



Fechamento do circuito de efluentes do branqueamento - Um passo para a fábrica "fechada" ou fábrica com impacto "zero"

Marcelo M. Leite*

A indústria de celulose e papel vem enfrentando grandes pressões de autoridades e grupos ecológicos devido a crescentes demandas por medidas de proteção ambiental. Muitos países implantaram leis com grandes restrições às descargas de substâncias poluentes no meio ambiente.

Há, também, uma preocupação crescente entre os consumidores de que papéis branqueados possuem substâncias tóxicas. Um exemplo dessa preocupação foi o assunto dioxinas, que levou muitos produtores de celulose a abandonarem a utilização de cloro gás no branqueamento, com a introdução da produção de celulose ECF (*Elemental Chlorine Free*).

Compostos organoclorados (frequentemente medidos através do AOX) são particularmente considerados nocivos ao meio ambiente. Muitos países fixaram limites bastante baixos (< 1 kg AOX/ADt) para emissão de AOX.

Com os efeitos ambientais positivos da introdução de celulose ECF, era de se esperar que as autoridades, grupos ecológicos e consumidores ficassem satisfeitos e dessem à indústria de celulose uma certa paz. Entretanto, este não foi o caso. Há uma demanda de mercado crescente para polpas produzidas sem nenhum produto químico contendo cloro. Como consequência desta demanda, muitos produtores, particularmente nos países nórdicos, passaram a produzir polpas TCF (*Total Chlorine Free*) com a utilização de peróxido e ozônio. A produção mundial de polpa TCF, em 1993,

foi de aproximadamente 2 milhões de toneladas e se estima que crescerá para 4-5 milhões em 1995.

A introdução da polpa TCF elimina a discussão do AOX. A questão é, entretanto, se os efluentes gerados na produção de polpa TCF têm um menor impacto no meio ambiente do que os efluentes gerados em um branqueamento ECF otimizado.

O branqueamento TCF, como é feito atualmente, possui um consumo de água bastante alto. A maior parte dos efluentes provém de estágios com quelantes (Q) que são operados relativamente abertos, a fim de remover, o máximo possível, os metais de transição que são prejudiciais ao estágio de branqueamento com peróxido. Os íons dos metais de transição (Mn, Cu, Fe etc.) ligam-se em complexos com agentes quelantes, tais como EDTA ou DTPA. As autoridades ambientais estão preocupadas com os possíveis efeitos biológicos destes efluentes e, em alguns países, o uso de EDTA é ou será proibido.

Portanto, o desenvolvimento do mercado de polpa TCF dependerá de um número de fatores, tais como atitude dos consumidores, qualidade e preço da celulose comparada a qualidades alternativas e, finalmente, os efeitos ambientais e novas restrições das autoridades ambientais.

Independentemente destas questões, que necessitam ser melhor esclarecidas, acreditamos que o branqueamento TCF está aqui para ficar. A principal razão é que o branqueamento TCF facilita o fechamento dos circuitos do branqueamento em conjunto com a área de recuperação, o que dá a possibilidade de reduzir

as descargas de poluentes para níveis próximos de zero.

O fechamento do circuito de efluentes do branqueamento TCF é complicado pelo fato de que a madeira contém elementos não processuais, tais como cálcio, fósforo, alumínio, manganês, potássio, cloretos etc. Em um sistema com circuitos fechados, a concentração desses elementos nos licores tende a aumentar, podendo causar problemas de incrustações e outros distúrbios operacionais tanto na linha de fibras quanto no circuito de recuperação.

