

CASSIANO RODRIGUES DE OLIVEIRA

**APLICAÇÃO DE ULTRAFILTRAÇÃO NA RECICLAGEM DE ÁGUA NA
INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2003

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

O48a
2003

Oliveira, Cassiano Rodrigues, 1979-

Aplicação de ultrafiltração na reciclagem de água na indústria de celulose e papel / Cassiano Rodrigues Oliveira.
– Viçosa : UFV, 2003.
73p. : il.

Orientador: Cláudio Mudado Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa

1. Ultrafiltração - Efeito na qualidade da água. 2. Águas residuais - Qualidade. 3. Águas residuais - Purificação. 3. Metais alcalino-terrosos. 4. Precipitação (Química). 5. Resíduos industriais – Reciclagem. 6. Celulose – Branqueamento. 7. Resíduos de papel – Reaproveitamento. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 19.ed. 628.5

CDD 20.ed. 628.5

CASSIANO RODRIGUES DE OLIVEIRA

**APLICAÇÃO DE ULTRAFILTRAÇÃO NA RECICLAGEM DE ÁGUA NA
INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência
Florestal, para obtenção do título de
Magister Scientiae

APROVADA: 1º de agosto de 2003.

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof^a. Ann Honor Munteer

Prof. José Carlos Cunha Petrus

Prof. Cláudio Mudado Silva
Orientador

A Deus.

À Sabrina.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Cláudio Mudado Silva, pela orientação, pela disposição, pelos ensinamentos, pelo incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos professores Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves Oliveira, pelos ensinamentos e aconselhamentos.

Aos professores José Carlos Cunha Petrus e Ann Honor Munteer, por aceitarem o convite e participar da avaliação da tese.

Ao pesquisador Eng^o. Augusto Fernandes Milanez, pelo apoio, pelo incentivo e pelos ensinamentos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela bolsa concedida.

Ao Grupo Suzano/BahiaSul, pela concessão de amostras para a realização do trabalho.

Aos funcionários e colegas do Laboratório de Celulose e Papel, pelo convívio, colaboração e amizade.

Aos companheiros do laboratório, especialmente Cláudio Arcanjo, Paulo Henrique, Márcio Rabelo, Hygor e André Tiesenhausen, pela colaboração e amizade.

Aos analistas Gisela Costa, Fernando, Maurício e Frederico que colaboraram com o trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CASSIANO RODRIGUES DE OLIVEIRA, filho de Antônio de Oliveira e Climene Rodrigues de Oliveira, nasceu no dia 07 de fevereiro de 1979, em Cataguases - MG.

Em março de 1997, iniciou o curso de Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se, em agosto de 2001, como Bacharel e Licenciado em Química.

Desenvolveu trabalhos como estudante de iniciação científica, no período de agosto de 1998 a julho de 2000, tendo como orientadora a Prof^a. Mayura Marques Magalhães Rubinger, no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Desenvolveu trabalhos como estudante estagiário de agosto de 2000 a julho de 2001, tendo como orientador o Prof. Cláudio Mudado Silva, Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa.

Em agosto de 2001, iniciou o Programa de Mestrado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa.

Tendo cumprido todas as exigências para a obtenção do título de *Magister Scientiae*, defendeu tese em agosto de 2003.

SÍMBOLOS

MIM = minimum impact mill = indústria de mínimo impacto

DQO = demanda química de oxigênio

DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio

COT = carbono orgânico total

ST = sólidos totais

SST = sólidos suspensos totais

SDT = sólidos dissolvidos totais

ECF = elemental chlorine free (branqueamento sem cloro elementar)

TCF = total chlorine free (branqueamento sem utilização de derivados de cloro)

ENP = elementos não-processáveis

Estágios de branqueamento:

D = dióxido de cloro

Eop = extração oxidativa com oxigênio e peróxido de hidrogênio

PO = peroxidação pressurizada

P = peroxidação

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE QUADROS.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Fechamento de circuitos de água: uma medida de controle preventivo da poluição.....	3
2.2. Formação e controle de depósitos na indústria de celulose e papel.....	6
2.3. Indicadores de tendência à corrosão ou de deposição da água	9
2.3.1. Cálculo da tendência de precipitação de carbonato de cálcio através do coeficiente de solubilidade (k_{ps}).....	9
2.4. Remoção de dureza através de precipitação química e ultrafiltração por membranas	10
2.5. Tecnologia de filtração por membranas.....	11
2.5.1. Tratamento de efluentes de máquinas de papel por meio de membranas.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1. Tratamento de ultrafiltração através de membranas poliméricas.....	21
3.1.1. Coleta e caracterização da água branca.....	21
3.1.2. Descrição do equipamento	23
3.1.3. Operação do sistema de ultrafiltração	24
3.2. Teste de precipitação e remoção de cálcio por ultrafiltração.....	26
3.2.1. Remoção de cálcio através de ultrafiltração	27
3.3. Reutilização da água branca do tanque-pulmão no branqueamento	29
3.3.1. Peroxidação (estágio P).....	30
3.4. Propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel	31
3.5. Caracterização dos efluentes, filtrados e polpa branqueada.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Tratamento de ultrafiltração.....	33
4.1.1. Caracterização dos efluentes gerados no sistema de ultrafiltração	33
4.1.2. Análise de fluxo dos tratamentos de ultrafiltração.....	45

4.2. Teste de precipitação e remoção de cálcio por ultrafiltração	47
4.3. Reutilização da água branca do tanque-pulmão no branqueamento	51
4.4. Cálculo do indicador de tendência à agressividade ou de deposição da água	55
4.5. Impacto nas propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel	56
4.5.1. Consumo de energia de refino	57
4.5.2. Índice de arrebentamento	60
4.5.3. Índice de rasgo	60
4.5.4. Energia de deformação.....	61
4.5.5. Módulo de elasticidade	62
4.5.6. Alvura, opacidade e brancura.....	63
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hierarquia da prevenção da poluição	3
Figura 2 – Classificação das membranas	12
Figura 3 – Comportamento do fluxo em função do tempo de filtração	13
Figura 4 – Modelo esquemático do sistema de membranas laboratorial Zeeweed®.....	15
Figura 5 – Pontos de coleta das águas brancas na fábrica de celulose e papel	22
Figura 6 - Modelo esquemático do sistema piloto de ultrafiltração com membranas em operação normal	24
Figura 7 - Modelo esquemático do sistema piloto de ultrafiltração com membranas em contra-lavagem.....	24
Figura 8 – Representação esquemática do sistema de ultrafiltração laboratorial	27
Figura 9 – Representação esquemática do sistema de ultrafiltração laboratorial com banho-maria	28
Figura 10 – Modelo esquemático da seqüência de branqueamento com a entrada do efluente tratado por ultrafiltração.....	30
Figura 11 – Análise do fluxo durante ultrafiltração da água branca da Máquina de Papel 1 durante os três dias de testes	47
Figura 12 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água fresca ...	54
Figura 13 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água branca bruta do tanque-pulmão.....	54
Figura 14 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água branca ultrafiltrada do tanque-pulmão.....	54
Figura 15 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água branca ultrafiltrada com baixa dureza do tanque-pulmão.....	55
Figura 16 –Logaritmo do índice de tração em função do consumo de energia de refino	57
Figura 17 – Logaritmo do índice de arrebentamento em função do consumo de energia de refino	58
Figura 18 – Logaritmo da energia de deformação em função do consumo de energia de refino	58
Figura 19 – Logaritmo do módulo de elasticidade em função do consumo de energia de refino	59
Figura 20 – Índice de rasgo em função do consumo de energia de refino.....	59

