



ABTCP 2001

34^o Congresso Anual de Celulose e Papel
34th Annual Pulp and Paper Meeting
22 a 25 de Outubro de 2001 / October 22nd – 25th, 2001

Análise da influência e do acúmulo dos elementos não processuais (NPEs) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF): estudo de caso com fechamento do circuito

Analysis of the influence and the accumulation of non process elements (NPEs) in bleaching systems totally chlorine-free (TCF): study of case with total-closed cycle

Marcos Sousa Rabelo
Ayres Ferreira Morgado
(Universidade Federal de Santa Catarina)

José Mangolini Neves
(Instituto de Pesquisas Tecnológicas do
Estado de São Paulo S/A – IPT)



Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
Rua Ximbó, 165 – Acimação CEP 04108-040 - São Paulo / SP – Brasil
Fone: (11) 5574-0166 - Fax: (11) 5571-6485 / 5549-1844 E-mail: expo@abtcp.com.br

Análise da influência e do acúmulo dos elementos não processuais (NPEs) em sistemas de branqueamento totalmente livre de cloro (TCF) : Estudo de caso com fechamento do circuito

Marcos Sousa Rabelo - Mestrando do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - CPGENQ - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Florianópolis – SC - Brasil
Dr. Ayres Ferreira Morgado - Professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Florianópolis – SC - Brasil
Dr. José Mangolini Neves - Professor Depto. Engenharia Química - EPUSP e Chefe do Agrupamento de Papel e Celulose do Instituto de Pesquisa Tecnológica -IPT - São Paulo – SP – Brasil

Resumo

Atualmente com novas normas ambientais cada vez mais severas, as indústrias de papel e celulose começaram a investir em novas tecnologias a fim de reduzir o consumo de água e efluente gerado. Com o surgimento dos sistemas de branqueamento sem o uso de cloro elementar (ECF) e sem o uso de cloro e seus composto (TCF), portanto, o fechamento do circuito dos filtrados de branqueamento tornou-se interessante. No entanto, as empresas que operam com o circuito fechado vêm tendo sérios problemas com o acúmulo dos NPEs durante o processo, ocasionado corrosão e entupimentos de tubos da caldeira e formação acelerada de lama no forno de cal. Desta forma, foi feito um estudo de caso avaliando os efeitos causados pelos seguintes elementos: Na; Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S, Ba, K e Al, presentes nos filtrados de branqueamento dos estágios: oxigênio, quelação, oxigênio com peróxido de hidrogênio, ozônio mais quelação, peróxido de hidrogênio com oxigênio - OQ(OP)ZQ(PO), na água fresca e morna utilizada durante o branqueamento, na pasta não branqueada, pasta branqueada e por fim as pasta intermediárias de cada estágio. Os NPEs foram quantificados através de espectrofotometria de absorção atômica (AAS), cromatografia iônica (CI) e por espectrofotometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP). Os resultados obtidos, comparados com a literatura, mostraram-se favoráveis à aplicação da técnica de fechamento do circuito dos filtrados do branqueamento.

Abstract

Nowadays, with news environmental and severe laws enforcement, the pulp and paper industries moved toward news technologies development concerned with the water and wastewater reduction. With the appearance of the bleaching systems: the elemental chlorine free (ECF) and the total chlorine free (TCF). Therefore, the closing of the bleaching filtrates circuit became interesting. However, those industries that operate with the closed circuit are having serious problems with the NPE's accumulation during the process, leading to corrosion and boiler tubes clogging and accelerated formation of mud in the lime furnace. This way, it was made a case study evaluating the effects caused by the following elements: Na; Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S, Ba, K and Al, presented in the bleaching filtrates of the stages: oxygen, chelation, oxygen with peroxide of hydrogen, ozone more chelation, peroxide of hydrogen with oxygen - OQ(OP)ZQ(PO), in the fresh and warm water used during the bleaching, unbleached pulp, bleached pulp and finally the intermediate pulp of each stage. The NPEs were quantified through atomic absorption spectrophotometry (AAS), ionic chromatography (CI) and for inductively coupled plasma spectrophotometry (ICP). The obtained results, compared with the literature, have shown favourable to the application of the technique of closing of the bleaching filtrates circuit.

Palavras-chaves: Branqueamento, elementos não processuais (NPEs), reutilização dos filtrados de branqueamento e redução do consumo de água

Keywords: Bleaching, non process elements (NPEs), reuse of the bleaching filtrates and water consume reduction

Introdução

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente vem aumentando, onde vários rios e lagos estão sendo contaminados pelos efluentes industriais. As indústrias de papel e celulose como sendo grandes consumidoras de água e geradoras de efluentes vem sofrendo, portanto, fortes pressões a fim de minimizar os impactos de suas atividades sobre o meio ambiente.