Pelo menos os seguintes passos serão necessários para o fechamento do circuito de efluentes do branqueamento TCF:

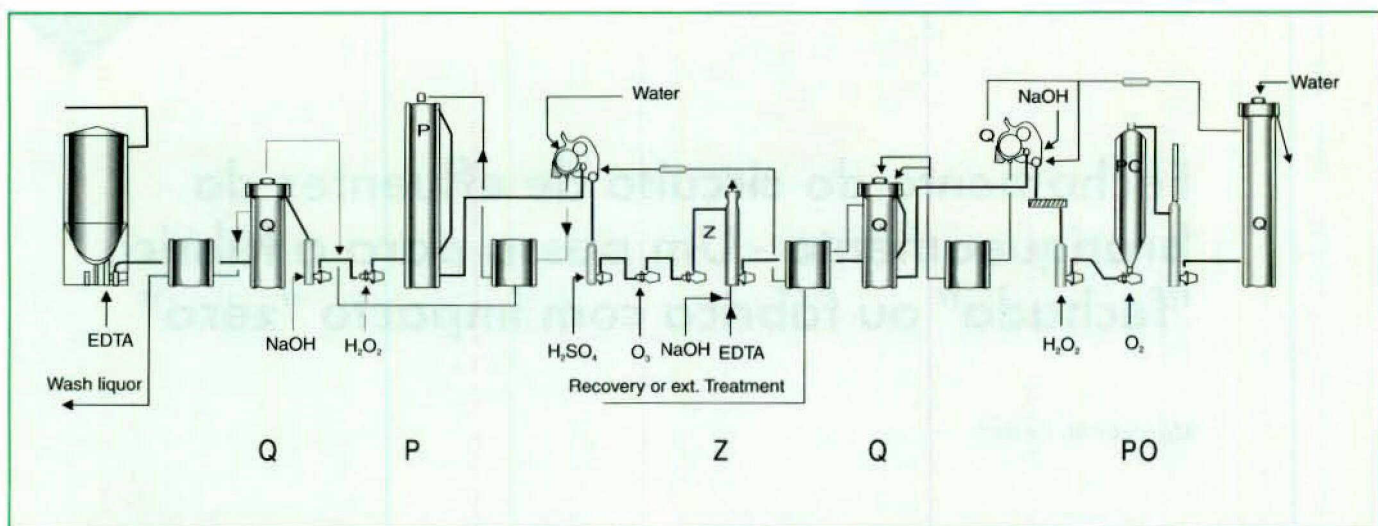
- a quantidade de água utilizada para lavagem no branqueamento deve ser minimizada;
- os metais de transição precisam ser removidos da polpa antes do tratamento com peróxido;
- os elementos não processuais, tais como manganês, alumínio, sílica, fósforo, potássio, cloretos etc., precisam ser retirados eficientemente do circuito de recuperação;
- *pitch* pode ser um problema no branqueamento e pode ser necessária sua remoção;
- o balanço de sódio/enxofre deve ser controlado.

Uma fábrica TCF "fechada" (figura 2)

A linha de fibras possui um digestor contínuo ITC (*Isothermal Cooking*) e um sistema de deslignificação com oxigênio. Com esta combinação, é possível operar em níveis ideais de número *kappa* no cozimento e na deslignificação com oxigênio, a fim de otimizar rendimento e

* Marcelo M. Leite, Kvaerner Pulping Ltda., Curitiba, Paraná, Brasil.

Figura 1: TCF - Seqüência de branqueamento QP (2Q)(PO)



branqueabilidade da celulose. O branqueamento consiste de uma seqüência TCF em quatro estágios: QP(ZQ)(PO) (figura 1). Prensas lavadoras e difusores são utilizados no branqueamento, a fim de limitar o fluxo de efluentes em aproximadamente 5m³/ADt.

Os efluentes do branqueamento são pré-evaporados em dois ou três estágios integrados à planta de evaporação para concentração de licor preto. Após a pré-evaporação, o efluente concentrado é misturado com o licor preto e a concentração final é atingida. Com este sistema, é possível reduzir o consumo de energia para a pré-evaporação do efluente do branqueamento.

O circuito de recuperação é, em princípio, similar a um sistema convencional, mas inclui algumas modificações, a fim de remover compostos inorgânicos do circuito de recuperação química de uma maneira mais efetiva. A carga extra de sólidos secos provenientes do branqueamento é de aproximadamente 3-5% do total.

