

BRANQUEAMENTO GERANDO EFLUENTE FERTILIZANTE

por

José Vilton Marengo.
Celso Edmundo B. Foelkel.
Nadir Buttore
Vera Maria Sacon



RIOCELL- Rio Grande Companhia de Celulose do Sul.

Sinopse

O branqueamento da celulose com compostos de cálcio, potássio, amônio e fosfato pode vir a ser utilizado com sucesso, gerando, além de uma celulose de boas propriedades óticas e físico-mecânicas, um efluente hídrico com características fertilizantes. Esse branqueamento isento de sódio é especialmente recomendado para fábricas de pequeno porte, sem condições econômicas para procederem ao tratamento adequado do efluente. Dessa forma, o efluente hídrico final, ao invés de ser lançado em curso d'água, poderia ter utilização agrícola. As melhores combinações de produtos químicos para o branqueamento conduzindo a efluente fertilizante foram as seguintes: cloro gasoso para a cloração; hidróxidos de potássio e amônio para a extração alcalina; hipoclorito de cálcio para as hipoclorações e ácido fosfórico para a lavagem ácida da polpa. Entretanto, outras combinações podem ser utilizadas dependendo das disponibilidades e custos dos produtos químicos. A reciclagem interna de filtrados permite a obtenção de um único efluente fertilizante, com baixo consumo de água no processo.

Summary

(BLEACHING OF PULP LEADING TO A FERTILIZER EFFLUENT)

The bleaching of pulp using calcium, potassium, ammonium and phosphate compounds may become a good option to pulp mills which have environmental problems. Good quality pulp and a final effluent with fertilizer characteristics are obtained with these sodium-free bleaching techniques. The best combinations of chemicals for bleaching were: gaseous chlorine for chlorination; potassium and ammonium hydroxides for caustic extraction; calcium hypochlorite for H-stages and phosphoric acid for final acid washing. However, other combinations of chemicals may be adopted, depending on the availability and cost of chemicals. The internal recycling of spent filtrates leads to a low water consumption in the process.

Redigido aos 23.08.81

por

José Vilton Marengo
Celso Edmundo B. Foelkel.
Nadir Buttore
Vera Maria Sacon.

RIOCELL- Rio Grande Comapnhia de Celulose do Sul.

INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas que a tecnologia de produção de celulose branqueada enfrenta, desde o início de sua implantação, é a disposição do efluente resultante da operação de branqueamento. O efluente do branqueamento convencional de celulose é um líquido escuro, com alta demanda de oxigênio e que apresenta relativa quantidade de íons sódio e cloreto. Este efluente constitui-se, em geral, na principal carga poluente das unidades de fabricação de celulose. Nos últimos anos, a indústria vem sendo obrigada a executar sofisticadas plantas de tratamento de efluentes para minimizar a poluição dos cursos d'água receptores. Estas estações de tratamento, embora purifiquem o efluente, requerem altos custos de instalação e operação, além de gerarem resíduos sólidos que também precisam ser dispostos.

Um problema similar a esse foi encontrado pela indústria do álcool, que tem como resíduo do seu processamento a vinhaça ou vinhoto. Esse líquido, altamente poluidor pela sua alta demanda de oxigênio, poluiu durante anos muitos rios brasileiros, até que seu uso agrícola foi comprovado. Inúmeros têm sido os canaviais que se beneficiam da aplicação da vinhaça como água de irrigação e fertilizante.

Conforme já mencionado, a indústria de celulose gera também grandes volumes de efluentes. Entretanto, esses efluentes são ricos em sódio, cuja acumulação no solo causaria problemas estruturais no mesmo e toxidez às plantas. É por essa razão, que a utilização no solo do efluente do branqueamento convencional é contra-indicada.

Sendo o tratamento e manuseio dos efluentes do branqueamento com compostos de sódio cada vez mais onerosos e com o encarecimento das águas de irrigação e dos fertilizantes, decidiu-se estudar processos que permitissem combinar de forma harmoniosa os dois objetivos, quais sejam: branquear a celulose gerando um efluente fertilizante.

Para isso, estudou-se, ao longo desse trabalho, seqüências simples de branqueamento com compostos contendo potássio, cálcio, amônio, nitrato e fosfato. Analisou-se também a viabilidade técnica para a polpa obtida através de processo de deslignificação com compostos cáusticos de potássio e enxofre.

O principal objetivo era desenvolver uma técnica de branqueamento que fosse possível ser utilizada por fábricas pequenas de celulose, que geralmente por razões econômicas, vêm despejando seus resíduos hídricos, nos cursos d'água, sem tratá-los. Frente aos resultados positivos encontrados, como se verá ao longo desse trabalho, é possível que a técnica venha a ser aplicada para seqüências mais complexas de branqueamento, onde o objetivo seja alcançar altas alvuras.

Não é recente a preocupação da indústria de celulose quanto ao destino dos seus resíduos. Alguns autores têm buscado também soluções quanto ao uso da matéria orgânica residual para fertilização.

CURRIE (1957) propôs um processo para recuperar o resíduo da fabricação de celulose de palha e usá-lo como fertilizante. O processo sugerido baseava-se no uso do hidróxido de potássio para cozimento. O licor preto residual era concentrado, misturado com ácido sulfúrico, nítrico e fosfórico e seco. A seguir era usado como adubo.

O mecanismo da deslignificação com hidróxido de potássio tem merecido a análise de pesquisadores já há algum tempo. LUSBY e MAASS (1937) compararam a taxa de deslignificação da madeira por hidróxidos de potássio, sódio e lítio. Concluíram que o KOH reage mais facilmente que o NaOH e que a diferença na reatividade aumenta com o aumento da concentração da solução. Esse tipo de estudo foi continuado por LAROCQUE e MAASS (1941), que sugeriram um mecanismo de acordo com o qual a absorção do álcali na interface de reação é que determina a taxa de deslignificação. A taxa é também dependente da natureza do cátion (K^+ , Na^+ , Ba^{++} , Li^+ , NH_4^+) e varia com a temperatura conforme a teoria geral da ativação térmica.

O uso de compostos de potássio para cozimento de madeira e produção de celulose de boa qualidade já foi mostrado por diversos pesquisadores (BRINTZINGER, 1941; NEPENIN e VYBORNOVA, 1959; FOELKEL e MILANEZ, 1980; MILANEZ e FOELKEL, 1981). Entretanto, quase nada se tem feito no que diz respeito a estudar o branqueamento da celulose com compostos de potássio e amônio, p.e..

METODOLOGIA E RESULTADOS

O presente trabalho, por se tratar de uma inovação na área tecnológica de branqueamento de celulose, não seguiu uma metodologia científica rígida, como se se tratasse de uma tese ou dissertação. Procurou-se, na verdade, ir-se caminhando passo a passo, alterando-se o caminho quando necessário, buscando as melhores alternativas para que a tecnologia em evolução se tornasse viável.

Estabeleceram-se algumas condições básicas antes de se iniciar a pesquisa:

Condição 1: Seriam utilizados cátions ou ânions que pudessem contribuir para fertilização do solo, caso o efluente fosse usado para tal fim;

Condição 2: Não se usaria sódio em nenhuma etapa do branqueamento;

Condição 3: A seqüência de branqueamento deveria ser simples, pois assim seria disponível às fábricas de pequeno porte, principalmente as que não dispõem de plantas de tratamento de efluentes;

Condição 4: A qualidade da celulose deveria ser similar à produzida com o branqueamento convencional com compostos de sódio, para seqüência afim;

Condição 5: O volume de efluentes deveria ser o menor possível por tonelada de celulose produzida, o que poderia ser conseguido por ciclos internos e por estágios realizados a altas consistências.

1º PASSO: ESCOLHA DA SEQUÊNCIA

Como critérios de qualidade, decidiu-se que a celulose final deveria possuir alvura acima de 85%GE e viscosidade intrínseca acima de 550 cm³/g, porém todo esforço seria realizado para que, por otimização da seqüência eleita, se pudessem elevar esses valores, principalmente o da viscosidade.

Tendo em vista a condição 5, decidiu-se testar estágios a alta consistência, utilizando-se cloro gasoso e dióxido de cloro gasoso. A cloração ou dioxidação gasosas constituem-se em estágios praticamente sem efluentes.

As seqüências a seguir foram testadas sobre uma polpa Kraft de eucalipto com número Kappa = 19,0, viscosidade intrínseca = 1064 cm³/g^T e solubilidade em NaOH 5% = 10,84.

a) - C_gE-HD_gEH (H₃PO₄).