Figura 21 – Índice de arrebentamento em função do índice de tração.....	60
Figura 22 – Índice de rasgo em função do índice de tração.....	61
Figura 23 – Energia de deformação em função do índice de tração	62
Figura 24 – Logaritmo do módulo de elasticidade em função do índice de tração	63
Figura 25 – Alvura em função do índice de tração	64
Figura 26 – Opacidade em função do índice de tração	64
Figura 27 – Brancura em função do índice de tração.....	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Solubilidade dos compostos incrustantes.....	7
Quadro 2 – Valores de pH de precipitação dos metais	8
Quadro 3 – Classificação da filtração	13
Quadro 4 – Condições de operação da planta-piloto de ultrafiltração	25
Quadro 5 – Condições do teste de precipitação e remoção de cálcio	27
Quadro 6 – Condições do tratamento de precipitação e remoção de cálcio da água branca do tanque-pulmão	28
Quadro 7 – Condições gerais de branqueamento no estágio P	30
Quadro 8 – Caracterização dos efluentes, filtrados e polpa branqueada.....	32
Quadro 9 – Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 1, durante o tratamento de ultrafiltração	34
Quadro 10 – Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 2, durante o tratamento de ultrafiltração	36
Quadro 11 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 3, durante o tratamento de ultrafiltração	38
Quadro 12 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 4, durante o tratamento de ultrafiltração	39
Quadro 13 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de secagem de celulose 1, durante o tratamento de ultrafiltração	41
Quadro 14 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de secagem de celulose 2, durante o tratamento de ultrafiltração	43
Quadro 15 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados do tanque-pulmão, durante o tratamento de ultrafiltração	44
Quadro 16 – Fluxos iniciais para o tratamento de ultrafiltração com membranas.....	45
Quadro 17 – Caracterização dos efluentes do teste de precipitação e remoção de cálcio	49
Quadro 18 – Caracterização da água branca nos diferentes estágios de tratamento	50
Quadro 19 - Caracterização dos filtrados após o estágio de peroxidação.....	51
Quadro 20 – Caracterização da polpa após o estágio de peroxidação	52
Quadro 21 – Resultados do cálculo de coeficiente de solubilidade.....	55

RESUMO

OLIVEIRA, Cassiano Rodrigues de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2003. **Aplicação de ultrafiltração na reciclagem de água na indústria de celulose e papel** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

Nas indústrias de celulose e papel, a redução no consumo de água é uma preocupação constante. Uma das formas de reduzir este consumo consiste no fechamento dos circuitos de água da fábrica. O fechamento de circuitos pode ser feito através reutilização dos efluentes setoriais do processo produtivo. Em fábricas de celulose e papel integradas, uma das principais fontes de efluente setorial é a água branca das máquinas de papel. Este trabalho apresenta um estudo da viabilidade técnica da reciclagem da água branca proveniente de uma fábrica de celulose kraft integrada, no processo produtivo. Foram testadas sete diferentes amostras de água branca. A reciclagem deste efluente setorial foi avaliada após um tratamento utilizando ultrafiltração com membranas poliméricas. A capacidade de remoção de contaminantes pelas membranas foi avaliada por meio de análises físico-químicas e o comportamento de fluxo foi descrito para cada efluente estudado. Discutiu-se sobre a reutilização dos efluentes tratados nas máquinas de papel e as possíveis conseqüências deste procedimento no processo fabril e na qualidade do produto final, com base na caracterização físico-química dos efluentes tratados. O tratamento de ultrafiltração removeu 100% dos sólidos em suspensão e acima de 84% da turbidez em todas as águas brancas tratadas. No entanto, como esperado, o tratamento não removeu a porção solúvel presente na água branca. Para se obter a remoção de cálcio, por se tratar de um elemento com grande potencial de formação de depósitos, montou-se um processo combinado de remoção do cálcio através da precipitação química pela elevação do pH, seguida de ultrafiltração. Este processo se mostrou bastante eficiente na remoção do cálcio para valores de pH superiores a 10. Testes laboratoriais de reutilização da água branca bruta, água branca ultrafiltrada e água branca ultrafiltrada de baixa dureza no último estágio da seqüência de branqueamento OD_0EopD_1P foram realizados, sendo comparados às simulações com água fresca. Após os testes, foram avaliados os parâmetros de qualidade da polpa e do filtrado. Verificou-se que a branqueabilidade da polpa não foi alterada pela reutilização das diferentes águas brancas como água de

processo no estágio de peroxidação. Os filtrados apresentaram variações quanto ao teor de íons cálcio, sendo que o potencial de incrustação dos filtrados do branqueamento com águas brancas bruta e ultrafiltrada foi significativo segundo a interpretação do coeficiente de solubilidade do carbonato de cálcio. Verificou-se que o tratamento de ultrafiltração com membranas é tecnicamente viável, considerando-se que as águas brancas testadas não possuem potencial de entupimento de membranas rigoroso durante três dias de ultrafiltração. A reciclagem de água branca no branqueamento é viável após precipitação química e ultrafiltração combinadas, pela redução da tendência de formação de incrustações no processo. Esta combinação de tecnologias apresenta-se atrativa e inovadora para a aplicação na indústria de celulose e papel. Houve ganho de refinabilidade, em virtude de um menor consumo de energia para o refino da polpa proveniente do estágio de peroxidação com água branca ultrafiltrada de baixa dureza. As propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel não foram afetadas significativamente em todas as amostras analisadas. A confirmação dos testes laboratoriais deve ser realizada em trabalhos futuros em escala piloto ou industrial.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Cassiano Rodrigues de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, August, 2003. **Ultrafiltration application on water reuse in the pulp and paper industry**
Adviser: Cláudio Mudado Silva. Committee members: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