O consumo de água de uma empresa de papel e celulose depende do tamanho da empresa, podendo variar de 40 a 150 metros cúbicos por tonelada de pasta seca ao ar, onde a planta de branqueamento é responsável por 45 a 60% desse valor (MONTANHESE et al., 1998).

Para atingir os padrões impostos pelos órgãos governamentais e pelas recentes restrições mercadológicas, as empresas se viram obrigadas a investir em novas tecnologias com objetivo de reduzir o consumo de água e diminuir a carga e o fluxo de efluente a ser tratado.

Sendo assim, várias técnicas estão sendo aplicadas a fim de atingir as metas ambientais, tais como: recirculação do filtrado do branqueamento; melhor gerenciamento da água e controle do processo; menor aquecimento do licor negro; reutilização da água de selagem das bombas de vácuo; controle e recuperação de vazamentos das partes que estão fechadas no sistema e reutilização da água branca da máquina de papel.

Como o objetivo deste trabalho foi analisar e quantificar a presença dos NPEs durante o fechamento do circuito de filtrados do branqueamento, portanto somente esta técnica será discutida.

O fechamento do circuito dos filtrados de branqueamento tornou-se viável a partir do surgimento de novos sistemas de branqueamento ECF e TCF, devido a diminuição e eliminação dos compostos clorados presentes nos filtrados de branqueamento, facilitando, portanto, o seu reuso nas outras etapas do processo.

Os NPEs consistem de alguns elementos químicos, íons, cátions, sais e outros radicais químicos formados durante o processo de produção da pasta celulósica os quais não fazem parte do processo.

A maior parte dos elementos não processuais presentes durante o processo é originário da madeira que alimenta os digestores, cerca de 60%; dos produtos químicos utilizados durante a polpação, em torno de 35%; e da água fresca utilizada no processo, aproximadamente 5,0% e por uma pequena parte associada à degradação dos equipamentos presente no processo (ALBERT, 1992; JEMAA et al., 1999).

Os NPEs associados à madeira são difíceis de serem controlados, pois dependem da característica do solo, localização geográfica, espécie e idade da árvore. Associação destes íons metálicos na madeira pode ser de três maneiras; através dos íons livres ligados aos grupos carboxílicos na hemicelulose, ou então os íons metálicos podem estar anexados na lignina e nos extrativos pela formação de compostos complexos; e por fim pode haver a possibilidade de ocorrer à formação de sais metálicos de baixa solubilidade (BRELID et al., 1998).

Já os NPEs associados aos reagentes químicos e a água são mais fáceis de serem controlados, os quais podem ser reduzidos através da utilização de reagentes químicos com altos índices de pureza ou através da utilização de técnicas com alta capacidade de retenção de íons, como osmose reversa, ultrafiltração, troca iônica, coagulação/floculação, adsorção, precipitação química e eletrodialise (ALBERT 1992; JEMAA et al., 2000).

Desta forma, os NPEs quando recirculados para outras etapas da polpação podem se acumular causando certos inconvenientes. É o caso da utilização do filtrado do branqueamento no estágio de lavagem da pasta marrom, que posteriormente se associa ao licor negro enviado ao ciclo de recuperação do licor de cozimento. Dependendo da concentração pode ocasionar depósitos na parte superior da fornalha, parte integrante da caldeira de recuperação, acumulando-se principalmente na superfície dos tubos e obstruindo a passagem do gás combustível, obrigando desta forma, que o processo seja interrompido para limpeza dos equipamentos. Podem provocar também incrustações dos equipamentos, ocorrendo quando o limite de solubilidade de certos elementos é excedido, obrigando também a paradas durante a operação para limpeza destes depósitos (JEMAA et al. 1999).

Segundo KORHONEN (1993), o acúmulo dos NPEs pode proporcionar um desequilíbrio no balanço de sódio e enxofre, alterando-se de um excesso de enxofre para um excesso de sódio. Isto é devido ao hidróxido de sódio adicionado durante o branqueamento, necessitando-se assim adicionar enxofre ou eliminar o sódio em excesso, através de purga ou pela lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático.

Um outro problema ocasionado pelo fechamento do circuito é o aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida; devido o uso de reagentes com alto poder oxidante, como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio utilizado durante os estágios do branqueamento (KORHONEN 1993).