Nessa seqüência, a cloração (30% consistência) era realizada com cloro gasoso; a primeira extração alcalina era feita com KOH até pH final 10; a primeira hipocloração era feita com hipoclorito de cálcio (carga de 0,54% base polpa); a dioxidação (10% consistência) era feita com gás; a segunda extração alcalina era também feita com KOH e a segunda hipocloração com Ca (OCl)₂ (1,10% base polpa). Ao final do branqueamento lavava-se a polpa branqueada com solução de ácido fosfórico para remoção de íons metálicos.

b) - C_gE H H (H₃PO₄).

A cloração (30% consistência) era executada com cloro gasoso; a extração alcalina com KOH até pH final 10; a primeira hipocloração com Ca (OCl)₂ (1,0% base polpa); a segunda hipocloração com Ca (OCl)₂ (0,6% base polpa). Foram ensaiadas duas condições de temperatura para hipocloração: 40°C e 50°C. Ao final do branqueamento a polpa era lavada com H₃PO₄.

c) - C_gE H E H (H₃PO₄).

Idem à seqüência anterior, apenas com a inclusão de uma extração alcalina com KOH entre as duas hipoclorações.

As principais características das três seqüências ensaiadas encontram-se no Quadro 1.

Com base nos resultados e para estar de acordo com as condições 3 e 4, escolheu-se a seqüência C_gE H H com hipocloração a 40°C.

2º PASSO: VERIFICAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO DO H₃PO₄ PARA LA VAGEM FINAL.

Interessa ao fabricante de celulose branqueada proceder a uma ligeira acidificação da celulose para remoção de íons metálicos por troca iônica e para facilitar o desaguamento na máquina de papel.

Decidiu-se testar o H₃PO₄ para essa finalidade, já que se está buscando íons com características fertilizantes. Procedia-se a uma acidificação com H₃PO₄ a pH 5 e 5% de consistência por 15 minutos.

Testou-se a seqüência C_gE H H com e sem lavagem com ácido fosfó-

Quadro 1: Estudo comparativo de três seqüências.

Seqüência	% Cl ₂ ativo total consumido	% KOH total aplicado	Alvura %GE	Viscosida de cm ³ /g
C _g E H D _g E H (H ₃ PO ₄)	6,02	7,05	87,5	583
C _g E H H (H ₃ PO ₄) - hipo 40°C	4,43	6,0	85,1	704
- hipo 50°C	4,92	6,1	86,4	560
C _g E H E H (H ₃ PO ₄) -hipo 40°C	4,98	6,4	83,9	631
-hipo 50°C	4,98	6,4	84,6	575

rico. Ao final dos branqueamentos, as polpas foram ensaiadas e observou-se que a adição do H₃PO₄, embora não melhorasse a alvura, melhorava sua estabilidade e não afetava a viscosidade da celulose. Por isso, optou-se pelo seu uso na nossa busca de uma seqüência que desse origem a um efluente fertilizante.

3º PASSO: VERIFICAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE UTILIZAÇÃO DOS HIPOCLORITOS DE CÁLCIO E POTÁSSIO E DOS HIDRÓXIDOS DE POTÁSSIO, AMÔNIO E CÁLCIO NO BRANQUEAMENTO.

Disponham-se de diversas alternativas para uso de íons com características fertilizantes. Os principais a merecerem estudos foram : cálcio, potássio e amônio.

Foram testados cinco tipos de branqueamentos, cada um em duplicata, através da seqüência C_g E H H . Variavam-se as bases na extração alcalina e os cátions nos estágios da hipocloração.

O hipoclorito de amônio foi também utilizado, mas não resultou em boa eficiência alvejante, mostrando baixo consumo pela polpa (cerca de 30% da dose aplicada). A alvura máxima obtida por seqüências C_g E H H com hipoclorito de amônio era 62,1%GE.

Descartou-se assim a idéia de sua utilização.

Os resultados alcançados com as diferentes combinações de produtos químicos constam nos Quadros 2 a 6. Utilizou-se, para ensaios, celulose Kraft não-branqueada de eucalipto com número Kappa = 20,2 ; solubilidade em NaOH 5% = 10,3% e viscosidade intrínseca = 1064 cm³/g

Durante a realização destes cinco branqueamentos pode-se notar as dificuldades que alguns dos produtos apresentavam, como p.e, a baixa solubilidade do hidróxido de cálcio, que o tornava inviável, quando requerido em altas quantidades. Dentre os branqueamentos testados, pôde-se concluir que os melhores resultados eram obtidos pelo uso do hipoclorito de cálcio nos estágios H e KOH no estágio E. A escolha do hipoclorito de cálcio se deu em função do menor custo, das facilidades de produção, de sua tradição para branqueamento e pela melhor alvura alcançada no produto final. O hidróxido de potássio conduziu a boa extração alcalina, melhor que as obtidas com NH₄OH ou Ca(OH)₂, porém a alta dosagem requerida constituiu em um fenômeno que fez merecer maiores estudos posteriormente.

Quadro 2: Branqueamento pela seqüência C_g E H H (H₃PO₄) sendo E (KOH) e H (hipoclorito de cálcio).

Variável/Propriedade	Estágio				
	C _g	E	H	H	Após H ₃ PO ₄
Agente químico	Cl ₂ gás	KOH	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa	3,20	6,0	1,0	0,6	0,8
Consumo, % polpa	2,98	6,0	1,0	0,43	-
Tempo, min.	60	90	120	120	-
Temperatura, °C	30	60	40	40	-
Consistência, %	33	12	10	10	-
pH inicial	-	-	9,9	10,2	-
pH final	1,3	10,8	10,8	10,9	-
Alcali adicionado para corrigir pH, base polpa	-	-	0,7	0,5	-
Alvura, %GE	-	-	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	85,1
Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	704
S ₅ , %	-	-	-	-	10,0

Quadro 3: Branqueamento pela seqüência C_g E H H (H₃PO₄) sendo E (NH₄OH) e H (hipoclorito de cálcio).

Variável/Propriedade	Estágio				
	C _g	E	H	H	Após H ₃ PO ₄
Agente químico	Cl ₂ gás	NH ₄ OH	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa	3,52	6,0	1,20	0,60	0,37
Consumo, % base polpa	3,36	6,0	1,17	0,59	-
Tempo, min	60	60	120	120	-
Temperatura, °C	30	40	40	40	-
Consistência, %	33	12	10	10	-
pH inicial	-	-	9,0	8,8	-
pH final	1,2	9,7	10,5	10,7	-
Alcali adicionado para corrigir pH, base polpa	-	-	0,4	0,2	-
Alvura, %GE	-	-	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	69,0
Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	1008
S ₅ , %	-	-	-	-	9,73

Quadro 4: Branqueamento pela seqüência Cg E H H (H₃PO₄) sendo E (NH₄OH) e H(KOCl).

Variável/propriedade	Estágio				
	Cg	E	H	H	Após H ₃ PO ₄
Agente químico	Cl ₂ gás	NH ₄ OH	KOCl	KOCl	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa	3,52	6,0	1,20	0,60	0,41
Consumo, % base polpa	3,36	6,0	1,19	0,59	-
Tempo, min.	60	60	180	120	-
Temperatura, °C	30	60	40	40	-
Consistência, %	33	12	10	10	-
pH inicial	-	-	9,6	8,7	-
pH final	1,2	9,5	10,3	10,7	-
Alcali adicionado para corrigir pH, base polpa	-	-	0,6 KOH	0,25 KOH	-
Alvura, %GE	-	-	-	-	71,4
Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	915
S ₅ , %	-	-	-	-	9,54

Quadro 5: Branqueamento pela seqüência Cg E H H (H₃PO₄) sendo E (KOH) e H(KOCl).

Variável/Propriedade	Estágio				
	Cg	E	H	H	Após H ₃ PO ₄
Agente químico	Cl ₂ gás	KOH	KOCl	KOCl	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa	3,2	6,0	1,20	0,60	0,8
Consumo, % base polpa	2,4	6,0	1,18	0,57	-
Tempo, min.	60	60	120	120	-
Temperatura, °C	30	40	40	40	-
Consistência, %	33	12	10	10	-
pH inicial	-	-	10,4	10,0	-
pH final	1,4	10,7	11,4	10,8	-
Alcali adicionado para corrigir pH, base polpa	-	-	0,60 KOH	-	-
Alvura, %GE	-	-	-	-	82,8
Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	689
S ₅ , %	-	-	-	-	10,0

Quadro 6: Branqueamento pela seqüência C_g E H H (H₃PO₄) sendo E (hidróxido de cálcio) e H (KOC1).