In the pulp and paper industry, the water use minimization is becoming an important issue. One way to reduce the water consumption is to reuse effluent such as in a closed-cycle concept. The possible reuse of segregated effluents is more attractive than the reuse of the end-of-pipe final effluent. Effluent originated from specific mill sites might have adequate quality to be recycled; otherwise it would be treated in a less costly manner. In paper mills, the main source of effluent is the so-called whitewater. The present work studied the viability of paper mill whitewater reuse in different areas of an integrated bleached kraft pulp mill after membrane ultrafiltration. The contaminant removal was evaluated and flux behavior was studied. The several types of whitewater from different paper mills did not show rigorous membrane fouling potential. The main potential process and product quality problems due to the reuse of treated whitewater in the paper mills were discussed. Ultrafiltration removed 100% of the suspended solids and more than 90% of turbidity but, as expected, did not remove the soluble components of the whitewater. One of the potential problems related to the formation of deposits is the calcium content present in the whitewater. In order to remove calcium, a process was proposed consisting of precipitation by pH increase followed by ultrafiltration. Excellent calcium removal was obtained at pH 10. The reuse of whitewater, ultrafiltered whitewater and low hardness ultrafiltered whitewater was tested in the last bleaching P-stage and compared with the use of fresh water. Bleachability of pulp remained the same in all simulations. The scale-forming potentials on bleaching filtrates were determined and evaluated. Water reuse in bleaching was possible through combined treatment of hardness removal and ultrafiltration of whitewater. This combination is attractive and innovative to be applied in the pulp and paper industry. Saves on the refining energy consumption were found on pulp from the low hardness ultrafiltered whitewater simulations. Optical and mechanical properties were not affected by water reuse in all analyzed samples. Further studies should be done in pilot or industrial scales to confirm laboratorial behavior.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as fábricas integradas de celulose e papel consomem consideráveis quantidades de água nos processos produtivos que, quando utilizadas, tornam-se efluentes contaminados, exigindo, portanto, um tratamento adequado antes de seu lançamento no ambiente. Este tratamento é realizado classicamente pela mistura de todos os efluentes setoriais do processo em uma única unidade de tratamento, conhecida como estação de tratamento de efluentes (ETE).

No Brasil, a degradação dos mananciais é um grave problema que, nas últimas décadas, vem sendo observado principalmente nas regiões mais populosas e industrializadas. Neste caso, a utilização da água é motivo de conflito nas bacias hidrográficas localizadas nessas regiões. Nesse sentido, foi criada a Lei nº 9433/97 que reconhece o valor econômico dos recursos hídricos, abrindo caminho para a taxação do uso da água, como forma de equilibrar a oferta e a demanda deste insumo vital às atividades humanas. Como uma grande consumidora de água através de seus processos produtivos, a indústria passará a pagar pela captação e uso de água e pelo lançamento de efluentes nos corpos receptores.

Na indústria de celulose e papel, a minimização do uso da água é observada, existindo uma tendência à redução no consumo de água, sobretudo através do controle preventivo da poluição realizado pela modificação dos processos. Outra forma de minimizar o consumo de água consiste em reutilizar os efluentes setoriais, em substituição à água fresca. Entretanto, nem sempre esta reutilização é possível, considerando que esses efluentes não satisfazem os padrões de qualidade exigidos pelo processo produtivo. O efluente proveniente de certos setores do processo não pode ser utilizado, pois contém alguns componentes que podem causar problemas, tais como a redução na qualidade do papel, a formação de depósitos e o entupimento nos equipamentos. Surge, então, a alternativa de realizar um tratamento setorial do efluente, tornando-o adequado para a reutilização. O tratamento setorial pode ser mais simples e de menor custo do que o tratamento dos efluentes misturados em uma única unidade.

Este estudo objetivou, através da tecnologia de ultrafiltração, tratar a água branca proveniente de diversos pontos de uma fábrica de celulose e papel integrada; avaliar o impacto da ultrafiltração na qualidade da água tratada; combinar as tecnologias de precipitação química e de ultrafiltração para a melhoria da qualidade da água e;

verificar o impacto da reutilização da água no branqueamento e na qualidade da polpa e do papel.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Fechamento de circuitos de água: uma medida de controle preventivo da poluição

O controle preventivo da poluição é definido como qualquer ação, que reduz ou elimina os poluentes na sua fonte de geração, mediante a modificação dos processos produtivos.

SILVA (2001) apresenta uma revisão sobre o controle preventivo da poluição nas indústrias de celulose e papel, destacando a hierarquia da prevenção da poluição (Figura 1) e as tecnologias utilizadas na modificação do processo para minimizar os impactos ambientais. A primeira fase do controle preventivo da poluição está na redução da poluição na fonte geradora, através de, por exemplo, modificação de processos e seleção de matéria-prima adequada ao processo. Em um segundo momento, surge a reciclagem ou o reuso como alternativas para que o poluente ainda seja, de alguma forma, aproveitado no processo produtivo. Caso a reciclagem não seja possível, tem-se então a fase do tratamento do poluente. Caso o poluente tratado esteja em condições de ser reutilizado, procede-se ao estágio de reciclagem e/ou reuso. E, por último, se os estágios anteriores não podem ser aplicados, tem-se a disposição final do poluente de forma adequada.

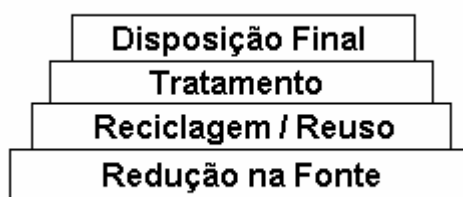


Figura 1 – Hierarquia da prevenção da poluição

No contexto de controle preventivo da poluição, novas tecnologias surgem para que se cumpra o conceito da indústria de mínimo impacto (minimum impact mill - MIM). REEVE (2001) mostra que a MIM deve preencher alguns requisitos, tais como o produto final de alta qualidade, maximização do rendimento da polpação e potencial

energético de biomassa, minimização do consumo de água, minimização de rejeitos, otimização do investimento e sustentabilidade. Uma alternativa tecnológica processual que pode atender às necessidades de um MIM é o fechamento de circuitos de águas.

O fechamento de circuitos de águas é definido como a reutilização dos efluentes e recuperação dos insumos químicos de forma a reduzir os efeitos ambientais negativos, provocados pelo lançamento de poluentes no ambiente, sem, no entanto, comprometer o custo e a qualidade do produto final.

As restrições na disponibilidade de água, os altos custos de instalação e de operação das estações de tratamento de efluentes, a capacidade limitada das estações de tratamento de água e de efluente, bem como as crescentes exigências futuras impostas pela legislação, são algumas razões que vêm forçando várias fábricas de papel e celulose a limitar o consumo de água fresca e adotar o fechamento de circuitos de águas.