A utilização da técnica de fechamento do circuito de filtrados do branqueamento pode favorecer o acúmulo de metais de transição, como o Mn; Fe e Cu, os quais podem ocasionar sérios problemas durante os estágios de branqueamento que utiliza peróxido de hidrogênio e ozônio, promovendo uma rápida reação de decomposição destes compostos, formando-se radicais hidroxila, e ocorrendo desta forma, um ataque não seletivo e degradação da celulose (BRYANT et al. (1993 e 1996) e ULMGREN 1997). Para solucionar tal problema, as empresas de papel e celulose estão utilizando estágios de quelação em meio levemente ácido, anterior aos estágios com peróxido, onde os íons metálicos reagem com quelante formando um composto complexo solúvel que é removido com os filtrados durante a lavagem da pasta. A reação ocorre a partir de 1,0mol de quelante para 1,0mol de cátion metálico bivalente (BRYANT et al., 1993 e 1996).

Tais conseqüências como outras causadas pelo acúmulo dos NPEs durante o reaproveitamento dos filtrados de branqueamento estão demonstradas no Quadro I.

Recentemente, vários estudos estão sendo realizados visando eliminar ou isolar estes NPEs, os quais estão sendo definidos como "kidneys", ou seja, a filtração ou depuração destes elementos.

Os principais "kidneys" estão associados na retirada destes elementos como os "dregs" do licor verde ou com a retirada dos "grits" ou então associados com a lama de cal.

Conforme ALBERT (1992), durante a filtração dos "dregs" ocorre principalmente à remoção de magnésio, manganês, ferro, zinco e cromo. Durante a retirada da lama de cal ocorre à remoção de cálcio, silício e alumínio, além de uma pequena quantidade de fósforo e traços de outros elementos.

Quadro I: Principais elementos não processuais e suas conseqüências

Elementos não processuais	Conseqüências
Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cobalto (Co)	Decomposição do peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) Aumento do consumo de produto químico
Potássio (K), Cloro (Cl), Cromo (Cr)	Corrosão dos equipamentos e tubulações
Cálcio (Ca), Alumínio (Al), Silício (Si), Bário (Ba), Magnésio (Mg), Manganês (Mn)	Incrustações - principalmente na caldeira de recuperação, evaporadores e lavadores
Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Arsênio (As), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn), Cromo (Cr)	Problemas ambientais - Elevada toxidez devido serem metais pesados; Aumento do nível de inertes
Magnésio (Mg), Silício (Si)	Problemas de filtração na lavagem da lama de cal dificuldades de sedimentação nos clarificadores de licor
Fósforo (P), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Silício (Si)	Aumento da carga de inertes no ciclo de cal e aumento do risco de corrosão
Fósforo (P), Nitrogênio (N)	Crescimento microbiológico (Nutriente) conseqüente formação de lodo e impacto ao meio ambiente

Material e Métodos

O estudo de caso feito neste trabalho foi realizado em um processo de branqueamento TCF de polpa kraft, cuja a polpa é constituída de 70% de eucaliptos e 30% de pinus. Os estágios usados durante o branqueamento foram: oxigênio, quelação 1, oxigênio com peróxido, ozônio mais quelação 2 e peróxido mais oxigênio, caracterizando uma seqüência OQ(OP)ZQ(PO). O processo de branqueamento analisado foi da Indústrias Klabin de Papel e Celulose S/A, localizada na cidade de Telêmaco Borba, no Estado do Paraná. A utilização do sistema de branqueamento livre de cloro durante o processo foi necessário também, uma vez que, o papel branqueado foi utilizado para a produção de embalagens Tetra Pak. Os principais parâmetros utilizados durante o branqueamento podem ser vistos no Quadro II.

Foram utilizados neste trabalho, com o propósito de analisar e quantificar o comportamento dos NPEs na planta de branqueamento durante o fechamento do circuito de filtrados do branqueamento, sete pontos de filtrados e um de efluente, sendo estes coletados no tanque de filtrado M054; M067; M074; M112; M125; M136 e o efluente sendo constituído pela junção dos filtrados do tanque M112, M125 e M136. Também foram coletados dois pontos de água utilizada durante o branqueamento, sendo água morna originária do condensado dos trocadores de calor presente na caldeira de recuperação e a água fresca, da estação de tratamento de água, e por fim foram analisados seis pontos de polpa, sendo eles, a pasta não branqueada, retirada do filtro M051; pasta branqueada, saída do filtro M133 e as intermediárias de cada estágio, retiradas do filtro M071, prensa 109, prensa M122 e uma última retirada após o tanque de descarga M062. Este último ponto não pode ser retirado no difusor devido o ponto de coleta está posterior a adição de H_2SO_4 .