A *make-up* de sódio e enxofre para o circuito de recuperação provém dos produtos químicos adicionados no branqueamento e entra no sistema através da pré-evaporação dos efluentes do branqueamento. Os condensados da evaporação de licor preto e de efluente do branqueamento são reutilizados no processo, após limpeza por meio de uma coluna de *stripping*.

Com este sistema de branqueamento, uma corrente de filtrado enriquecido com metais é enviada para uma pré-evaporação antes de ser misturada com o licor preto. Após a caldeira de recuperação,

Figura 2: ProcessoTEF

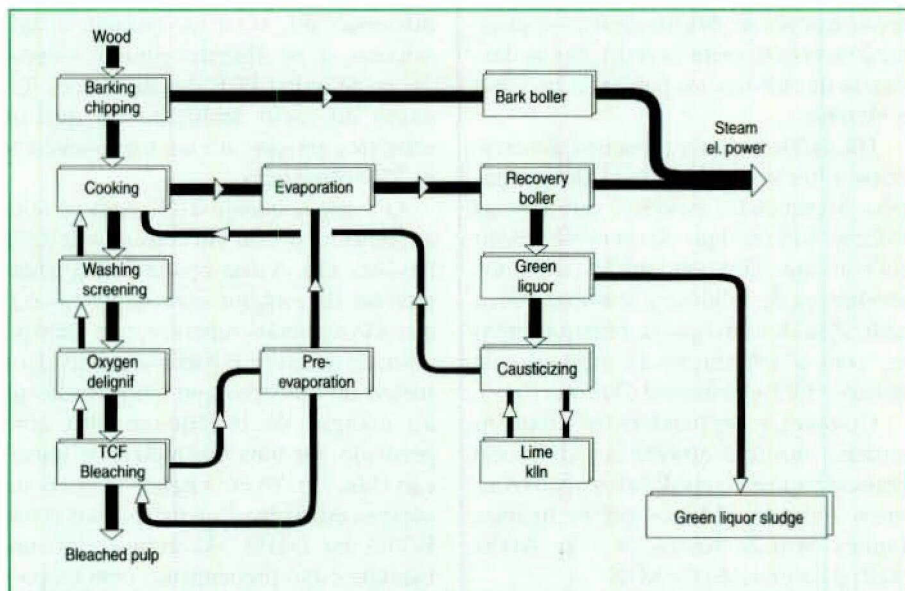


Tabela 1: Remoção de metais pelo filtro de licor verde

	Resultados de planta piloto		
	Fca A %	Fca B %	Fca C %
Fe	93	89	94
Mg	>99	>96	97
Mn	>92	93	94
Al	55	-	94
Ba	21	12	21
Zn	-	>92	91

os metais de transição e outros compostos insolúveis são removidos do sistema por meio de um novo sistema de filtração de licor verde. Este filtro de licor verde para remoção de *dregs* mostrou-se muito eficiente para a maioria dos compostos inorgânicos (veja tabela 1).

Alguns metais, tais como fósforo, potássio, cloreto e talvez sílica, podem ser problemáticos, uma vez que não são removidos eficientemente no filtro de licor verde. Fósforo e sílica podem ser removidos por meio de purga de pequenas quantidades de lama na caustificação.

O potássio e cloretos precisam ser removidos do sistema para evitar altas concentrações no sistema de recuperação. Está demonstrado que as concentrações de potássio e cloreto afetam a *performance* da caldeira de recuperação. A relação molar entre potássio e cloreto nas cinzas da caldeira reduz a temperatura onde as cinzas formam depósitos de difícil remoção, causando entupimentos mais freqüentes na caldeira, o que leva a paradas mais freqüentes ou à diminuição da temperatura do vapor, reduzindo a geração de energia.