Uma das aplicações pioneiras deste conceito, na indústria de celulose, foi realizada em 1967, quando W. Howard Rapson propôs a recirculação de todo efluente gerado no processo de uma indústria de celulose Kraft branqueada, tendo como consequência a eliminação da geração de efluente. O estudo de Rapson foi adotado pela Great Lakes Forest Products Limited, em Thunder Bay, Ontário, Canadá, no início dos anos 70. Dentre outras tecnologias aplicadas, destacaram-se a eliminação dos efluentes do branqueamento através de sua reutilização na lavagem da polpa marrom e a implantação do sistema de recuperação de NaCl, pela evaporação do licor branco (REEVE, 1984). Entretanto, a produção da fábrica foi profundamente afetada devido às consequências adversas proporcionadas pelo acúmulo de elementos não-processáveis (ENP's) com a reutilização dos efluentes de branqueamento.

Os ENP's, em sua maior parte, são provenientes da madeira e dos reagentes químicos utilizados no processo produtivo. Sua constituição varia entre cátions metálicos (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , etc) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc). Em circuitos fechados de água, esses elementos são acumulados até atingir os níveis de saturação no meio, causando sérios problemas no processo e prejudicando a qualidade do produto final. As consequências mais comuns observadas são a perda da qualidade da polpa branqueada, devido à presença de depósitos e o entupimento de equipamentos e tubulações, com a consequente perda de eficiência do processo produtivo.

A associação dos ENP's na madeira pode ocorrer de três maneiras: através dos íons livres ligados aos grupos carboxílicos nas hemiceluloses ou, então, os íons metálicos podem estar complexados na lignina e nos extrativos; e por fim podem estar na forma de sais metálicos de baixa solubilidade (BRELID *et al*, 1998).

RICKETTS (1994) demonstrou que a tendência, para as fábricas de celulose e papel, nos próximos 15-20 anos, é o fechamento parcial ou completo do sistema de água. Mencionou ainda que todos os produtores do setor serão afetados por esta tendência, investindo altos valores de capital para levar a produção à minimização do consumo de água e produção de efluentes com alto teor de organoclorados.

CHANDRA (1997) mostrou que um significativo progresso foi alcançado nas indústrias de celulose e papel no sentido de minimizar a geração de efluentes. O autor afirmou ainda que, o acúmulo de ENP's e a corrosão dos equipamentos ocasionadas com o fechamento de circuitos de águas seriam os maiores problemas a serem enfrentados no futuro. Este fato deve-se principalmente à reutilização de efluentes no processo conseqüente do fechamento de circuitos e minimização no consumo de água fresca.

A eliminação dos ENP's é de grande interesse para todos aqueles que trabalham pelo desenvolvimento de tecnologias de fechamento de circuito de águas nas fábricas de celulose e papel. SILVA (1997) mostrou que as tentativas voltadas para o fechamento total do circuito de efluentes, em uma fábrica de celulose, ainda apresentam muitas dificuldades, principalmente quanto ao investimento em novas tecnologias, muitas vezes desconhecidas do setor de celulose e papel. O autor ressalta que alguns avanços foram realizados com a modificação de processos, como a otimização do branqueamento, a introdução dos branqueamentos ECF e TCF. Outras tecnologias já são aplicadas no tratamento e reuso dos efluentes como sistemas de flotação, evaporação e tratamento de condensados, além de lagoas de polimento.

Nas fábricas de papel, a reutilização da água branca nas máquinas de papel é uma medida comumente adotada, em razão do grande consumo de água fresca para obtenção do produto final. WÖRSTER e COSTA (1997) realizaram uma revisão bibliográfica sobre o assunto, destacando que os passos a serem tomados em direção ao fechamento de circuito da água branca são específicos para cada fábrica individualmente, embora algumas regras básicas pudessem ser confirmadas. Dentre elas, destacam-se o planejamento intensivo baseado em conhecimento detalhado da

fábrica e da engenharia do processo; o comprometimento com os métodos científicos, como a química da parte úmida da máquina de papel; a redução intensiva do consumo de água fresca e; o aumento da qualidade da água branca. Os autores evidenciam ainda, que, uma das principais conseqüências ocasionadas pelo fechamento dos circuitos de água branca nas próprias máquinas, ou em outros setores, é a formação de depósitos incrustantes ao longo de todo processo produtivo, causada pelo acúmulo de sólidos dissolvidos e suspensos.

2.2. Formação e controle de depósitos na indústria de celulose e papel

A formação de depósitos e incrustações no processo produtivo de celulose e papel é um fenômeno que causa vários problemas no sistema, destacando-se os entupimentos, o uso ineficiente dos reagentes químicos, aumento nos custos de produção e perdas de produção devido ao acúmulo de sujeira no produto final.

A reutilização de água branca é, freqüentemente, limitada pela formação de depósitos incrustantes em várias partes do sistema de recirculação de água. Segundo MORGAN e MAY (1970), os depósitos podem tampar filtros e telas, bloquear ou reduzir o fluxo de material ou de água através de bombas e dutos, bem como se desprender das superfícies onde foram formados e chegarem até a confecção do papel a ponto de causar danos aos equipamentos ou em partes dos mesmos, além de diminuir a qualidade do papel produzido.

Para os sistemas de produção de papel e celulose, as incrustações podem ser definidas como depósitos não microbiológicos resultantes da cristalização, precipitação, ou coagulação de substâncias não-resinosas. Esta definição diferencia as incrustações de outros tipos de depósitos, como as pintas resinosas (“pitch”) e depósitos microbiológicos.

NELSON e ABRAMS (1977) mencionam que as maiores fontes de depósitos são à base de cálcio na forma de carbonato, provenientes de constituintes da madeira, de águas duras, dos reagentes do branqueamento, ou de arrastes dos tanques de clarificação do licor branco, sendo este último o mais importante. Os autores mostram que uma das ações corretivas no controle de depósitos seria a redução de cálcio no licor branco, através da melhoria da eficiência do processo de clarificação, lavagem efetiva da polpa dos tanques de estocagem e uso de surfactantes ou dispersantes. Além disso, outras

ações corretivas como a implantação de flotações e o uso de coagulantes apresentam-se como opções para a remoção de cálcio na clarificação do licor branco.

A formação de depósitos e incrustações é também relevante quanto à qualidade a ser alcançada no produto final. RYING (1981) mostra que as incrustações não só diminuem a qualidade do produto final, mas também as margens de lucro. A qualidade do produto final será prejudicada pela presença de sujeira na polpa, proveniente do material incrustante em tubulações e equipamentos. A margem de lucro será reduzida devido às perdas na produção, aumento dos custos de reagentes e diminuição da eficiência do processo produtivo com necessidade de manutenção mais freqüente. O autor sugere que os depósitos podem ser controlados pelo uso de reagentes químicos especiais ou dispersantes.