Variável/Propriedade	Estágio				Após H ₃ PO ₄
	C _g	E	H	H	
Agente químico	Cl ₂ gás	Ca(OH) ₂	KOC1	KOC1	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa	3,2	3,42	1,20	0,60	0,96
Consumo, % base polpa	3,1	3,42	1,18	0,57	-
Tempo, min.	60	60	120	120	-
Temperatura, °C	30	40	40	40	-
Consistência, %	33	12	10	10	-
pH inicial	-	-	10,3	11,2	-
pH final	1,4	11,3	11,8	12,8	-
Álcali adicionado para corrigir pH, base polpa	-	-	0,80 KOH	0,49 KOH	-
Alvura, %GE	-	-	-	-	84,3
Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	660
S ₅ , %	-	-	-	-	10,2

4º PASSO: CONSUMO DE KOH NA EXTRAÇÃO ALCALINA

Após o estágio de cloração em fase gasosa, o pH da polpa é baixo (cerca de 1,2 - 1,3). Como esse estágio não recebe lavagem, entrando direto com a polpa para o estágio E, ocorre um consumo de álcali elevado, especialmente para neutralizar a acidez da polpa.

Decidiu-se verificar, por adições fracionadas de KOH, a elevação do pH da polpa em função da carga de KOH aplicada.

Os resultados estão mostrados no Quadro 7.

Quadro 7: Variação do pH da polpa clorada após adições de KOH

pH	% KOH aplicado base polpa
1,3	0
1,8	1,29
2,0	2,03
3,2	3,31
4,0	3,53
5,0	3,73
6,2	3,89
7,1	4,03
8,0	4,11
9,0	4,27
10,0	4,53
11,0	4,99
12,0	6,00

Pode-se observar no Quadro 7 que cerca de 4,0% do KOH aplicado base polpa serve apenas para trazer a polpa do pH 1,3 ao pH 7,0. São necessários mais 2,0% de KOH base polpa para trazer a polpa da neutralidade ao pH inicial da extração alcalina (ca. 12). Isso perfaz 6,0% de KOH, que foi considerado elevado. Decidiu-se, então, tentar otimizar os estágios C_g E para tentar reduzir a aplicação de KOH no estágio E e obter melhores resultados em C_g.

5º PASSO: OTIMIZAÇÃO DOS ESTÁGIOS SC_g E.

A cloração em fase gasosa foi escolhida tendo em vista os objetivos: redução do consumo de energia, diminuição do volume de efluentes do branqueamento, simplificação das instalações de branqueamento e planta química.

Um modelo piloto de clorador em fase gasosa foi desenvolvido e seu desenho e operação serão motivos de publicação futura.

Para a cloração em fase gasosa, optou-se por realizá-la com polpa a 33% de consistência, que foi o máximo obtido por prensagem manual em condições de laboratório. A temperatura do ensaio era mantida a 30°C.

A cloração em fase gasosa é rápida, podendo ocorrer em até 2 minutos, porém os melhores resultados foram alcançados entre 5 e 30 minutos. Como a quantidade de água junto à polpa é pequena, em relação às clorações a 3% de consistência, gera-se muito menos ácido pela hidrólise do cloro. Isso é um fator favorável por dois motivos, pois no efluente final a colaboração dos ácidos formados na cloração é menor e também é menor a concentração de ácido hipocloroso na polpa, concorrendo para que não ocorra decréscimo significativo da viscosidade na cloração.

Como ao final da cloração em fase gasosa o pH atingia 1,2 - 1,5 decidiu-se reciclar parte do efluente do estágio H₁ para embeber a polpa antes da prensagem para ingressar no estágio C_g. Chamou-se, a esse conjunto de diluição/prensagem da polpa com esse efluente alcalino, de estágio S. O objetivo de S era elevar o pH final da polpa ingressando no estágio C_g. Objetivava-se também consumir o residual de cloro ativo no estágio H₁ por uma polpa não-branqueada ávida de cloro.

Procurou-se otimizar os estágios SC_g E da seguinte forma:

- a) - estudando o tempo ideal de cloração em fase gasosa: 5, 15 ou 30 minutos;
- b) - estudando a influência do estágio S realizado com água com pH 9,0 ou com efluente H₁ com pH 9,0;
- c) - estudando a influência da adição de um composto nitrogenado, o nitrato de amônio, durante a cloração gasosa, com o intuito de preservar a viscosidade da polpa após os estágios SC_g E (conforme FOELKEL et alii, 1977): 0% e 0,2% de NH₄NO₃ base polpa a.s.;
- d) - estudando melhor a adição de cloro ativo em fase gás.

Foram testados três níveis de adição: um conforme o obtido pela equação de FOELKEL et alii (1977) para a cloração, outro 20% maior e, o último, 50% maior que o primeiro.

Foi montado um experimento fatorial 3 x 2 x 2 x 3 para tempo, adição de NH₄NO₃, estágio S e carga de cloro em C_g, com 36 tratamentos e

duas repetições por tratamento. Utilizou-se de uma polpa Kraft não-branqueada de eucalipto com número Kappa = 19,0; viscosidade = 1064 cm³/g e solubilidade em NaOH 5% = 10,8%.

Após os estágios S e C_g nas condições preconizadas em cada tratamento do fatorial, aplicava-se sobre a polpa uma extração alcalina com KOH, nas seguintes condições:

- % KOH base polpa a.s. = 6,0%
- Consistência = 12%
- Tempo = 90 minutos
- Temperatura = 60°C
- pH mínimo = 10,0

Ao final dos estágios S C_g E as polpas eram lavadas e sobre elas se determinavam o nº Kappa, a viscosidade intrínseca e a solubilidade em NaOH 5%.

Os resultados médios globais do fatorial estão mostrados no Quadro 8.

Os resultados do fatorial indicavam que os níveis ideais das variáveis eram os seguintes:

tempo : 5 minutos
NH₄NO₃ : 0,2%
S : uso de H₁
Cl₂ : (1,22 + 0,129 Kappa).

Buscou-se, para confirmação, individualizar os resultados médios do fatorial para o tempo 5 minutos. Os resultados encontram-se no Quadro 9. Observou-se que os níveis eleitos mantinham-se recomendáveis pelas boas características conferidas à polpa e pela economicidade de no consumo de produtos químicos. É importante ressaltar que o cloro gasoso residual do estágio C_g pode ser recuperado e reutilizado.

6º PASSO: PROPOSIÇÃO DO ESQUEMA I, COM RECICLOS DE FILTRADOS E GERAÇÃO DE UM ÚNICO EFLUENTE FERTILIZANTE.

Baseando-se nos resultados anteriores e nas condições preestabelecidas de minimizar a quantidade de efluente geral, optou-se por tentar um esquema de branqueamento, onde se conjugassem os objetivos de obter polpa branqueada de qualidade com geração de um efluente fertilizante.

As condições adotadas em cada etapa do esquema foram as seguintes:

estágio S: A polpa era diluída com água a pH 9 e efluente H₁ (v₄) até 6,0% de consistência. Adicionava-se à mesma 0,2% de NH₄NO₃ base polpa. A seguir a polpa era prensada até 33% de consistência. O efluente da prensagem (v₆) era dividido em duas frações: uma (v₇) para diluir a polpa após cloração para 12% de consistência e outra (v₈) que ia ajudar a lavar a polpa após a extração alcalina.

estágio C_g: A polpa era clorada em fase gasosa, por 5 minutos a 33% de consistência e 30°C de temperatura.

estágio E: Realizado pela aplicação de dois álcalis em solução, KOH e Ca(OH)₂ (v₉). As condições do estágio eram: temperatura de 60°C, tempo de 60 minutos, consistência de 10%. Ao final do estágio a pol-

Quadro 8: Resultados médios globais do fatorial para otimizar SCg E

Variável do fatorial	% Cl ₂ ativo		Polpa após SCg E	
	aplicado	consumido	Kappa	Viscosidade S ₅
<u>Tempo</u>				
- 5 minutos	3,38	2,75	3,68	1143 9,20
- 15 minutos	3,38	2,75	3,27	1104 9,34
- 30 minutos	3,38	2,75	3,39	1134 9,16
<u>NH₄NO₃</u>				
- 0%	3,38	2,75	3,61	1118 9,17
- 0,2%	3,38	2,75	3,28	1137 9,30
<u>S</u>				
- água pH 9,0	3,38	2,75	3,57	1123 9,24
- H ₁ pH 9,0	3,38	2,75	3,33	1132 9,23
<u>Carga Cl₂</u>				
- (1,02 + 0,108 kappa)	3,07	2,56	3,59	1127 9,22
- (1,22 + 0,129 kappa)	3,69	2,93	3,30	1128 9,25
- (1,53 + 0,162 kappa)	4,61	3,53	3,19	1096 9,23

