou seja, 10/90, 30/70 e 100/00.

Os valores do número kappa para a polpa celulósica na saída do estágio da lavagem foram menores durante o emprego de 100% de Dióxido de Cloro para permitir a manutenção dos valores de alvura da mesma no fim do processo de branqueamento sem que houvesse a necessidade do aumento da dosagem de Cloro no estágio DC ou Peróxido de Hidrogênio na extração alcalina.

A avaliação dos valores de AOX, DQO, Cor Real e Toxicidade Aguda mostram que houvera redução dos mesmos nos filtrados dos estágios DC e Eo.

Os Valores de AOX foram reduzidos em 28% no filtrado DC e em 12% no estágio Eo quando aumentamos a proporção de Dióxido de Cloro de 10 para 30%. Quando a proporção de Dióxido de Cloro foi aumentada para 100% os valores de AOX foram reduzidos em 57 e 46% respectivamente para o filtrado DC e Eo.

Os valores de DQO foram reduzidos em 29%, para o filtrado DC e 8% para o filtrado Eo para uma substituição de 30%, em relação aos obtidos para 10% de substituição. Seguindo o que ocorrera com os valores de AOX, os valores de DQO foram reduzidos em 40% e 62%, para os filtrados dos estágios DC e Eo, quando a substituição do Cloro pelo Dióxido de Cloro chegou a 100%.

Os valores de cor não apresentaram comportamento diferenciado. Estes foram reduzidos em 36 e 10% para substituição de 30% e 56 e 85% para substituição 100% para os filtrados dos estágios DC e Eo, respectivamente.

Os valores médios da unidade tóxica foram também reduzidos a medida que se aumentava o nível de substituição. Tal redução chegou a 13 e 47% para substituição de 30% e 15 e 74% para substituição de 100% para os filtrados dos estágios DC e Eo, respectivamente. Neste caso é válido lembrar que a toxicidade, para o organismo testado, foi, por um período de aproximadamente 4 horas, nula para o filtrado do estágio alcalino. O fato de estarmos utilizando como organismo teste uma espécie de bactéria (*Bacterium phosphoreum*) é possível que tal ocorrência se deva à redução da concentração de substâncias de menor peso molecular na amostra, pois estas são de fato de maior risco para tais organismos.

Como mencionado anteriormente, o estudo foi levado durante período de operação normal da linha de branqueamento. Assim, durante tal período algumas perturbações, como por exemplo, a variação da qualidade da polpa produzida, poderiam vir a interferir na avaliação do processo. De fato, para que não houvesse perdas da qualidade da polpa durante a produção com 100% de substituição de Cloro por Dióxido de Cloro, foi adicionado ao estágio Eo Peróxido de Hidrogênio, em taxas mostradas nas tabelas acima. Tal fato, contribuiu para a redução dos valores de apresentados para o filtrado do estágio Eo.

## 12. Conclusões.

Os valores apresentados leva a concluir que a substituição gradual de Cloro por Dióxido de Cloro propicia redução dos valores de AOX, DQO, Cor Real e Toxicidade. Assim, tal técnica se mostra como alternativa para a redução de carga por indústrias de polpa celulósica **Kraft** sem que haja a necessidade de incremento nas estações de tratamento de efluentes de unidades em operação.

Os valores apresentados também mostram a viabilidade da redução da poluição diretamente nos processos produtivos. A eliminação gradativa da aplicação de Cloro ou Dióxido de Cloro nos processos de branqueamento é um passo para o fechamento de circuito de águas, parcial ou total, nas plantas de polpa celulósica a medida que se desenvolvem técnicas para eliminar somente os contaminantes que interferem no processo produtivo.



### 13. Referências

- ALBERT, R.J. - Technical and Economic Feasibility of the Effluent Free Bleached Kraft Pulp Mill - Non-Chlorine Bleaching Conference, 1993.
- ALBERT, R.J. - The Effluent-Free Pulp Mill - Technology - Economics - Current Status - 1997 International Minimum Effluent Mills Seminar - ABTCP - Vitória - ES, 1997.
- ALVAREZ-SIERRA, R. - The Role of natural Wood Constituents on the Anaerobic Treatability of Forest Industry Wastewaters, 1990.
- AMINI, B.; WEBSTER, J. - On-Site Peracids: Tools for Bleaching Atrategies to Meet the Cluster Rule and Considerations on Selecting Among Them. - Tappi Journal - Vol. 78 - N° 10 - 1995.
- AXEGARD, P.; DAHLMAN,O.; HAGLIND, I.; JACOBSON, B.; MORK, R.; STROMBERG, L. - Pulp Bleaching and the Environment - Situation 1993. - Tappi Journal, 1993.
- BLAIN, T.J. - Anthraquinone Pulping : Fifteen Years Later - Tappi Journal, 1993.
- BROWNING, B.L. - The Chemistry of Wood - Krieger Publishing Coompany, 1975.
- BRYANT, P.S.; WOITKOVICH, C.P.; MALCOLM, E.W. - Pulp and Mill Water Use in North America - Tappi's International Environmental Conference and Exhibits - 1996.
- BYRD JR., M.V., GRATZL, S., SINGH, R.P. - Branqueamento com ozônio - Deslignificação e branqueamento de polpas químicas com ozônio; um retrospecto. Revista O Papel - Fevereiro/1993.
- CASEY, J.P., Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology - John Wiley & Sons, Volume I, 1985.
- CHANG, H.; GRATZL, J.S. - Ring Cleavage Reactions of Lignin Models with Oxygen and Alkali - International Symposium on Delignification with Oxygen, Peroxides and Ozone - 1975.