Além do carbonato de cálcio (CaCO_3), citado anteriormente, o sulfato de bário (BaSO_4) e o oxalato de cálcio (CaC_2O_4) são compostos predominantemente encontrados como depósitos. Estes três compostos apresentam solubilidade extremamente baixa como mostrado no Quadro 1. A solubilidade é apresentada na forma de coeficiente de solubilidade em água (K_{ps}), dado pelo produto das concentrações dos íons formados pela dissociação do sal. Normalmente, são encontrados em estados de supersaturação no sistema de branqueamento (HOUDLETTE, 1985).

Quadro 1 – Solubilidade dos compostos incrustantes

Composto	K_{ps}	g/L
CaCO_3	1×10^{-8}	0,014
BaSO_4	$1,1 \times 10^{-10}$	0,00336
CaC_2O_4	$2,6 \times 10^{-9}$	0,0067

Nos sistemas de água branca das fábricas integradas de celulose e papel com colagem alcalina, entretanto, o principal composto formador de depósitos é o carbonato de cálcio devido à sua utilização na fabricação do papel. O uso de água com dureza elevada pode causar uma maior formação de depósitos em razão do aumento na quantidade de íons cálcio disponíveis para a formação de sais insolúveis (OLM, 1984).

Nos últimos anos, pouco progresso foi alcançado na tentativa de solucionar definitivamente a formação de depósitos e incrustações nas indústrias de celulose e papel. A remoção de um dos componentes formadores dos compostos potencialmente

incrustantes é uma das alternativas de possível aplicação ao processo, para possibilitar uma maior recirculação da água.

JEEMA *et al.* (2000) citam algumas tecnologias que poderiam ser utilizadas para minimizar a presença de metais no processo. Dentre elas, destacam-se a precipitação química, a coagulação/floculação, o tratamento biológico, a remoção eletrolítica, a extração com solventes, a sedimentação, a complexação, a adsorção, a filtração e a troca iônica.

Alguns metais podem ser removidos de um filtrado ácido ou neutro, através da elevação do pH e separação do precipitado. Ao se modificar o pH, altera-se a concentração dos íons hidroxila (OH⁻) do meio, que, em grande concentração, reagem com os cátions solúveis, formando precipitados sólidos salinos dos íons em questão. Como exemplo, JEEMA *et al.* (2000) cita o trabalho realizado por LINDBERG *et al.* (1994), em que a elevação do pH de um estágio de quelação de uma seqüência de branqueamento TCF (“total chlorine free” - sem a presença de reagentes à base de cloro) provoca remoção de metais. O pH do filtrado proveniente do estágio de quelação foi elevado de 2,5 para 12 pela adição de NaOH. Apenas com a adição de álcali, detectou-se que os níveis de manganês e ferro foram inferiores a 0,3 mg/L e 0,8 mg/L, respectivamente, partindo-se de 2,75 mg/L. O teor de cobre foi reduzido para menos de 0,1 mg/L, partindo-se de 0,25 mg/L.

O Quadro 2 apresenta os valores de pH, aos quais a precipitação dos metais ocorre.

Quadro 2 – Valores de pH de precipitação dos metais

Metal	pH
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	10-11
Mn ²⁺	8-9
Fe ²⁺	7
Zn ²⁺ , Cu ²⁺	6
Al ³⁺	4-5
Fe ³⁺	2-3

As ações mitigadoras mais indicadas para o controle dos depósitos seriam a adição de quelantes e inibidores da formação de cristais, além da redução na fonte dos elementos potencialmente formadores de incrustações (SITHOLÉ, 2001).

2.3. Indicadores de tendência à corrosão ou de deposição da água

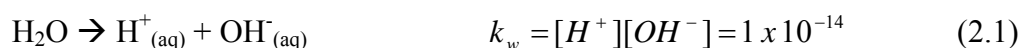
É possível verificar a tendência à corrosão ou à deposição de amostras de água através da utilização de índices que determinam o comportamento dos componentes iônicos presentes no meio. Baseados nos produtos de solubilidade dos sais e pH da água, esses índices são bastante úteis para a compreensão dos processos corrosivos e incrustantes.

2.3.1. Cálculo da tendência de precipitação de carbonato de cálcio através do coeficiente de solubilidade (k_{ps})

Pode-se calcular os coeficientes de solubilidade do carbonato de cálcio através da determinação das molaridades das espécies iônicas Ca^{2+} e CO_3^{2-} presentes nas amostras de águas e filtrados, para se verificar a tendência de precipitação ou dissolução do carbonato de cálcio no processo.

O procedimento utilizado para o cálculo do coeficiente de solubilidade é apresentado a seguir (VOGEL, 2002).

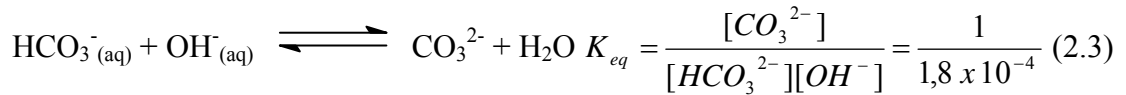
A concentração em mol/L dos íons hidroxila e hidrogênio em meio aquoso é calculada a partir da Equação 2.1.



Sabendo-se que o pH é dado por $pH = -\log_{10}[H^+]$, pode-se encontrar $[H^+]$ através do pH medido na amostra. O valor de $[OH^-]$ é determinado pela substituição de $[H^+]$ na Equação 2.1.

Uma vez determinadas as concentrações dos íons hidrogênio e hidroxila, determina-se a relação entre as espécies carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) existente na amostra naquele pH por substituição de $[OH^-]$ na Equação 2.3, derivada da Equação 2.2.

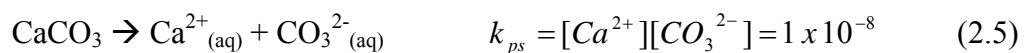




A relação existente entre os íons carbonato e bicarbonato é aplicada na Equação 2.4. Pode-se determinar as concentrações das espécies dos íons carbonato e bicarbonato pela medida de carbono inorgânico. A medida de carbono inorgânico (CI) é definida como a soma das concentrações de todas as espécies que contribuem na amostra para a quantificação do carbono em suas formas inorgânicas. O carbono inorgânico envolverá somente a determinação das espécies carbonato e bicarbonato, já que o pH em todas as amostras analisadas é alcalino ou neutro, sendo nula a concentração do ácido carbônico.

$$\text{CI (mg/L)} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (2.4)$$

Determinando-se as concentrações em mol/L das espécies carbonato e bicarbonato, determina-se o valor do produto $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ e compara-se com o k_{ps} do carbonato de cálcio dado na Equação 2.5, à temperatura de 25°C. O k_{ps} é o produto de solubilidade do carbonato de cálcio no estágio de saturação máxima dos íons carbonato e cálcio em solução aquosa.