Quadro 9: Resultados médios do fatorial para otimizar SC_g E ao nível de tempo igual a 5 minutos

Variável do fatorial	% Cl ₂ ativo		Polpa após SC _g E	
	aplicado	consumido	Kappa	Viscosidade S ₅
<u>NH₄NO₃</u>				
- 0%	3,79	3,0	3,62	1138 9,24
- 0,2%	3,79	3,0	3,40	1136 9,21
<u>S</u>				
- água pH 9,0	3,79	3,05	3,61	1131 9,25
- H ₁ pH 9,0	3,79	3,00	3,41	1142 9,20
<u>Carga Cl₂</u>				
- (1,02 + 0,108 kappa)	3,07	2,50	3,85	1135 9,18
- (1,22 + 0,129 kappa)	3,69	3,00	3,50	1152 9,23
- (1,53 + 0,162 kappa)	4,61	3,53	3,18	1124 9,26

pa era lavada com efluente de H_1 (v_{10}) e com efluente de S (v_8). O efluente de E consistia no único efluente a ser descartado: era o efluente geral v_{11} , com características fertilizantes.

estágio H_1 : Realizado pela aplicação de $Ca(OCl)_2$ com ajuste de pH por KOH . As condições de branqueamento² do estágio eram: temperatura de 40°C, tempo de 120 minutos, consistência de 10%. Ao final do estágio, a polpa era lavada com efluente do estágio H_2 (v_1). A lavagem era feita por diluição da polpa até 1,5% de consistência¹ com v_1 e seguia-se a filtração. O efluente v_2 da lavagem tinha seu pH corrigido para 9 e se subdividia em: a) v_3 que recebia NH_4NO_3 e como v_4 diluía a polpa não-branqueada antes do estágio S ; b) v_{10} que ia lavar, junto com v_8 , a polpa após o estágio E .

estágio H_2 : Realizado pela aplicação de $Ca(OCl)_2$ com ajuste do pH por KOH . As condições de branqueamento² do estágio eram: temperatura de 40°C, tempo de 120 minutos, consistência de 10%. Ao final do estágio a polpa era lavada com solução de ácido fosfórico até pH 5,0. O efluente (v_1) do estágio H_2 servia como água de lavagem do estágio H_1 .

O esquema I de branqueamento gerando efluente fertilizante consta da Figura 1.

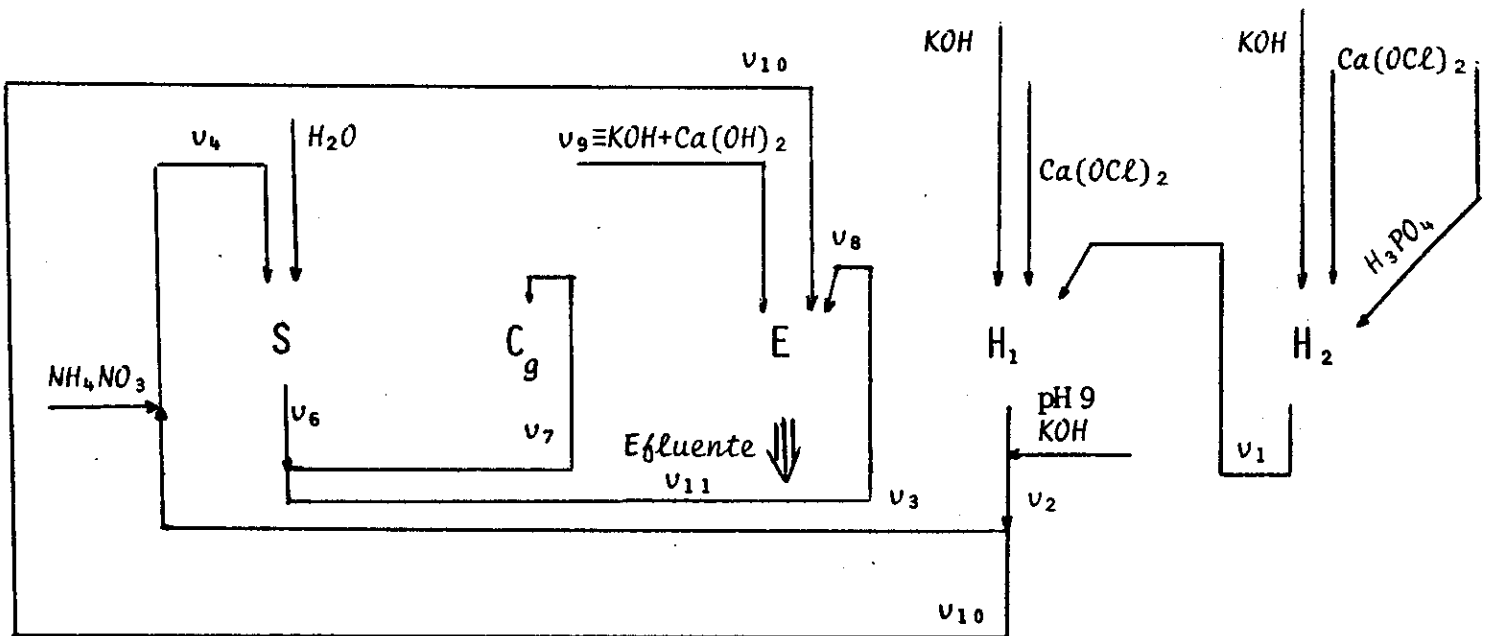


Figura 1: Esquema I de branqueamento originando efluente fertilizante.

O esquema I foi testado sobre polpa Kraft não-branqueada de eucalipto com as seguintes características: número Kappa = 18,8; viscosidade intrínseca = $1113 \text{ cm}^3/\text{g}$; solubilidade em $NaOH$ 5% = 10,45%.

Os resultados médios dos branqueamentos estão apresentados no Quadro 10. Foram realizados cerca de 19 branqueamentos conforme o esquema I para permitir filtrados para reciclos.

Quadro 10: Branqueamento gerando efluente fertilizante: Esquema I

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	KOH NH ₄ NO ₃	Cl ₂ gás NH ₄ NO ₃	KOH Ca(OH) ₂	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa						
- KOH	0,38	-	2,5	0,75	0,87	-
- NH ₄ NO ₃	0,2	n.d.	-	-	-	-
- Cl ₂ ativo	-	3,66	-	1,20	0,80	-
- Ca(OH) ₂	-	-	3,0	-	-	-
- H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	4,41
Consumo, % base polpa						
- Cl ₂ ativo	-	2,15	-	1,16	0,74	-
pH final	9,0	1,2	12,1	11,6	11,3	5,0
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	-
Volume efluente, m ³ / t.a.s.	13,8 (parcial)	-	76 (geral)	65,8 (parcial)	61,8 (parcial)	-
<u>Polpa branqueada</u>						
- Alvura, °GE	-	-	-	-	-	79,0
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	747
- S ₅ , %	-	-	-	-	-	9,91
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	1,77
- Ca, ppm	-	-	-	-	-	3040
- K, ppm	-	-	-	-	-	345
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	-	-	-	373
<u>Efluente v₁₁</u>						
- N, ppm	-	-	140	-	-	-
- Ca, ppm	-	-	690	-	-	-
- K, ppm	-	-	380	-	-	-
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	74,6	-	-	-
- Matéria orgânica, ppm KMnO ₄	-	-	720	-	-	-

Considerou-se que o esquema I apresentava alguns inconvenientes, a saber:

- a)- a alvura final obtida não foi satisfatória;
- b)- o consumo de H_3PO_4 era elevado demais, o que prejudicaria a economicidade do processo, frente ao alto custo desse produto.

Uma análise econômica do esquema I mostrou que o mesmo mostrava um custo por m^3 de efluente, apenas para reagentes, cerca de 60% mais caro que para um branqueamento similar com compostos de sódio, onde o efluente geral fosse tratado para evitar a poluição ambiental (custo de reagentes + tratamento).

Dessa forma decidiu-se processar algumas modificações no esquema I, que originaram os esquemas II e III.

7º PASSO: PROPOSIÇÃO DO ESQUEMA II COM RECICLOS DE FILTRADOS E GERAÇÃO DE UM ÚNICO EFLUENTE FERTILIZANTE.

As modificações realizadas no esquema I foram as seguintes:

- a)- o ajuste do pH do efluente v_2 passou a ser feito em v_3 para redução do consumo de KOH;
- b)- a adição de H_3PO_4 foi estabelecida em 1,0%, independente do pH final da polpa.

Os resultados médios de diversos ciclos do esquema II estão apresentados no Quadro 11.