- COLODETTE, J.L.; DE OLIVEIRA, R.C.; GOMIDE, L.G.; GHOSH, A.K.; SINGH, U.P.; SINGH, R.P. - Novos Processos para Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto - Revista O Papel - 1993.
- EDSTROM, S. - The Closed Pulp Mill - Vision or Reality - Asian Paper'94 - Singapore - 1994.
- FARR, G.D.; PINDER, K.L.; GALLOWAY, L.R. - The Effect of Chlorination Effluent Recycle on Toxicity and Organically Bound Chlorine in Softwood Kraft Pulp Bleaching - Journal of Pulp and Paper Science, 1995.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. - Wood - Chemistry Ultrastructure Reactions - De Gruyter, 1984.
- GIERER, J.; IMSGARD, F. - The Reactions of Lignin with Oxygen and Hydrogen Peroxide in Alkaline Media - International Symposium on Delignification with Oxygen, Peroxides and Ozone - 1975.
- GOMES, I.M.B.; BARRICHELO, L.E.G.; PEREIRA, A.M. - Avaliação da Qualidade da Celulose Kraft-AQ ECF e TCF de *Eucalyptus spp* - 31º Congresso Anual de Celulose da ABTCP, 1998.
- HINCK, M.L.; STUART, R. - Experience at 100% Substitution Bleaching and the Cluster Rule - Tappi's International Environmental Conference & Exhibit, Vancouver, 1998.
- D'ALMEIDA - Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica - Volume I, 1988.
- JIANG, J.E. - Extended Delignification of Southern Pine With Anthraquinone and Polysulfide. - Tappi Journal - Vol. 78 - Nº 2 - 1995.
- JONCOURT, M.J.; CHIRAT, C. - Reduction Of the Formation of AOX During Chlorine Dioxide Bleaching. Tappi's Pulping Conference , 1995.
- KANEKO, H., HOSOYA, S., IYAMA, K., NAKANO, J. - Degradation of lignin with ozone - Reactivity of lignin model compounds toward ozone - Journal of Wood Chemistry and Technology, 1983.
- LANGI, A.; PRIHA, M. - Mutagenicity in Pulp and Paper Mill Effluents and in Recipient. - Water Science Technology, 1988.

- LAPIERRE, L.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M.; BOUCHARD, J.- The limits of Metal Removal from Kraft Pulp by Acid Treatment - Journal of Pulp and Paper Science, 1997.
- LIEBERGOT, N; LIEROP, B.V.; NOLIN, A.; FAUBERT, M; LAFRAME, J. - Modifying the Bleaching Process to Decrease AOX Formation - Pulp and Paper Canada, 92:03, 1991.
- MCDONOUGH, T.J. - Recent Advances in Bleaching Chemical Pulp Manufacturing Technology. - Tappi Journal - Vol. 78, N° 3 - 1995.
- MCDONOUGH, T.J.; BAROMÉS, J.C.; CARTER, B.; COURCHENE, C.E. - Effects of Washer Efficiency on Characteristics of Effluents from D(EPO)D Bleaching of Softwood Kraft Pulp - Tappi's International Environmental Conference and Exhibit, 1998.
- MOORE, R.W. - Peroxide Brightening of Kraft Pulp. - Tappi Journal - Vol. 78 - N° 11 - 1995.
- NI, Y.; KUBES, G.J.; VAN HEININGEN, A.R.P. - Reduction of the Formation of Organically Bound Chlorine During ClO<sub>2</sub> Bleaching - Journal of Pulp and Paper Science, 1994.
- NOLASCO, M.A, PIRES, E.C., SPRINGER, A.
- PAICE, M.G.; BOURBONNAIS, R.; REID, I.D. - Bleaching Kraft Pulps with oxidative Enzymes and Alkaline Hydrogen Peroxide. - Tappi Journal - Vol. 78 - N° 9 - 1995
- PARTHASARATHY, V.R.; SMITH, G.C.; RUDIE, G.F.; DETTY, A.E.; STEFFY, J.J. - Application of Anthraquinone in Extending Delignification of Kraft and Polysulfide Pulps. - Tappi Journal - Vol. 78 - N° 2 - 1995.
- PRIHA, MAARIT - Toxic Characteristics of Effluents from Bleached Kraft Pulp Mills Using Modern Technologies. - International Conference on Bleached Kraft Pulp Mills - Australia - 1991.
- PRYKE, D.C.; WINTER, P; BOURREE, G.R.; MICKOWSKI, C. - The Impact of Chlorine Dioxide Delignification on Pulp Manufacturing and