O consumo de água fresca e morna durante o branqueamento foi de aproximadamente 5,9 metros cúbicos por tonelada de pasta seca ao ar ($m^3/ADMT$) e vazão total de efluente destinado a estação de tratamento foi de $14,4 m^3/ADMT$. O fluxo de pasta não branqueada que no filtro M051 foi de $350,0 ADMT/dia$ e com uma produção final $326,0 ADMT/dia$ de polpa branqueada.

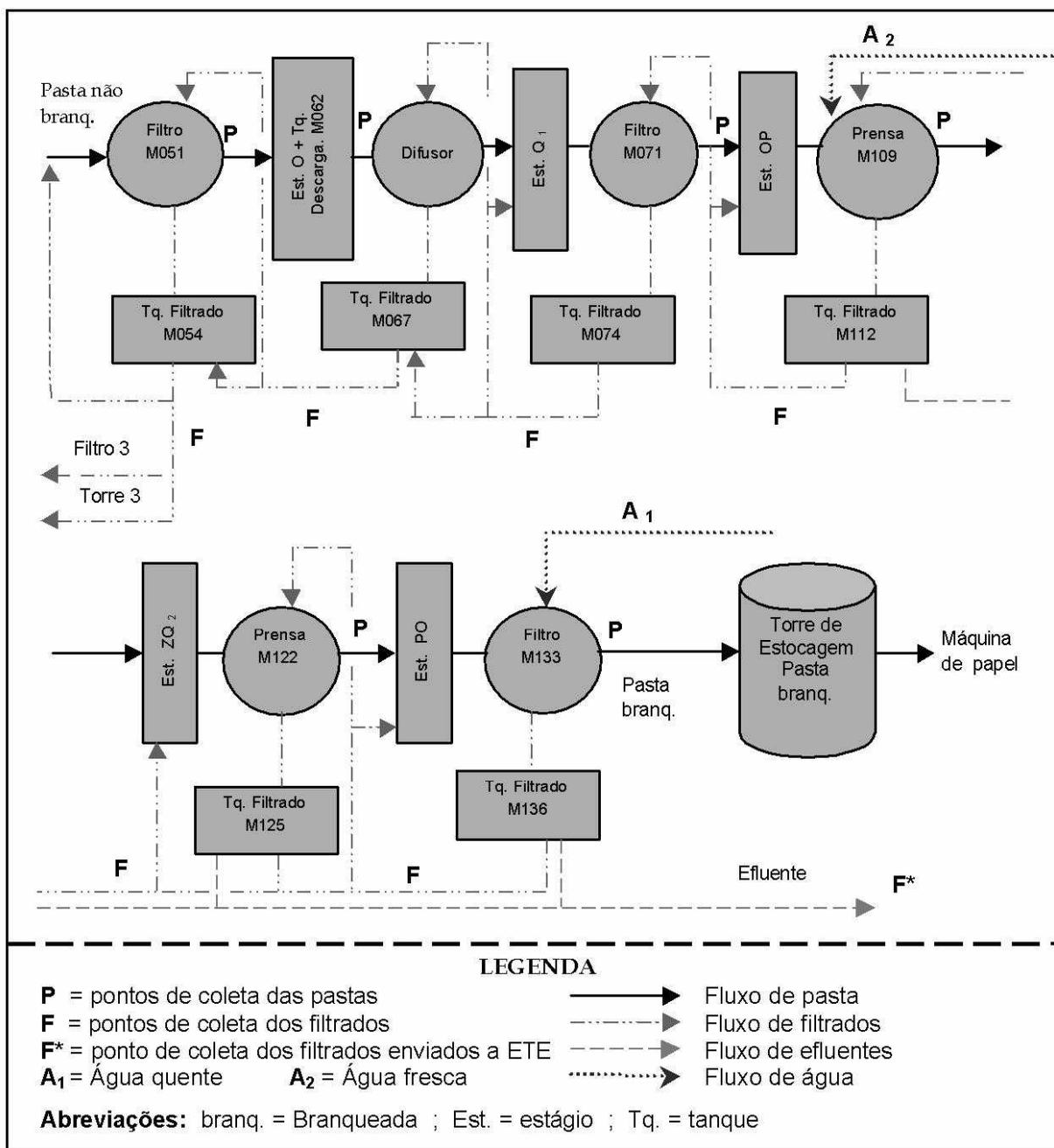


Figura I: Descrição do fluxograma da etapa de branqueamento e os pontos de coleta

A quantificação dos NPEs foram realizadas em todas as amostras. Nas amostras de polpas foram quantificados através de ICP os seguintes elementos: Na; K; Mg; Mn; Ca; Al; Cu; Fe; Ba e S.