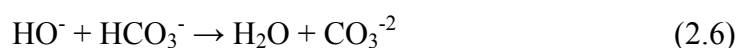
Se o valor encontrado para o produto das concentrações das espécies na amostra for maior que o k_{ps} tem-se, quimicamente, uma tendência potencial para a precipitação de carbonato de cálcio. Caso o valor do produto seja menor que o valor do k_{ps} , tem-se uma tendência potencial para a dissolução do carbonato de cálcio no meio.

2.4. Remoção de dureza através de precipitação química e ultrafiltração por membranas

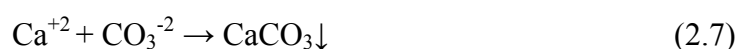
A dureza é um parâmetro físico-químico que mede os teores dos cátions bivalentes passíveis de complexação pelo EDTA (ácido etilenodiaminotetracético),

principalmente cálcio e magnésio, na amostra. Para remoção de dureza, existem algumas alternativas como a precipitação, a co-precipitação, aplicação de sistemas aquosos bifásicos e a troca iônica. A precipitação apresenta-se como uma alternativa adequada devido à sua simplicidade e à necessidade de hidróxido de sódio (NaOH), reagente químico que as fábricas de celulose kraft, em geral, possuem em grande quantidade no processo de branqueamento da polpa de celulose.

O processo de precipitação de cálcio na forma de carbonato é simples e compreende as equações químicas apresentadas a seguir. A adição de íons hidroxila no meio promove a elevação da alcalinidade, direcionando o equilíbrio químico, apresentado na Equação 2.6, para a formação de íons carbonato, que anteriormente estavam na forma de íons bicarbonato.



Esta maior disponibilidade de íons carbonato no meio permite que ocorra a precipitação dos íons cálcio livres, na forma de carbonato, conforme a Equação 2.7.



As partículas do precipitado de carbonato de cálcio possuem dimensões superiores ao tamanho médios dos poros das membranas de ultrafiltração, sendo, portanto, retidas pelo sistema.

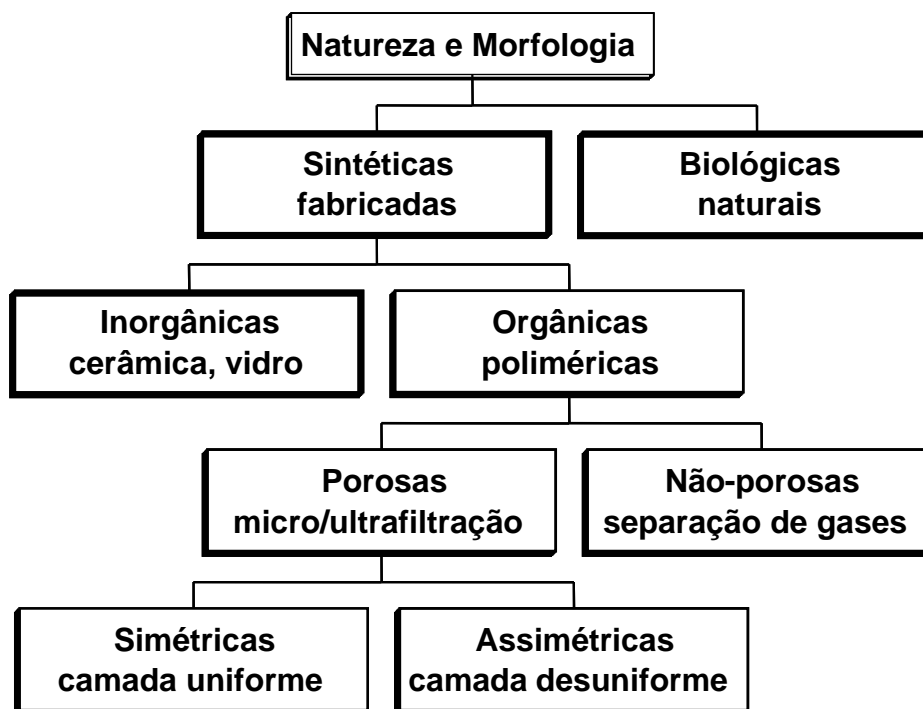
2.5. Tecnologia de filtração por membranas

A ciência de separação por membranas não é antiga, pois os primeiros experimentos datam do século XIX (MULDER, 1991). Entretanto, a aplicação comercial da tecnologia de separação por membranas é recente, tornando-se uma alternativa de separação importante a partir dos anos 70.

Pode-se definir membrana como uma barreira seletiva capaz de separar os componentes de uma mistura. A separação por membranas se baseia no princípio de que um mistura pode ser fracionada parcialmente através da passagem por uma estrutura porosa, que tende a reter os componentes maiores permitindo a passagem dos

componentes menores com a aplicação de uma força externa (GUTMAN, 1987; ZYDNEY e COLTON, 1986 – citados por SILVA, 1999).

As membranas podem ter diferentes propriedades físicas e químicas. De acordo com essas características, uma membrana terá uma classificação própria, como apresentado na Figura 2.



SILVA, 1999

Figura 2 – Classificação das membranas

A seletividade das membranas, ou seja, a capacidade de separação que cada membrana possui, está relacionada com as dimensões dos poros (MULDER, 1991). Os processos de separação de membranas submetidos à pressão para efetuar a filtração e sua caracterização são apresentados no Quadro 3. Para os sistemas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, a seletividade de separação não é mais definida pela porosidade da membrana, mas pela massa molar, dada em Daltons, que representa o menor tamanho molecular das partículas que poderiam ser retidas pela membrana. A unidade de Dalton é definida por 1/12 da massa atômica do isótopo do elemento químico carbono de massa atômica 12 unidades de massa.

Quadro 3 – Classificação da filtração

Tipos de filtração	Tamanho médio dos poros, μm	Massa molar, Daltons	Pressão, kPa
Microfiltração	0,1 – 10	-	70 – 350
Ultrafiltração	0,002 – 0,1	-	170 – 850
Nanofiltração	-	500 – 2000	500 – 1500
Osmose inversa	-	< 500	3500 – 5000

(SILVA, 1999)

Portanto, o tipo de membrana a ser utilizada em um processo de separação depende do tamanho e das características das partículas que devem ser removidas, presentes em solução.