- Effluent Characteristics at Grande Prairie, ALBERTA. - Non Chlorine Bleaching Conference, 1993.
- PRYKE, D.C.; MCKENZIE, D.J.; Substitution of Chlorine Dioxide for Chlorine in Canadian Bleached Chemical Pulp Mills - Pulp and Paper, 1996.
  - Quaglia, L.J.C. - Regions of the World Environmental Requirements Evolutionary Perspective, Brazil - Tappi's International Environmental Conference and Exhibit, 1998.
  - RICKARD, J.C. - The 2020 mill - Utility Requirements for Market Kraft Pulp - Tappi Journal, 1995.
  - RICHITER, G.A. - Tappi, 38 (3), 129 (1955).
  - ROSA, J.; PIRES, E.C. - Propriedades Mutagênicas de Efluentes de Indústrias de Celulose ou Integradas - Uma Revisão. - Revista O Papel - 1995.
  - ROXARÉ THOMPSON
  - RYDHOLM, S.A. - Pulping Processes - Krieger Publishing Company, 1985.
  - SACON, V.M.; YANG, J.L. - Branqueamento de Celulose de Eucalipto com Sequências Contendo Oxigênio, Xilanase, Ozônio e Peróxido - Revista O Papel - 1994.
  - SAUNAMAKI, R. - Treatability of Wastewaters from Totally Chlorine-free Bleaching. - Tappi Journal - Vol. 78 - Nº 8 - 1995.
  - SCHWANTS, T.A.; MCDONOUGH, T.J.; MALCOLM, E.W.; SONNEMBERG, L.B. - The Effect of D Stage pH on Effluent Quality: Characterization of Effluent Fractions from OD(EO) Bleaching of Softwood Kraft Pulp. - Tappi Journal - Vol. 2 - Nº 6 - 1996.
  - SILVA JR., F.G.; CABALLERO, N.E.D.; MEI, L.H.I. - Polpação kraft x Polpação Kraft-AQ: Deslignificação e Espectroscopia de Fotoelétrons - 31º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 1998.
  - SHIMP, R.J.; OWENS, J.W. - Pulp and Paper Technologies and Improvements in Environmental Emissions to Aquatic environments. - Toxicological and Environmental Chemistry - 1995.

- SOLOMON, K.; BERGMAN, H.; HUGGET, R.; MACKAY, D.; MCKAGUE, B. - Chloride Dioxide Substitution for Pulp Bleaching - Alliance for Environmental technology, 1994.
- SPENGLER, D.B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D.F.; SMITH, M.; BODIEN, D.G. - A Comparison of Chlorinated Phenolic Compound Concentration and Loadings in Bleach-plant and Treatment-system Samples at Eight Mills. - Tappi Journal - Vol. 77 - N° 11 - 1994.
- STINCHFIELD, A.E.; WOODS, M.G. - Reducing Chlorinated Organic Compounds from Bleached Kraft Mills Through First stage substitution of Chlorine Dioxide for Chlorine. - Tappi Journal - Vol. 78 - N° 6 - 1995.
- STRUNK, W.G. - Kraft Bleach Plants Increase Use of Hydrogen Peroxide as Benefits Mount. - Pulp and Paper, 1990.
- SPRINGER, ALLAN M. - Industrial Environmental Control - Pulp and Paper Industry - Second Edition - Tappi Press, 1993.
- SPRINGER, A.M.; HAND, V.C.; JARVIS, T.S. - Electrochemical Removal of Color and Toxicity from Bleaching Kraft Effluents; Tappi Journal - 1995.
- Greenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A.D. - Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18ª Edição - 1992.
- SU, W., HSIEH, J. - Effect of Lignin Content on Ozone Bleaching at Medium Consistency - Tappi Journal - Vol. 78, N° 6 - 1995.
- WEBB, L. - Closing up the Water Loop Without Closing Down the Mill - Pulp and Paper International, 1997.
- WEINSTOCK, I.A.; ATALLA, R.H.; REINER, R.S.; MOEN, M.A.; HAMMEL, K.E.; HILL, C.L.; HOUTMAN, C.J. - Polyoxometalate Bleaching of Kraft Pulp: A Highly Selective Closed Mill Technology. - Tappi Pulping Conference - 1995.
- YIN, C.; RENARD, J.J.; PHILLIPS, R.B. - Formation of Polychlorinated Phenolic Compounds During High Chlorine Dioxide Substitution Bleaching. - Tappi Journal - Vol. 77, N° 8 - 1994.