A quantificação dos NPEs nas amostras líquidas foi realizada uma parte por cromatografia iônica e outra por absorção atômica.

Para análise dos NPEs por cromatografia iônica as amostras foram previamente filtradas com membranas de $\phi = 0,45\mu\text{m}$, com o objetivo de evitar a saturação da coluna analítica do cromatógrafo. Foram quantificados os seguintes cátions Mg; Na; K; Ca, além dos ânions sulfato; nitrito; nitrato e cloreto.

Por absorção atômica foram feitas as análises de cobre. As amostras também foram filtradas com membranas de $\phi = 0,45\mu\text{m}$. O filtrado resultante foi digerido com ácido nítrico e ácido perclórico, destruindo assim matéria orgânica presente nas amostras a qual interfere na determinação dos cátions por absorção atômica - Método 3030H (Standard Methods, 1995).

Para quantificar a quantidade de matéria orgânica nos filtrados do branqueamento e o nível de poluição causado pelo efluente enviado a estação de tratamento foram realizados teste de DQO Onde as amostras as amostras foram primeiramente filtradas em papel de filtro e determinadas através do método de oxidação em meio ácido com dicromato de potássio e leituras de absorbâncias no espectrofotômetro (HACH DR/4000), utilizando-se comprimento de onda de 620nm.

Na pasta branqueada foi feito teste de alvura, como parâmetro final de qualidade, o qual foi realizado ensaio em duplicata, a fim obter uma maior confiabilidade nos resultados atingidos. Os testes forma feitos em um reflectômetro e medidos em %ISO.

Quadro II: Condições gerais utilizadas durante o branqueamento

Condições do Branqueamento	Estágios				
	Oxigênio	Quelante 1	Oxigênio + Peróxido	Ozônio + Quelante 2	Peróxido + Oxigênio
Temperatura. (°C)	110	100	110	50 / 60	110
Tempo (min)	45	30	45	1 / 45	120
PH final	11,0	6,0	10,5	3,5	11,0
Pressão (bar)	3,5	1,0	3,5	10,0/2,0	3,5
Número Kappa	14,0	8,4	7,0	3,5 / 3,5	2,0
NaOH(ton/d)	30,24	----	10,80	6,62	10,66
H ₂ SO ₄ (ton/d)	----	2,02	----	3,60	----
DTPA (ton/d)	----	1,93	----	1,44	----
O ₃ (ton/d)	----	----	----	≈1,00	----
O ₂ (ton/d)	48,00	----	190,37	----	223,20
H ₂ O ₂ (ton/d)	----	----	4,48	----	3,86
Rendimento de cada estágio (%)	98,0	98,0	99,5	99,0	98,5

Resultados e Discussões

Para estudar o comportamento dos NPEs durante a operação do fechamento dos filtrados do branqueamento é interessante conhecer o pH dos filtrados, pois dependendo do pH do NPE estudado pode ocorrer a formação de compostos solúveis ou não.

Os valores de pH nas amostras de filtrados, água morna, água fresca e do efluente estão indicados no Quadro III.

No quadro III nota-se que os filtrados M054; M067; M112 e M136 apresentam um comportamento alcalino, onde o filtrado M054 corresponde ao filtrado que sai do filtro M051 durante a lavagem da pasta marrom após a etapa de depuração e os filtrados M067, M112 e M136 estão posteriores aos estágios alcalinos O; OP e PO respectivamente. Observa-se também no quadro III que o filtrado M074 está próximo a neutralidade; isto se deve devido este ponto está localizado após o estágio Q₁, que opera em pH 5,5 a 6,5. E por fim o filtrado ácido M125 localizado após o estágio ZQ₂, que opera em meio ácido.

Quadro III: Valores de pH nos filtrados de branqueamento, efluente e águas utilizadas durante o branqueamento

Amostra	pH
Água fresca	7,89
Água morna	7,29
Filtrado M054	9,80
Filtrado M067	10,32
Filtrado M074	7,68
Filtrado M112	10,22
Filtrado M125	4,94
Filtrado M136	9,82
Efluente Branqueamento	7,85

Os resultados dos NPEs encontrados na pasta podem ser vistos no Quadro IV, já os NPEs presentes nos filtrados estão demonstrados no Quadro V.