Atualmente, uma maneira econômica de controlar as concentrações de potássio e cloreto no sistema de recuperação é purgar parte das cinzas do precipitador após a caldeira de recuperação. A quantidade de purga necessária para controlar as concentrações de potássio e cloreto depende da quantidade entrando com a madeira no sistema e da quantidade saindo com as perdas. Em madeiras de fibra curta, o conteúdo de potássio é alto, levando a altas quantidades de purga de cinzas. Na maioria dos casos, além da purga para controlar as concentrações de potássio e cloreto, é necessária uma purga adicional para controlar o balanço de sódio e enxofre.

A tabela 2 mostra uma comparação das quantidades de sódio e enxofre lançadas no meio ambiente para uma seqüência ECF aberta e por uma seqüência TCF. Da tabela, pode-se concluir que, mesmo com a purga de cinzas para controle do balanço, a seqüência TCF lança uma quantidade muito menor de sódio e enxofre ao meio ambiente.

O lugar de crescimento da madeira e o tipo de madeira vão ter um grande impacto na quantidade de elementos não processuais entrando na fábrica. A tabela 3 mostra a comparação de elementos não processuais em um tipo de madeira, comparados com a média existente para madeiras na Escandinávia.

Tabela 2: Comparação das quantidades de sódio e enxofre lançadas no meio ambiente

Perdas	ECF (aberto)		TCF (fechado)	
	S	Na	S	Na
lavagem	1,1	2,9	0,2	2,6
derrames	1,0	3,7	1,0	3,7
drenagem de cinza	2,4	3,0	4,2	6,6
gases caldeira + forno	0,5	0,2	0,5	0,2
Perda total	5,0	9,8	5,9	13,1
Entradas				
planta de ClO ₂	4,6	5,2	-	-
NaOH para deslignificação	-	4,6	-	-
óleo para forno de cal	0,4	-	0,4	-
H ₂ SO ₄ (Q,ZQ)	-	-	4,3	-
NaOH (P,PO)	-	-	-	13,1
make-up de S	-	-	1,2	-
Entrada total	5,0	9,8	5,9	13,1
Efluente do branqueamento	1,6	11,5	-	-
Perda total	6,6	21,3	5,9	13,1

Tabela 3: Conteúdo de metais em diferentes madeiras

	<i>Euc. camaulensis</i>		Nível aproximado para SW&HW Escandinávia
	Média	Aleatório	
Ca mg/kg DS	704	200	400-800
Mg mg/kg DS	156	47	100-250
Ba mg/kg DS	14	10	
Na mg/kg DS	24	22	10
K mg/kg DS	1.224	284	200-600
Mn mg/kg DS	51	31	50-150
Cu mg/kg DS	16	12	
Fe mg/kg DS	450	684	50-150
Al mg/kg DS	18	15	10
Si mg/kg DS	12	5	10-40
P mg/kg DS	145	43	40-80
Cl mg/kg DS	828	193	10-100

Tabela 4: Investimentos marginais (MUSS)

	ECF	TEF
planta de ClO ₂	11	-
tratamento de efluente	25	6
evaporação dos efluentes	-	6
planta de peróxido	-	16
Total	36	28
Diferença para TEF	8	

Comparação de custos entre uma fábrica totalmente nova TEF e ECF

Um estudo sumário, comparando duas fábricas totalmente novas, com capacidade para 450.000 ADt/a para TEF e ECF, foi feito utilizando-se as seguintes bases:

Fábrica ECF

- Digestor contínuo e deslignificação com oxigênio.

- Branqueamento com difusores com seqüência D(EO)DD.

- ClO₂ fabricado a partir de clorato comprado pelo processo SVP/R8.

- Fluxo de efluente do branqueamento de 18m³/ADt.

- Tratamento de efluentes com pré-sedimentação, torre de resfriamento, destruição anaeróbica de clorato, tratamento por lodos ativados e sedimentação final.

- Lodo, da pré-sedimentação e tratamento final, desaguado e queimado na caldeira de cascas.

- Ciclo de recuperação convencional com filtro de licor verde para remoção de *dregs*.