Após a escolha do tipo de membrana, o fluxo ou taxa de filtração deve ser avaliado para o sistema de separação escolhido. O fluxo (J) é dado pela Equação 2.8.

$$J = \frac{\text{Volume}}{\text{Área membrana} \times \text{Tempo}} \quad (2.8)$$

Durante um processo de separação por membranas, comumente observa-se uma queda no fluxo inicial ao longo do tempo, perfazendo um comportamento exponencial, que tende à estabilização ou estado estacionário, conforme apresentado na Figura 3.

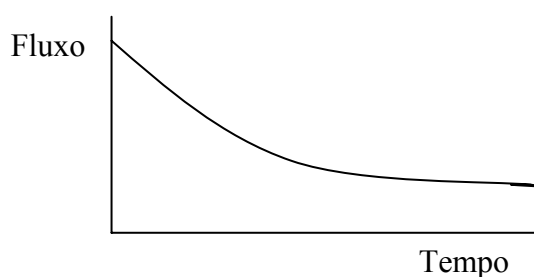


Figura 3 – Comportamento do fluxo em função do tempo de filtração

O estado estacionário define o fluxo que o sistema irá atingir, após a estabilização dos fenômenos que levam à redução da taxa de filtração. O entupimento é o principal problema encontrado nos processos de filtração por membranas, podendo ser

definido como a deposição na superfície e no interior dos poros das membranas de partículas retidas durante o processo de filtração.

Um tipo de entupimento limita-se ao exterior da parede das membranas, onde seus efeitos podem ser minimizados através de contra-lavagens durante a filtração. A contra-lavagem é a freqüente alteração da direção do fluxo do permeado em relação à parede da membrana, durante um pequeno período de tempo, em que o material aderido à superfície das membranas pode ser removido. Este procedimento provoca a elevação do fluxo no estado estacionário e diminui o potencial de entupimento da amostra.

Outro tipo de entupimento, denominado entupimento interno pode ocorrer também, principalmente pela adsorção de partículas no interior dos poros das membranas, reduzindo a vida útil das mesmas, uma vez que a remoção efetiva das partículas, neste caso, só será possível através de limpeza química.

Além das técnicas de redução do entupimento, existem com configurações diferenciadas para montagem dos sistemas de filtração, objetivando minimizar os efeitos do problema, conforme descrito a seguir.

- Placas e quadros - uma membrana achatada é colocada sobre pratos espaçados por suportes. A limpeza é feita através de um sistema de paletas que gira sobre a membrana, provocando uma força de cisalhamento intensa. A operação é feita em baixas pressões.
- Membranas espirais - membranas achatadas são intercaladas com espaçadores, contendo material de suporte, e enroladas para formar um tubo. Este tipo de módulo pode operar sob altas pressões e é usado normalmente para amostras contendo baixos níveis de sólidos suspensos.
- Membranas tubulares - membranas em forma de tubos através dos quais a amostra é introduzida. O permeado é coletado em um compartimento que envolve o exterior do tubo. O fluxo da amostra, no interior das membranas, minimiza a deposição de material ao longo da superfície. Este sistema é utilizado quando a amostra é viscosa ou possui grande quantidade de sólidos suspensos.
- Membranas tipo fibras ocas - a membrana consiste de fibras ocas acopladas em um compartimento que opera em pressões baixas e moderadas. Uma turbulência externa é provocada para amenizar os efeitos do entupimento.

propósito, embora as mudanças no balanço de água da fábrica reduziram, posteriormente, a necessidade de utilização do sistema.

OLSEN (1980) mencionou a importância industrial da filtração por membranas e a utilização de um sistema de membranas planas empilhadas. Tal sistema, assim como os outros sistemas de separação por membranas, poderia ser utilizado no tratamento do licor de fábricas com processo sulfito, licor negro e efluentes de branqueamento. Durante os testes realizados com o licor proveniente do processo sulfito, foi possível o fracionamento e recuperação de lignossulfatos, que, uma vez purificados, podem ser utilizados como agentes dispersantes, aditivos e matéria-prima para processos químicos. Durante os testes com licor negro proveniente de processo sulfato, foi possível verificar o aumento da concentração de sólidos no licor, com a consequente economia energética devido ao menor consumo de energia no processo de evaporação do licor. Nos testes com efluentes de branqueamento foram verificadas reduções de 70% da DQO e do COT nos filtrados, após o tratamento com ultrafiltração.

No início dos anos 80, a Fundação Sueca de Tecnologia de Membranas realizou um estudo laboratorial para avaliar o tratamento de água branca de máquinas de papel por meio de ultrafiltração (JONSSON e WIMMERSTEDT, 1985). Nestes testes, foram utilizadas membranas tubulares BX1 da Paterson Candy Inc. e HFM 180 da ABCOR. Para as membranas BX1, houve uma remoção de 50% da DQO, embora não tenha ocorrido a remoção de substâncias inorgânicas. Nas membranas HFM 180, também foi observada uma remoção de 50% da DQO, sendo que ocorreu pequena remoção de substâncias inorgânicas.

No início da década de 90, o projeto EUREKA foi iniciado na Finlândia, para desenvolver a reutilização da água nas fábricas de celulose e papel. Foram feitas simulações em escala-piloto de ultrafiltração e nanofiltração, sendo testados dois tipos de membranas. Os efluentes utilizados nestas simulações eram provenientes do armazém de madeira, da lavagem dos cavacos para fábricas de polpas termomecânicas e dos filtrados provenientes de filtros a disco (JOKINEN *et al.* 1995; SALOVIUS *et al.* 1993). Neste estudo, concluiu-se que o permeado da nanofiltração poderia substituir a água bruta ou aquela quimicamente tratada na fábrica de papel e, assim, melhorar a qualidade do produto final, principalmente alvura. No estudo, verificou-se também que o permeado da ultrafiltração poderia ser utilizado como água de selagem para bombas e, em alguns casos, como água de chuveiros na máquina de papel.

RAMAMURTHY *et al.* (1993) estudaram as aplicações da tecnologia de membranas nas indústrias de celulose e papel, a partir de quatro tipos de tratamento: ultrafiltração e osmose inversa, para efluentes de polpa mecânica e reutilização de água; eletrodialise de uma porção do licor negro de fábricas Kraft; e eletrodialise bipolar para produção de produtos químicos para o processo de branqueamento. Para os efluentes de polpa mecânica, foi sugerido um sistema de tratamento por meio de ultrafiltração seguido de um sistema de osmose inversa como a melhor opção técnica. Para o licor negro, recomendou-se realizar a eletrodialise com parte do licor antes de ser introduzido no ciclo de recuperação química, para a remoção de lignina e outros componentes. Para a produção de reagentes químicos para o processo de branqueamento, sugeriu-se a implantação do sistema de eletrodialise após a planta de produção de dióxido de cloro. A implantação deste sistema de eletrodialise poderia evitar ou diminuir o consumo de ácido sulfúrico na produção do dióxido de cloro.