Quadro IV: Concentração dos NPEs contidos na polpa úmida em mg/kg

Elementos	Amostras					
	Filtro M051	Tq. descarga M062	Filtro M071	Prensa M109	Prensa M122	Filtro M133
Alumínio	5,2	4,2	5,4	4,0	3,2	2,3
Bário	1,25	0,94	0,49	0,32	0,23	0,14
Cálcio	145	113	61	55	32	18
Ferro	4,8	5,6	10,4	10,8	10,1	5,9
Potássio	159	170	81	51	61	31
Magnésio	66	81	164	191	158	110
Manganês	3,03	2,01	0,33	0,28	0,21	0,10
Sódio	2742	4372	1307	537	888	203
Cobre	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01
Enxofre	650,0	724,0	119,0	35,9	164,0	22,1

Como esperado durante o branqueamento a concentração dos NPEs na pasta branqueada foi menor do que na pasta não branqueada, uma vez que durante a lavagem da pasta estes NPEs saem associados com os filtrados, porém podemos notar no Quadro IV que a concentração de ferro e de magnésio na pasta branqueada foi maior do que na pasta não branqueada, sendo respectivamente de 22,9% e 66,7%.

Este aumento da concentração de ferro foi observado também por BRYANT et al. (1993), segundo os autores o ferro pode se associar a polpa de duas formas: uma ligada homogeneamente com as fibras e uma outra forma heterogênea onde o metal está distribuído como uma partícula livre na solução. Neste caso, o aumento do teor de ferro nas pastas demonstra que a maior parte de ferro está na forma homogênea.

Uma segunda explicação seria a corrosão causada dos equipamentos utilizados durante o processo, porém como os maiores parte dos equipamentos e tubulações são construídos com aço inox esta corrosão se torna mínima. (Bryant et al., 1993).

Uma terceira justificativa para este aumento, definida por BRYANT et al. (1993) como o efeito de retenção de metais (*metal trap*), ocorre quando um filtrado ácido é recirculado para uma etapa do processo em que o meio esteja alcalino. Este fenômeno ocorre também porque a maioria dos cátions associa-se a pasta em condições básicas, pois ocorre a troca iônica dos íons de hidrogênio; portanto este fenômeno adsorção e dessorção que ocorre entre os estágios ácidos e básicos fazem com que ocorra o aumento da concentração dos cátions no sistema.

O aumento da concentração de magnésio na pasta branqueada, foi primeiramente causada pela adição de talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) no filtro M051, a fim de evitar a formação de pontos escuros no papel final - *pitch*, e como a homogeneização deste talco na pasta não é tão rápida, dificultando portanto retirada do magnésio durante a lavagem da pasta durante os estágios do branqueamento, ocasionando desta forma o aumento de magnésio durante os primeiros estágios.

O aumento do valor de magnésio na pasta que sai da prensa M109 também está associado com o efeito da armadilha de metais, no qual os íons de magnésio se associam com a pasta, em condições alcalinas, aumentando consequentemente a sua concentração.

A redução da concentração dos outros NPEs em relação a pasta branqueada foi de 88,8% para o bário; 96,7% para o manganês; 80,5% para o potássio; 87,6% para o cálcio; 55,8% para o alumínio; 92,6% para o sódio e 96,6% para o enxofre.

A concentração de cobre em relação aos outros valores de NPEs encontrados nas amostras de pastas foi praticamente nula, uma vez que sua concentração máxima atingida não ultrapassou 0,02mg/L.

No Quadro IV também pode ser observado que as concentrações de sódio e enxofre na pasta foram superiores aquelas encontradas nos outros NPEs, esta maior concentração durante o branqueamento pode ser explicada devido ao uso de produtos químicos a base destes elementos, como é o caso hidróxido de sódio e ácido sulfúrico adicionados para correção do pH.

No quadro V estão demonstrado os valores dos NPEs nos filtrados, na água morna e fresca utilizada na lavagem da pasta e o efluente enviado a estação de tratamento de efluentes.

Quadro V: Concentrações dos NPEs contidos nos filtrados, efluente e na água de processo, em mg/L

Elementos	Amostras								
	Filtrado M054	Filtrado M067	Filtrado M074	Filtrado M112	Filtrado M125	Filtrado M136	H ₂ O fresca	H ₂ O morna	Efl.
Cálcio	71,21	57,32	127,10	33,56	127,87	41,61	1,99	2,66	71,84
Potássio	192,99	156,68	102,01	51,39	32,52	41,82	1,48	1,51	48,03
Magnésio	32,48	18,73	52,80	51,29	31,77	27,13	0,74	0,82	26,64
Sódio	3456,63	4465,64	2918,01	1848,63	899,17	1298,69	15,05	18,64	977,34
Cobre	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrito	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	2,61	<0,001
Nitrato	2,83	1,63	3,75	1,89	1,42	<0,001	1,02	1,03	2,48
Cloreto	67,28	73,15	49,97	31,49	21,56	29,38	4,63	0,04	20,93
Sulfato	1881,42	2630,77	3401,75	349,65	848,04	283,44	20,32	22,11	748,15

No quadro V, de um modo geral, pode ser observado que durante a utilização do sistema de fechamento dos filtrados de branqueamento, de forma contraria a pasta, houve um aumento na concentração dos NPEs a medida que os filtrados foram recirculados em contracorrente. Este aumento ocorreu também devido a dissociação dos NPEs durante a lavagem da pasta, o quais vão se saturando-se a medida que o filtrado foram reutilizados.