- O sesquissulfato de sódio, gerado na planta de dióxido de cloro, reutilizado como *make-up* no circuito de recuperação.

Fábrica TEF

- Digestor contínuo e deslignificação com oxigênio.

- Branqueamento com seqüência QP(ZQ)(PO) com difusores e prensas.

- Peróxido, oxigênio e ozônio produzidos no próprio local.

- Fluxo de efluente do branqueamento de 5m³/ADt.

- Tratamento de efluentes com pré-sedimentação, torre de resfriamento, um bioreator compacto e sedimentação final.

- Lodo, da pré-sedimentação e do bioreator, desaguado e queimado na caldeira de cascas.

- Ciclo de recuperação convencional com filtro de licor verde e pré-*evaporação* dos efluentes do branqueamento em dois estágios, integrados à *evaporação* de licor negro e capacidade adicional de 3-5% para queima dos sólidos extras gerados no branqueamento.

- *Make-up* de sódio e enxofre proveniente dos químicos adicionados no branqueamento.

As diferenças marginais de investimentos e custos operacionais foram estimadas para os dois casos acima, conforme demonstram as tabelas 4, 5 e 6.

Como podemos ver, neste caso, os

Tabela 5: Custos operacionais marginais no branqueamento

Químico	ECF		TEF			
	Custo US\$/kg	Obs.	Consumo kg/ADt	Custo US\$/ADt	Consumo kg/ADt	Custo US\$/ADt
ClO ₂ as act Cl	0,36	*1	40	14,4	-	-
H ₂ SO ₄	0,09		5	0,5	13	1,2
NaOH	0,25		20	5,0	23	5,8
H ₂ O ₂	0,25	*2	-	-	20	5,0
O ₂	0,09		20	1,8	18	-
O ₃	1,50	*3	-	-	3	4,5
EDTA	1,25		-	-	2	2,5
Total				21,7		19,0

* 1 - clorato de sódio a US\$ 425/t

* 2 - geração no próprio local

* 3 - suprimento "fora da cerca", excesso de oxigênio comprimido e reutilizado

Tabela 6: Custos marginais totais

	ECF	TEF
Custo de branqueamento	21,7	19
tratamento de efluentes	2,5	0,6
<i>make-up</i>	*1 5	0,6
energia elétrica	-	-0,6
Total custo operacional	29,2	19,6
custo de capital (15% aa)	12	9,3
manutenção (1,5% s/invest)	1,2	0,9
Total custo fixo	13,2	10,2
Total	42,4	29,8
diferença para TEF	12,6	

*1 - inclui *make-up* de cal

Tabela 7: Necessidade de energia elétrica para produção dos químicos para branqueamento

Nº kappa	Seqüência	kWh/ADt
18	C85D15(EO)DED	160
18	D(EOP)DD	260
8	D(EOP)DD	150
8	QPZP	96

Produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água

P. Axegard et al

investimentos e custos operacionais serão mais baixos para o caso TEF. A diferença em investimento foi estimada em aproximadamente US\$ 8 milhões. A diferença em custos operacionais para os dois casos é de aproximadamente

US\$ 10 por tonelada de celulose. Somando os custos de capital e operacionais, temos uma diferença de aproximadamente US\$ 12 por tonelada de celulose para o caso TEF.

Nesta análise, peróxido, oxigênio e

ozônio são considerados como produzidos no próprio local. Para o peróxido, o investimento e custo operacional são calculados separadamente, enquanto o custo de oxigênio e ozônio incluem ambos (suprimento *over the fence*).

Considerações finais

Atualmente, a polpa TCF tem uma participação de 10 a 15% do mercado europeu. O rápido crescimento de demanda deste tipo de polpa pode diminuir nos próximos anos; entretanto, acreditamos que a preocupação ambiental continuará a ter um grande impacto no comportamento do consumidor. O próximo passo no desenvolvimento será produção de celulose TEF (*Total Effluent Free*) ou "Impacto Zero" (*Zero Impact*). Vários produtores de celulose e papel, tais

como as companhias suecas SCA, *Stora*, *MoDo* e *Södra*, e companhias americanas como a *Weyerhaeuser*, estão considerando a instalação de fábricas livres de efluentes.