Considerou-se que o esquema II ainda não podia ser considerado otimizado, principalmente devido à alvura e número de cor posterior insatisfatórios. Com os esquemas de contenção de KOH e H_3PO_4 adotados, foi possível obter um efluente geral cujo custo de reagentes por m^3 equivalia ao custo de um efluente similar com compostos de sódio, se esse último sofresse um tratamento para evitar poluição (custo de reagentes + tratamento do efluente para despejo).

8º PASSO: PROPOSIÇÃO DO ESQUEMA III, COM RECICLOS DE FILTRADOS E GERAÇÃO DE UM ÚNICO EFLUENTE FERTILIZANTE.

Consiste em uma modificação do esquema II, conforme a seguir:

- a)- a extração alcalina passou a ser realizada com KOH e NH_4OH ;
- b)- H_1 teve sua carga de cloro ativo aumentada;
- c)- H_2 teve sua carga de cloro ativo diminuída;
- d)- CANCELOU-SE a adição de nitrato de amônio.

Dessa forma procurou-se ganhar alvura e substituir a fonte de nitrogênio ao efluente fertilizante.

Os resultados médios de diversos ciclos do esquema III estão apresentados no Quadro 12.

O esquema III já fornecia polpa final com boas características para uso e o efluente geral apresentava potencial para uso agrícola. Numa comparação de custos, o custo total de reagentes para o branqueamento conforme o esquema III equivalia aos de um branqueamento com compostos de sódio (custos reagentes + custos de tratamento).

Decidiu-se, entretanto, continuar com tentativas para reduzir as aplicações dos agentes químicos de branqueamento e melhorar as caracte-

Quadro 11: Branqueamento gerando efluente fertilizante: Esquema II

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	KOH NH ₄ NO ₃	Cl ₂ gás NH ₄ NO ₃	KOH Ca(OH) ₂	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa						
- KOH	0,17	-	3,0	0,61	0,61	-
- NH ₄ NO ₃	0,2	n.d.	-	-	-	-
- Cl ₂ ativo	-	3,66	-	1,20	0,80	-
- Ca(OH) ₂	-	-	2,0	-	-	-
- H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	1,0
Consumo, % base polpa						
- Cl ₂ ativo	-	2,75	-	1,16	0,70	-
pH final	9,0	1,1	11,9	9,6	9,9	6,6
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	-
Volume efluente, m ³ / t.a.s.	14 (parcial)	-	68,5 (geral)	66,3 (parcial)	61,0 (parcial)	-
<u>Polpa branqueada</u>						
- Alvura, °GE	-	-	-	-	-	79,9
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	690
- S ₅ , %	-	-	-	-	-	9,73
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	2,16
- Ca, ppm	-	-	-	-	-	7732
- K, ppm	-	-	-	-	-	251
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	-	-	-	2377
<u>Efluente v₁₁</u>						
- N, ppm	-	-	140	-	-	-
- Ca, ppm	-	-	221	-	-	-
- K, ppm	-	-	460	-	-	-
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	16	-	-	-
- Matéria orgânica, ppm KMnO ₄	-	-	760	-	-	-

Quadro 12: Branqueamento gerando efluente fertilizante: Esquema III

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	KOH	Cl ₂ gás	NH ₄ OH KOH	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa						
- KOH	0,19	-	3,0	0,78	0,20	-
- NH ₄ OH	-	-	3,0	-	-	-
- Cl ₂ ativo	-	3,66	-	1,40	0,60	-
- H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	1,0
Consumo, % base polpa						
- % Cl ₂ ativo	-	2,98	-	1,33	0,27	-
pH final	9,0	1,3	10,6	11,6	11,4	5,5
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	-
Volume efluente, m ³ / t.a.s.	13,8 (parcial)	-	70,2 (geral)	69,8 (parcial)	66,8 (parcial)	-
<u>Polpa branqueada</u>						
- Alvura, °GE	-	-	-	-	-	85,0
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	676
- S ₅ , %	-	-	-	-	-	9,54
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	1,75
- Ca, ppm	-	-	-	-	-	3040
- K, ppm	-	-	-	-	-	379
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	-	-	-	59
<u>Efluente v₁₁</u>						
- N, ppm	-	-	140	-	-	-
- Ca, ppm	-	-	148	-	-	-
- K, ppm	-	-	500	-	-	-
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	90,5	-	-	-
- Matéria-orgânica, ppm KMnO ₄	-	-	1020	-	-	-

terísticas da polpa branqueada e do efluente.

9º PASSO: PROPOSIÇÃO DO ESQUEMA IV, COM RECICLOS DE FILTRADOS E GERAÇÃO DE UM EFLUENTE GERAL FERTILIZANTE.

Algumas alterações foram processadas comparativamente ao esquema III:

- tendo sido observado que o efluente de S (v_6) era escuro, decidiu-se não mais reciclá-lo, fazendo sua incorporação diretamente ao efluente v_{11} , compondo assim o efluente geral v_{12} .
- aumentou-se o tempo de H_2 para 180 minutos;
- convencionou-se trabalhar com pH 10 ao invés de 9 em S;
- aumentou-se ligeiramente a carga de cloro ativo em H_1 e diminuiu-se em H_2 ;
- o efluente v_{10} foi dividido em duas frações: v_{13} para diluir com v_9 a polpa clorada até 12% de consistência e v_{14} para lavar a polpa após o estágio E.

O esquema IV de branqueamento gerando efluente fertilizante consta da Figura 2.

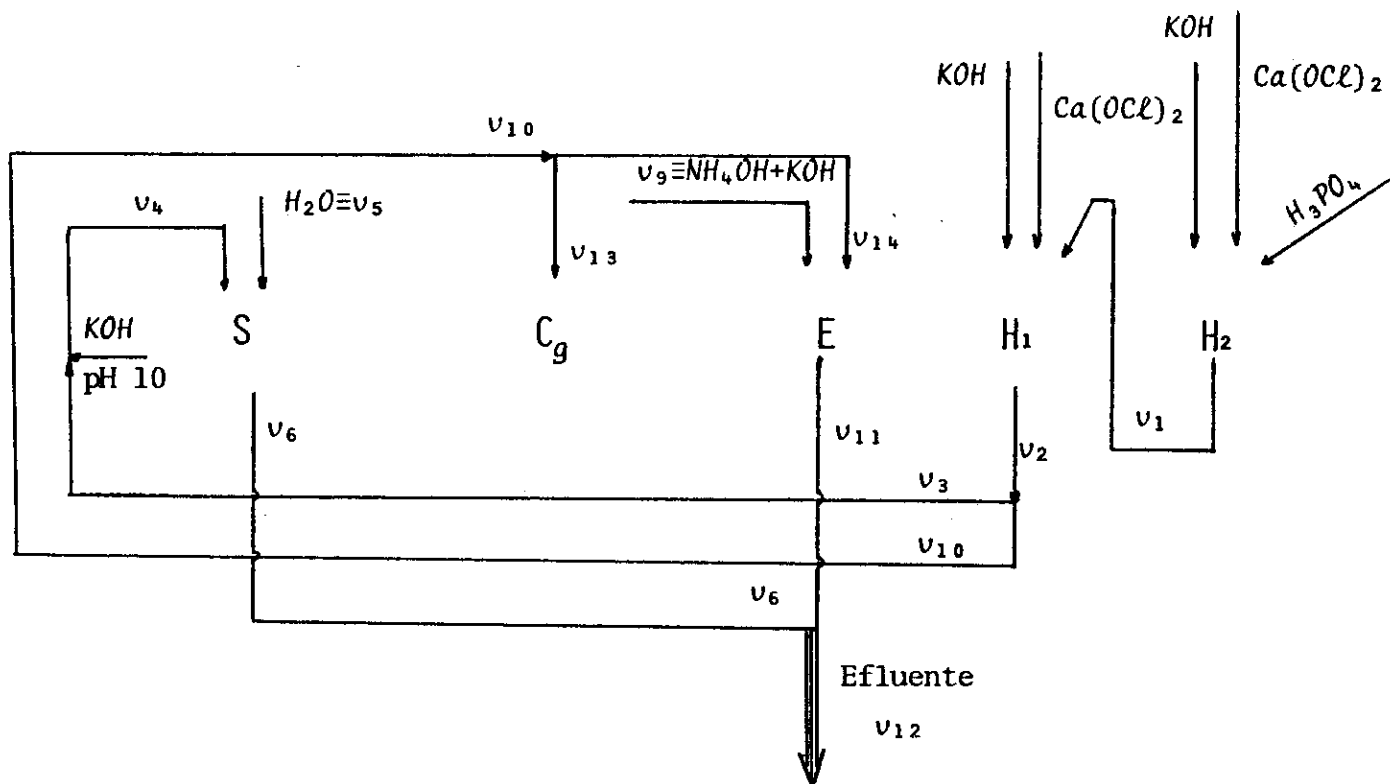


Figura 2: Esquema IV de branqueamento originando efluente fertilizante

O esquema IV foi testado sobre a mesma polpa Kraft não-branqueada utilizada para os ensaios dos esquemas I, II e III.