O aumento da concentração dos NPEs no filtrado M054 em relação ao filtrado M136 foi de 19,7% para o magnésio, 361,5% para o potássio; 71,1% para o cálcio e 166,2% para o sódio. Como na pasta as concentrações de cobre foram praticamente nula em relação aos outros NPEs, as quais foram menores que 0,001mg/L.

Podemos observar também no Quadro V, um comportamento cíclico nas concentrações de certos NPEs, onde houve um maior incremento da concentração nos filtrados M125 e M067. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que estes dois filtrados estão localizados posteriores aos estágios com quelação, onde o quelante reage com os íons metálicos, formando compostos solúveis que são removidos nos filtrados.

Analisando-se as concentrações dos ânions, presente nos filtrados pode ser observado uma maior concentração do sulfato em relação aos outros íons. Este maior teor de sulfato está relacionado ao uso de ácido sulfúrico durante o branqueamento. Outro ponto importante que podemos observar em relação aos ânions e a presença de cloreto nos filtrados, o qual pode ser considerado normal para um sistema de branqueamento TCF, onde as principais entrada estão associadas com a madeira, que varia de espécie para espécie.

Fazendo-se uma comparação dos valores dos NPEs encontrados na água morna e fresca com os valores da concentração dos filtrados podemos observar que suas concentrações são inferiores, demonstrando portanto que a principal entrada dos NPEs no branqueamento está associado principalmente a madeira e aos produtos químicos utilizados durante a processo.

Os valores de DQO nos filtrados e no efluente enviado a ETE podem observados no Quadro VI.

Quadro VI: Valores de DQO nos filtrados de branqueamento e no efluente, em mgO₂/L

Amostras	DQO
Filtrado M054	5190
Filtrado M067	4330
Filtrado M074	3050
Filtrado M112	2750
Filtrado M125	1290
Filtrado M136	535
Efluente Branqueamento	1700

No Quadro VI observa-se que a DQO aumentou a medida que os filtrados foram recirculados em contracorrente. A DQO no filtrado M054 aumentou cerca de 870,0% em comparação ao primeiro filtrado M136. Este aumento está relacionado com o uso de reagentes altamente oxidante durante o branqueamento TCF, como o oxigênio usado nos estágios O, OP e PO e ozônio, durante o estágio ZQ₂. O aumento da DQO nos filtrados M074 e M125, localizados após os estágios com quelação, está associado também com o quelante residual que sai junto com o filtrado.

Os maiores níveis de DQO encontrados nos filtrados dos estágios iniciais, também ocorre devido a matéria orgânica está mais susceptível à reações de oxidação e solubilização. Um indicativo para sustentar esta teoria pode ser observado através da diminuição do número kappa, onde no primeiro estágio este valor era de 14,0 e foi reduzido no segundo estágio para 8,4 e posteriormente para 7,0; 3,5 e 2,0 para a polpa branqueada.

A matéria orgânica presente no filtrado M054 que entra no ciclo de recuperação do licor de cozimento durante o reaproveitamento deste filtrado na lavagem da pasta marrom não é tão preocupante quanto aos compostos inorgânicos, pois a matéria orgânica pode ser totalmente queimada na caldeira de recuperação.

No Quadro VI pode-se observar que o valor de DQO no efluente enviado a estação de tratamento manteve-se em torno de 1700mg/L, o qual pode ser considerado normal comparado com alguns valores encontrados na literatura, como por exemplo, o valor de 1300mg/L encontrado por SAUNAMÄKI (1995), que estudou a tratabilidade do efluente de um sistema TCF; ou então o valor de PIRES E NALIM (1999), que coletaram amostras dos estágios de extração ácida e alcalina de uma planta de durante quatro semanas, cuja DQO presente no efluente bruto variou de 1344 a 1482mg/L; ou ainda GONÇALVES (1999), que estudou um sistema ECF com fechamento parcial dos filtrados de branqueamento com valores de DQO em torno de 1700mg/L.

Os valores encontrados no teste de alvura estão demonstrados no Quadro VII.