Um aspecto interessante quando se compara os dois sistemas é a quantidade de energia necessária para produção dos produtos químicos para o branqueamento. Como podemos ver na tabela 7, a seqüência TCF necessita menor quantidade de energia para produção de todos os produtos químicos de branqueamento do que a seqüência ECF. Nesta comparação, a produção do hidrogênio necessário para a produção de peróxido foi considerada a partir da eletrólise da água, mas, provavelmente, metanol será utilizado neste processo, o que significa que

esta diferença será ainda maior a favor da celulose TCF.

O menor consumo de energia utilizado na produção dos produtos químicos na seqüência TCF, provavelmente, será também utilizado como argumento pelos grupos ecológicos como forma de pressão para a implantação do branqueamento TCF.

Referências bibliográficas

- 1) HAGELQUIST, Lennart ; Paper presented at Asian Paper '94 in Singapore, 20-22 April.
- 2) BACKLUND, Åke ; Paper presented at the Ozone Symposium in Helsingør, september 16-17, 1993.
- 3) BACKLUND, Åke ; Paper presented at the KPT Symposium in Tokyo, April 22-23, 1993 ▲

NORMA PARA PUBLICAÇÃO

A revista *O Papel* publica trabalhos de interesse para o setor celulósico-papeleiro que, juntamente com outras informações veiculadas, oferecem ao leitor uma visão global da área.

Os trabalhos enviados passarão pelo Conselho Editorial. Os autores conservam os direitos autorais para futuras publicações, no entanto, à revista é permitida a reprodução dos seus artigos.

Especificação:

Envie três cópias do trabalho para:

ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

Conselho Editorial

Rua Ximbó, 165

Aclimação 04108-040

São Paulo - SP

Tamanho: os trabalhos não devem exceder a 10 páginas datilografadas em espaço duplo, em folha tamanho A4. Caso isto ocorra, sugerimos ao autor dividi-lo em duas partes.

Primeira página: deve trazer o nome do trabalho, o(s) do(s) autor(es), com breve referência à formação acadêmica, o nome da firma ou entidade à qual o(s) autor(es) pertence(m), o resumo do trabalho em Português e em Inglês e as palavras-chaves.

Unidade e dimensões: devem ser expressas de acordo com o Sistema Internacional.

Figuras: devem ser limitadas ao mínimo possível. As suas legendas devem ser concisas, auto-explicativas e em Português. Suas numerações devem ser em algarismos arábicos.

Desenhos e fotos: devem ser suficientemente claros e, preferencialmente, em preto e branco para permitir sua reprodução.

Tabelas: devem ser sempre que possível concisas e com cabeçalho auto-explicativo e em Português. Suas numerações devem ser em algarismos arábicos.

Referências bibliográficas: devem ser citadas no final do texto seguindo as regras ditadas pela norma NBR 6023, que são resumidamente:

Livro

Sobrenome, nome do autor. **Título da obra.** Edição. Local de publicação: editora, ano. total de volumes. total de páginas. nº do volume. nº da página.

Capítulos de livros

Sobrenome, nome do autor do capítulo. **Título do capítulo.** In: sobrenome, nome do autor da obra. **Título da obra.** Edição. Local da publicação: editora, ano. total de volumes. total de páginas. nº do volume, do capítulo, das páginas.

Artigos de revistas

Sobrenome, nome do autor. **Título do artigo.** **Título da revista,** local de publicação. volume, página. mês, ano.

Anais

Sobrenome, nome do autor. **Título da monografia.** In: NOME DO EVENTO, local de realização. ano. **Anais:** local de publicação: entidade responsável/editora, ano de publicação. total de volumes, total de páginas. nº do volume, das páginas.