Os resultados médios de diversos ciclos do esquema IV estão apresentados no Quadro 13.

Bons resultados de branqueabilidade da polpa e de características do efluente foram alcançados pelo esquema IV. Dentre todos os esquemas testados na pesquisa é o que implica em menores cargas totais de produtos químicos, o que recomenda por sua possivelmente maior economicidade em relação aos demais. O inconveniente do esquema IV foi o maior volume de efluente por tonelada a.s. de polpa. Por isso, decidiu-se testar um último esquema, o esquema V, onde algumas novas alterações eram processadas.

10º PASSO: PROPOSIÇÃO DO ESQUEMA V, COM RECICLOS DE FILTRADOS E GERAÇÃO DE UM EFLUENTE GERAL FERTILIZANTE.

As alterações que foram processadas em relação ao esquema IV foram as seguintes:

- a) - retornou-se ao pH 9 no estágio S, pois o aumento do pH em S não resultou em maior pH após C e não se obteve a esperada maior viscosidade da polpa após SC_g ;
- b) - o efluente v_6 voltou a ser dividido em v_7 e v_8 , da mesma forma que no esquema I;
- c) - utilizou-se de menos filtrados para as lavagens dos estágios H e H: para os estágios de hipocloração a consistência era trazida a 3,0% com filtrados e não mais a 1,5%; para o estágio E a consistência era trazida a 2,0%;
- d) - retornou-se ao uso de maior carga de H_3PO_4 na lavagem para aumentar o teor de P_2O_5 no efluente;
- e) - aumentou-se a consistência da extração alcalina para 12%, o tempo para 90 minutos e a temperatura para 70°C;
- f) - aumentou-se a proporção de KOH na extração alcalina para elevar o pH final e proceder-se a maior extração de cloro-ligno-compostos;
- g) - o efluente v_{12} do estágio ácido (H_3PO_4) foi separado de H_2 e misturado a v_{11} para compor o efluente final v_{13} : os objetivos eram neutralizar o residual de hipoclorito de sódio do efluente v_1 do estágio H_2 e reduzir o consumo de KOH no estágio H_1 ;
- h) - as cargas de cloro² ativo nas hipoclorações foram diminuídas¹.

O esquema V de branqueamento gerando efluente fertilizante está mostrado na Figura 3.

O esquema V foi testado sobre duas polpas:

esquema V-A: sobre polpa Kraft não-branqueada de eucalipto com número Kappa = 19,0; viscosidade = 954 cm^3/g e solubilidade em NaOH 5% = 10,82%.

esquema V-B: sobre polpa potassa/enxofre não-branqueada de eucalipto com número Kappa = 15,8; viscosidade = 1180 cm^3/g ; solubilidade em NaOH 5% = 12,7% e teor de potássio = 4125 ppm.

A polpa potassa/enxofre utilizada para o esquema V-B foi obtida através de cozimento de madeira de Eucalyptus saligna conforme as seguintes condições/resultados:

Quadro 13: Branqueamento gerando efluente fertilizante: Esquema IV

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	KOH	Cl ₂ gás	NH ₄ OH KOH	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa						
- KOH	0,27	-	3,0	0,78	0,22	-
- NH ₄ OH	-	-	3,0	-	-	-
- Cl ₂ ativo	-	3,66	-	1,50	0,50	-
- H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	1,0
Consumo, % base polpa						
- % Cl ₂ ativo	-	2,54	-	1,42	0,25	-
pH final	10	1,2	10,3	11,5	11,0	6,0
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	-
Volume efluentes parciais, m ³ /t.a.s.	13,8	-	67,7	62,7	55,0	-
<u>Polpa branqueada</u>						
- Alvura, °GE	-	-	-	-	-	84,2
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	642
- S ₅ , %	-	-	-	-	-	9,54
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	2,49
- Ca, ppm	-	-	-	-	-	2680
- K, ppm	-	-	-	-	-	75
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	-	-	-	319
<u>Efluente geral</u>						
			v ₁₂			
v ₁₂ = v ₁₁ + v ₆						
- Volume, m ³ /t.a.s.	-	-	81,5	-	-	-
- N, ppm	-	-	140	-	-	-
- Ca, ppm	-	-	123	-	-	-
- K, ppm	-	-	440	-	-	-
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	67	-	-	-
- Matéria orgânica, ppm KMnO ₄	-	-	1200	-	-	-

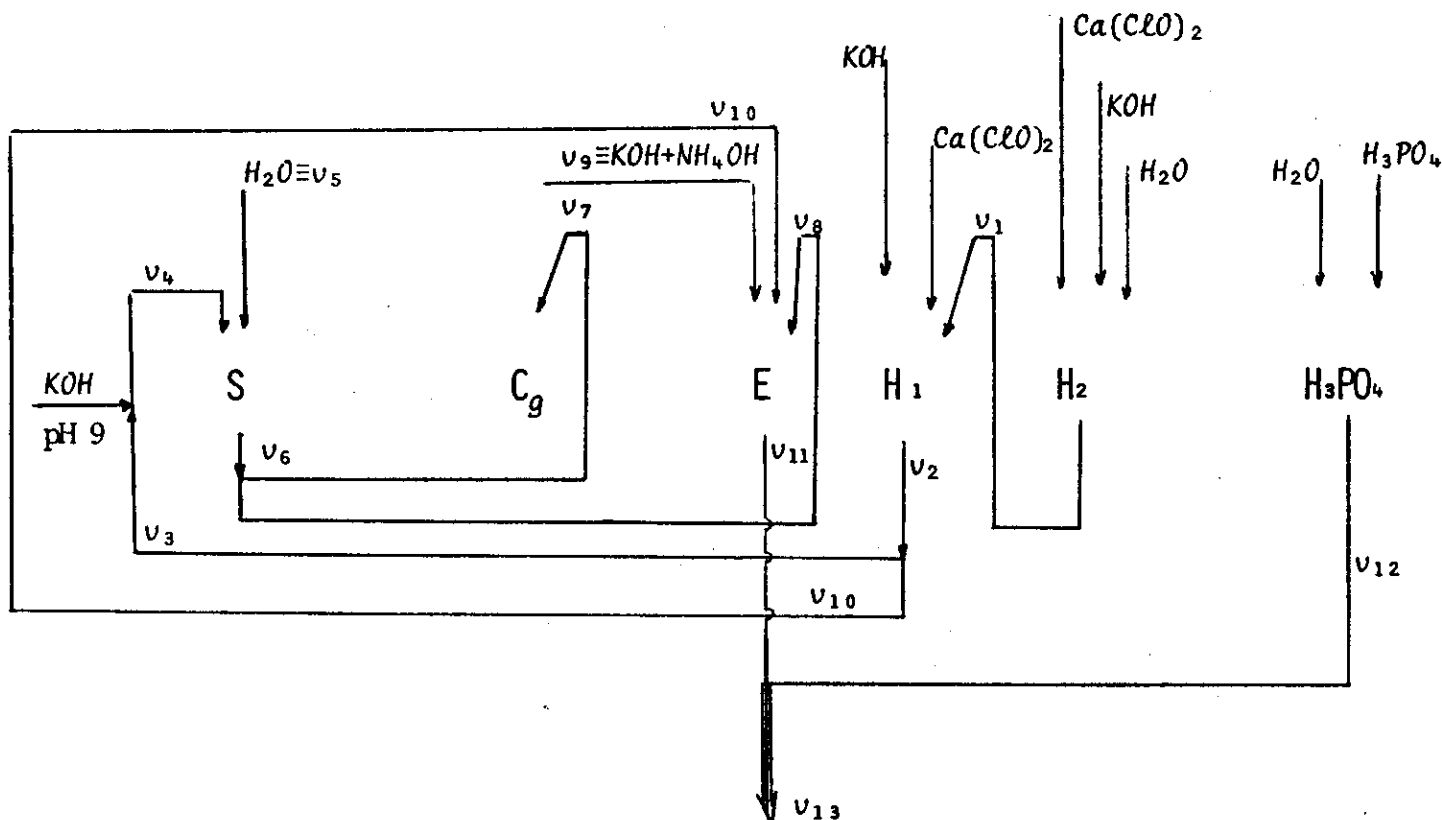


Figura 3: Esquema V de branqueamento originando efluente fertilizante.