Quadro VII: Valor de alvura na pasta branqueada, medida em %ISO

ENSAIOS	ALVURA (%ISO)
1º	89,3
2º	89,7

Determinando-se um valor médio de alvura de 89,5%ISO, entre valores obtidos nos dois ensaios, demonstrou que a concentração dos NPEs não interferiram na alvura, uma vez que o valor de ideal de alvura para pastas branqueadas é em torno de 90%ISO (AXEGÄRD et al., 1992 e SILVA et al., 1997).

Conclusões

Através dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a concentração dos NPEs aumentou a medida que os filtrados foram recirculados em contra corrente durante os estágios do

branqueamento, enquanto que a concentração dos NPEs na pasta diminuiu a medida que a polpa foi branqueada, com exceção do ferro e do magnésio.

Podemos concluir também que o aumento da concentração dos NPEs nos filtrados do branqueamento está associado principalmente com a madeira usada para preparação da pasta celulósica e aos produtos químicos, uma vez que as concentrações dos NPEs encontrados na água fresca e morna foram bem inferiores comparado com a dos filtrados.

Os NPEs não interferiram na alvura da pasta branqueada, cujo valor encontrado ficou próximo ao valor ideal de 90%ISO.

O teste de DQO demonstrou que a quantidade de matéria orgânica presente nos filtrados aumentou à medida que os filtrados foram recirculados em contra corrente, decorrente também ao uso de produtos oxidantes utilizados nos estágios do branqueamento. A poluição causada pela DQO de 1700mg/L encontrado no efluente, poderá ser posteriormente reduzida durante o tratamento primário e secundário aplicado na estação de tratamento de efluentes.

Referências

ALBERT, R.J. The effluent-free bleached kraft pulp mill technical and economic considerations. **Environmental Issues and Technology in the Pulp and Paper Industry** – A TAPPI PRESS Anthology of Published Papers, 1991-1994, Atlanta GA, p. 169-190.

AXEGÅRD, P.; JACOBSON, B.; LJUNGGREN, S.; NILVEBRANT, N.O. Bleaching of kraft pulps - A research perspective. **Das Papier**, v.46, n.10A, p. V16-V25, Oct. 1992.

BRELID, H.; FRIBERG, T.; SIMONSON, R. TCF bleaching of softwood kraft pulp. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.13, n.1, p. 50-56, Jan. 1998.

BRYANT, P. S.; ROBARGE K.; EDWARDS L.L. Transition - metal profiles in open and closed kraft fiber lines. **Tappi Journal**, v.76, n.10, p.148-159, Oct. 1993.

BRYANT, P.S.; EDWARDS, L.L. Cation exchange of metals on kraft pulp. **Journal Pulp and Paper Science**, v.22, n.1, p. J37-J42, Jan. 1996.

GONÇALVES, C. **Efeitos do acúmulo de elementos não processuais ("NPE-Non Process Elements") em plantas de branqueamento livres de cloro elementar ("ECF - Elementar Chlorine Free") parcialmente fechadas.** São Paulo, 1999. 146f. Tese de Doutorado - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo.

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

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M. Non-process elements in the kraft cycle, Part II: Control and removal option. **Pulp and Paper Canada**, v.101, n.2, p. 41-45, Feb. 2000.

KORHONEN, R. TCF and the totally-closed cycle. **Pulp and Paper International**, v.35, n.6, p. 57-61, June 1993.

MONTANHESE, M.; CARVALHO, M.M.V.; PUIG, F.P. Filtração de licor verde na Aracruz Celulose: fechamento de circuito vs. caustificação, resultados em planta piloto e escala industrial. IN: Congresso Anual de Celulose e Papel, 31. São Paulo, 1998. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 1998, 15p.

PIRES, C.P.; NALIM, L. Tratamento biológico e físico-químico para reuso dos efluentes do estágio de branqueamento. IN: Congresso Anual de Celulose e Papel, 32. São Paulo, 1999. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 1999, 10p.

SAUNAMÄKI, R. Treatability of wastewaters from totally chlorine-free bleaching. **Tappi Journal**, v.78 n.8, p. 185-192, Aug. 1995.

SILVA, M.R.; COLODETTE, J.L.; BRITO, A.C.H. Aplicações do ozônio no branqueamento ECF de polpa kraft. IN: Congresso Anual de Celulose e Papel, 30. São Paulo, 1997. **Anais...** São Paulo, ABTCP, 1997, 14p

STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater - 19th edition. Publication Office American Public Health Association, Washington, APHA, AWWA, WEF, 1995.

ULMGREN, P. Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of the art. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, n.1, p. 32-41, Jan. 1997.