- Álcali ativo = 25% K_2O base madeira a.s.
- Sulfidez = 10%
- Temperatura máxima = 165°C
- Tempo até 165°C = 67 minutos
- Tempo a 165°C = 120 minutos
- Relação licor/madeira = 4:1
- Rendimento bruto = 54,85%
- Rendimento depurado = 54,76%
- Teor de rejeitos = 0,09%

Conforme se pode notar, a polpa potassa/enxofre foi obtida com alto rendimento, baixo teor de rejeitos e a um número Kappa relativamente baixo. Embora a carga de álcali ativo fosse elevada, resta lembrar que em fábricas que dispõem de caldeira de recuperação, essa situação é contornável pela recuperação do álcali. Pôde-se concluir do bom potencial da polpa potassa cáustica/enxofre.

Os resultados médios de diversos ciclos dos esquemas V-A e V-B estão apresentados nos Quadros 14 e 15.

O efluente final do branqueamento V-A foi analisado quanto às suas características poluentes e os resultados constam a seguir:

pH = 7,8
 Demanda química de oxigênio = 394 ppm O_2
 Cor real = 2500 mg PtCo
 Cor aparente = 2670 PtCo
 Turbidez = 9 NTU

Para fins de comparação, decidiu-se branquear a polpa Kraft de eu-

Quadro 14: Branqueamento gerando efluente fertilizante: Esquema V - A (polpa kraft)

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	KOH	Cl ₂ gás	NH ₄ OH KOH	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa						
- KOH	0,07	-	4,5	0,60	0,11	-
- NH ₄ OH	-	-	2,5	-	-	-
- Cl ₂ ativo	-	3,69	-	1,40	0,3	-
- H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	1,72
Consumo, % base polpa						
- % Cl ₂ ativo	-	2,01	-	1,35	0,21	-
pH final	9,0	1,2	10,1	11,1	10,7	5,0
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	v ₁₂
Volume efluentes parciais, m ³ /t.a.s.	13,5	-	44,5	35,1	27,2	19,4
Polpa branqueada						
- Alvura, °GE	-	-	-	-	-	84,9
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	657
- S ₅ , %	-	-	-	-	-	9,59
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	2,06
- Ca, ppm	-	-	-	-	-	2200
- K, ppm	-	-	-	-	-	30
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	-	-	-	1863
Efluente geral						
			v ₁₃			
v ₁₃ = v ₁₁ + v ₁₂						
- Volume, m ³ /t.a.s.	-	-	70,2	-	-	-
- N, ppm	-	-	140	-	-	-
- Ca, ppm	-	-	85	-	-	-
- K, ppm	-	-	560	-	-	-
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	176	-	-	-
- Matéria orgânica, ppm KMnO ₄	-	-	1040	-	-	-

Quadro 15: Branqueamento gerando efluente fertilizante: Esquema V - B (polpa potassa cáustica/enxofre)

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	KOH	Cl ₂ gás	NH ₄ OH KOH	Ca(OCl) ₂	Ca(OCl) ₂	H ₃ PO ₄
Carga, % base polpa						
- KOH	0,12	-	4,0	0,74	0,13	-
- NH ₄ OH	-	-	2,5	-	-	-
- Cl ₂ ativo	-	3,07	-	1,40	0,40	-
- H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	1,17
Consumo, % base polpa						
- Cl ₂ ativo	-	2,34	-	1,32	0,28	-
pH final	9,0	1,3	11,9	11,3	11,1	5,0
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	v ₁₂
Volume efluentes parciais, m ³ /t.a.s.	13,5	-	44,5	35,1	27,2	19,4
Polpa branqueada						
- Alvura, °GE	-	-	-	-	-	86,9
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	597
- S ₂ , %	-	-	-	-	-	10,7
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	1,70
- Ca, ppm	-	-	-	-	-	3320
- K, ppm	-	-	-	-	-	33
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	-	-	-	1039
Efluente geral						
			v ₁₃			
v ₁₃ = v ₁₁ + v ₁₂						
- Volume, m ³ /t.a.s.	-	-	63,9	-	-	-
- N, ppm	-	-	140	-	-	-
- Ca, ppm	-	-	108	-	-	-
- K, ppm	-	-	600	-	-	-
- P ₂ O ₅ , ppm	-	-	134	-	-	-
- Matéria orgânica, ppm KMnO ₄	-	-	920	-	-	-

calipto conforme o esquema V, porém utilizando compostos de sódio ao invés de potássio, amônio e cálcio. Utilizou-se então de hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio, além de cloro gasoso e solução acidificada de Na_2SO_3 para lavagem ácida. Denominou-se esse branqueamento de esquema V-C. Os resultados médios para esse branqueamento estão mostrados no Quadro 16.

Os resultados dos Quadros 14 a 16 mostram que polpas de boa qualidade são obtidas pelo branqueamento com reciclo de filtrados. Dentre os esquemas conduzindo a efluentes fertilizantes, melhores resultados foram encontrados para o branqueamento da polpa potassa cáustica/enxofre. O branqueamento de polpa Kraft com compostos de sódio através do esquema V-C foi também bastante positivo, conduzindo a polpa de boa qualidade com pequeno volume de efluente final por tonelada de polpa.

As polpas branqueadas pelos esquemas V-A, V-B e V-C foram a seguir avaliadas quanto às suas propriedades físico-mecânicas. Proce- deu-se ao refino em moinho Jokro e formaram-se folhas de acordo com o método TAPPI T₂₀₅. As propriedades físicas foram determinadas conforme TAPPI T₂₂₀. Os resultados do refino constam no Quadro 17.

A análise do Quadro 17 revela excelentes resultados para a facilidade de refino e desenvolvimento das propriedades físico-mecânicas para as celuloses branqueadas com compostos de potássio, amônio, cálcio e fosfato. As principais características dessas polpas foram: fácil refino; altas resistências à tração, estouro e rasgo; alta elongação; razoáveis densidade e porosidade. De uma maneira geral, as polpas branqueadas pelo esquema V, conduzindo a efluentes fertilizantes, mostraram propriedades físico-mecânicas superiores às branqueadas pelo esquema V com compostos de sódio.

CONCLUSÕES

O branqueamento da celulose com compostos de cálcio, potássio, amônio e fosfato pode vir a ser utilizado com sucesso, gerando além de uma celulose de boas propriedades óticas e físico-mecânicas, em efluente com características fertilizantes. Esse branqueamento isento de sódio é especialmente recomendado para fábricas de pequeno porte, sem condições econômicas para tratarem os efluentes de maneira adequada. Dessa forma, o efluente hídrico final, ao invés de ser lançado em um curso d'água, poderia ter utilização agrícola. As melhores combinações de produtos químicos para o branqueamento conduzindo a efluente fertilizante foram as seguintes: Cloro gasoso para a cloração; hidróxido de potássio e amônio para a extração alcalina; hipoclorito de cálcio para as hipoclorações e ácido fosfórico para a lavagem ácida da polpa. Entretanto, outras combinações podem ser utilizadas dependendo das disponibilidades e custos dos produtos químicos. A reciclagem interna de filtrados permite a obtenção de um único efluente fertilizante com baixo consumo de água no processo. A Figura 4 mostra esquematicamente uma sugestão para a realização do "branqueamento fertilizante".

Estudos de viabilidade agrícola do efluente fertilizante estão em evolução e serão brevemente trazidos à literatura especializada.

Quadro 16: Branqueamento com compostos de sódio, conforme o esquema V - C

Variável/propriedade	E s t á g i o					
	S	Cg	E	H ₁	H ₂	H ₃ PO ₄
Agente químico	NaOH	Cl ₂ gás	NaOH	NaOCl	NaOCl	Na ₂ SO ₃
Carga, % base polpa						
- NaOH	0,04	-	4,5	0,10	0,05	-
- Na ₂ SO ₃	-	-	-	-	-	0,5
- Cl ₂ ativo	-	3,14	-	0,70	0,30	-
Consumo, % base polpa						
- Cl ₂ ativo	-	2,24	-	0,56	0,17	-
pH final	9,0	1,3	12,1	10,8	10,8	-
Efluente	v ₆	-	v ₁₁	v ₂	v ₁	v ₁₂
Volume efluentes parciais, m ³ /t.a.s.	13,2	-	33,3	27,0	27,0	17,8
<u>Polpa branqueada</u>						
- Alvura, %GE	-	-	-	-	-	86,2
- Viscosidade, cm ³ /g	-	-	-	-	-	811
- S ₅ , %	-	-	-	-	-	9,1
- Número de cor posterior	-	-	-	-	-	1,69
<u>Efluente geral</u>						
			v ₁₃			
v ₁₃ = v ₁₁ + v ₁₂						
- Volume, m ³ /t.a.s.	-	-	51,1	-	-	-

Quadro 17: Propriedades físico-mecânicas das celulosas branqueadas pelo esquema V

Propriedades	V - A polpa kraft branqueamento fertilizante			V - B polpa potassa/enxofre branqueamento fertilizante			V - C polpa kraft branqueamento com sódio					
	16	25	37	55	15	25	37	55	20	25	37	55
Grau de moagem, °SR	16	25	37	55	15	25	37	55	20	25	37	55
Nº revoluções, x10 ³	0	3,3	6,7	12,0	0	2,6	6,6	11,8	0	5,2	12,0	19,7
Auto-ruptura, km	2,0	7,2	8,4	9,3	2,8	8,4	9,9	10,1	2,5	8,2	9,6	10,2
Elongação, %	2,0	3,5	4,3	5,1	2,9	3,7	3,9	4,5	2,0	2,9	3,2	3,3
Fator de estouro	10,9	55,5	68,5	80,0	15,6	66,0	85,6	96,0	11,8	58,0	68,9	74,5
Fator de rasgo	51	122	124	120	70	124	128	116	51	117	125	121
Densidade, g/cm ³	0,43	0,61	0,64	0,66	0,46	0,63	0,68	0,69	0,44	0,61	0,64	0,67
Porosidade, δ/100 cm ³	0,4	2,5	7,0	18,0	0,7	3,0	9,0	31,0	0,4	2,0	5,2	39

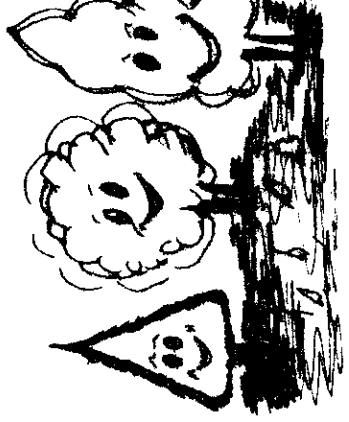
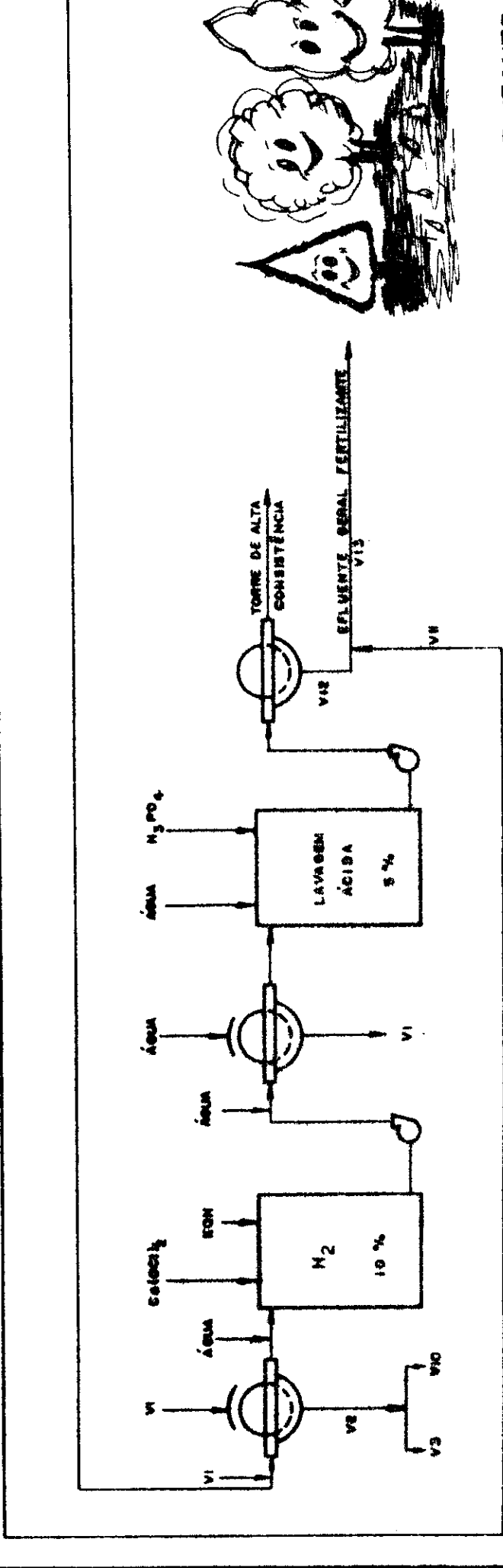
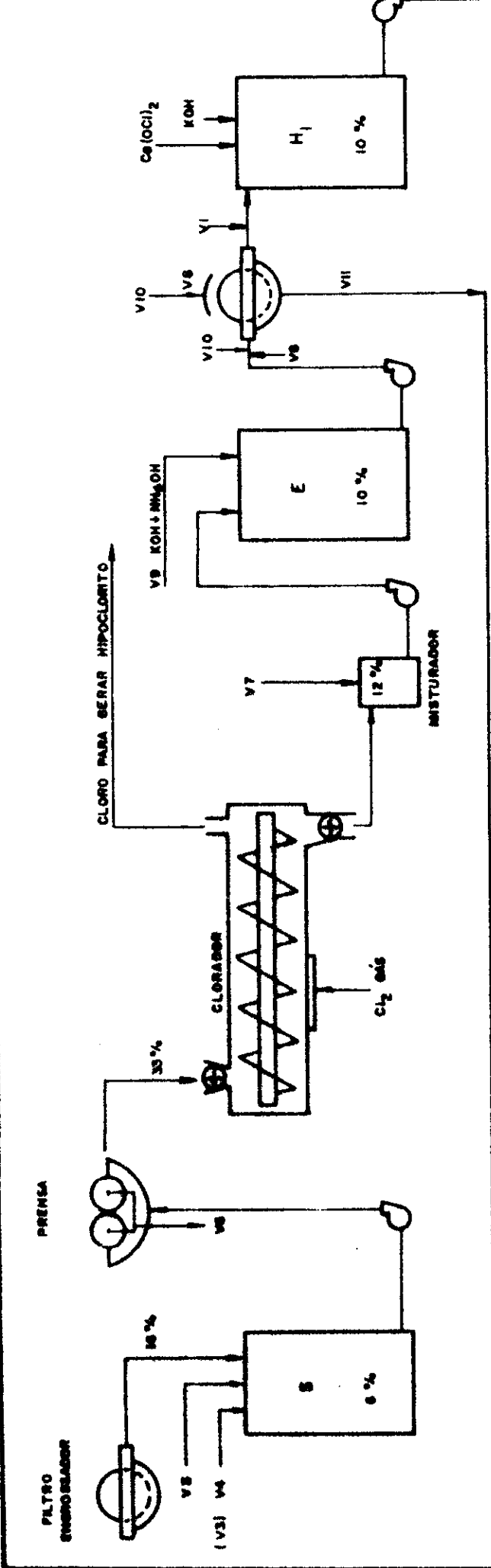


FIGURA 4 : BRANQUEAMENTO FERTILIZANTE

LITERATURA

BRINTZINGER, H. Potassium sulphate pulp, a new-grade pulp. Kulloid-Z 95: 212, 1941

CURRIE, H. Fertilizer by-product from the manufacture of paper pulp. Patente canadense 539.980, 1957

FOELKEL, C.E.B. & MILANEZ, A.F. Processo potassa cáustica para produção de celulose de eucalipto. O Papel 41(8): 33-36, 1980.

FOELKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.O.M.; SIQUEIRA, L.R.O. & KATO, J. Ensaio em laboratórios para se otimizar a sequência $CE_1HD_1E_2D_2$ no branqueamento de celulose Kraft de eucalipto. In: Trabalhos Técnicos ABCP, X Congresso Anual ABCP, p. 85-97, 1977.

LAROCQUE, G.L. & MAASS, O. The mechanism of the alkaline delignification of wood. Canadian Journal of Research B19(1): 1-16, 1941.

LUSBY, G.R. & MAASS, O. The delignification of wood by strong alkaline solutions. Canadian Journal of Research B15(12): 536-544, 1937.

MILANEZ, A.F. & FOELKEL, C.E.B. Processos de deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de eucalipto. Entregue para publicação ABCP, São Paulo, 1981.

NEPENIN, Y.N. & VYBORNOVA, L.N. Potassium-base Kraft pulp. Zh. Prikl' Khim. 32(6): 1332-1340, 1959