JOKINEN *et al.* (1993) realizaram um estudo sobre a eficiência dos sistemas de ultra- e nanofiltração, assim como de um método combinado de ultrafiltração/nanofiltração para efluentes de máquina de papel. Nesse trabalho, foram observados resultados positivos quanto à remoção da DQO e de alguns componentes químicos, assim como para o minimizar a perda de alvura na polpa, principalmente para simulação com a tecnologia de nanofiltração.

SIERKA *et al.* (1994) avaliaram a utilização de membranas comerciais de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa de baixa pressão no tratamento de água branca para remoção da DQO e do COT. O objetivo inicial do trabalho era determinar as características de retenção destas membranas dos compostos que constituem a DQO e o COT na água branca da máquina de papel. As membranas de ultrafiltração alcançaram os melhores resultados, com um fluxo mais de duas vezes superior àqueles alcançado nas membranas de osmose inversa e de nanofiltração, com uma retenção superior a 50% do COT. A retenção de cloretos para as membranas de nanofiltração e osmose inversa variou de 7-53%.

JOKINEN *et al.* (1994) estudaram a remoção de substâncias que tendem a diminuir a alvura da polpa pela ultrafiltração de águas de recirculação, filtrados de lavagem de máquinas de papel, bem como de efluentes de fábricas de celulose. Este trabalho resultou em grande melhoria na alvura da polpa, possivelmente devido à retenção de residual de lignina ou extrativos pelo tratamento. Os carboidratos

provenientes da água de lavagem das toras e do filtrado do adensador sofreram uma remoção significativa. Isto é devido, provavelmente, ao fato de as hemiceluloses, que são uma fração da medida de carboidratos, permanecerem nas águas de lavagem de toras e adensador, na forma de açúcares de cadeia longa, sendo retidas em maior proporção. Por outro lado, os carboidratos provenientes da água branca não foram removidos de forma eficaz. Os carboidratos na água branca permanecem na forma de moléculas de cadeia curta, sendo capazes de passar pelas membranas.

JOKINEN *et al.* (1995) relataram o tratamento de filtrados provenientes de dois filtros a disco de máquina de papel com a utilização de processos de separação por ultrafiltração e nanofiltração. Os pesquisadores afirmaram que o filtrado proveniente do tratamento com membranas poderia ser utilizado com segurança como água de chuveiros de alta pressão ou de bombas seladoras na máquina de papel.

JOKINEN e NYSTRÖM (1995a) relataram a avaliação de membranas de nanofiltração de poliamida aromática e polietersulfona sulfonada para tratamento de filtrados do filtro de disco de uma máquina de papel. Os testes determinaram a remoção de lignina, de DQO, de carboidratos e de íons multivalentes. Pretendia-se reutilizar o filtrado na máquina de papel para melhorar a alvura do produto final. Durante o estudo, foram avaliados os comportamentos do fluxo, o entupimento das membranas e as remoções da cor, da DQO e dos cloretos. Durante os testes, houve uma redução de 5 a 20% do fluxo inicial antes de se atingir o estado estacionário. A utilização das membranas de nanofiltração resultou em 80 a 100% de remoção da cor, de 35 a 90% de remoção da DQO e de 10 a 25% de remoção dos cloretos. A pressão teve pequeno efeito sobre a remoção mas teve grande influência no fluxo.

JOKINEN e NYSTRÖM (1995b) publicaram os resultados de um estudo de tratamento da água branca utilizando ultrafiltração e nanofiltração. Os autores avaliaram nove diferentes tipos de membranas de ultrafiltração e seis tipos das de nanofiltração. Filtrados ácidos e neutros foram tratados com as membranas de ultrafiltração, onde se analisou principalmente o comportamento do fluxo, a remoção do COT e da DQO. Tais remoções se mostraram abaixo de 50%, menores que os outros trabalhos (JOKINEN e NYSTRÖM, 1995a), associados com as características dos efluentes estudados, sendo diferentes das características dos filtrados das fábricas de papel. As membranas de nanofiltração avaliadas trataram os mesmos filtrados ácido e neutro utilizados nos testes de ultrafiltração. A remoção da DQO se manteve na faixa de 40 a 90%. A remoção dos

cloretos foi de 15 a 89% para as seis membranas testadas. Não foram fornecidas informações sobre a operação dos sistemas.

Em 1995, ELEFSINIOTIS *et al.* realizaram estudos para avaliar a ultrafiltração em batelada como um processo que poderia remover uma parcela dos sólidos dissolvidos e contaminantes coloidais que se acumulavam em um sistema de circuito fechado de água branca. Utilizou-se uma amostra de água branca sintética, baseada na mistura de águas brancas de fábricas de polpas termomecânicas e quimiotermodomecânicas. Duas membranas de polietersulfona com cargas negativas e massas molares de retenção de 10000 e 100000 Daltons foram utilizadas nos testes. A pressão nos testes foi mantida constante em 20 psi e ambas as membranas obtiveram uma queda no fluxo de 10 a 30% em relação ao fluxo inicial, durante os primeiros 15 minutos de operação, devido ao fenômeno de entupimento. No estado estacionário, a membrana com maior massa molar de retenção obteve um fluxo maior do que a de menor massa molar de retenção. A membrana com menor massa molar de retenção obteve 50% de remoção da DQO. Os ácidos resinosos foram removidos em ambas as membranas em mais de 90%, enquanto a remoção dos ácidos graxos variou de 25 a 45%. A remoção média de resinas e ácidos graxos totais foi de 69%, para a membrana de 100000 Daltons, e de 55% para a membrana de 10000 Daltons. Embora a massa molar das membranas fosse uma ordem de magnitude maior que o peso molecular das resinas e dos ácidos graxos, as membranas foram capazes de remover uma fração considerável destes componentes. Isto foi devido à formação de agregados ou interação com componentes de maior massa ou tamanho molar.

TEPPLER *et al.* (1999) realizaram um estudo sobre a reutilização de água branca para diminuir o consumo de água fresca na máquina de papel de uma fábrica finlandesa. Após a implantação do sistema de ultrafiltração, a água branca tratada foi direcionada para diluição de bentonita, que é um silicato de alumínio hidratado coloidal, natural, usado para absorver soluções aquosas ou como emulsificante de óleos; para a torre de filtrado clarificado e para os chuveiros de baixa pressão. Após o tratamento, a água branca sofreu remoções de 100% dos sólidos suspensos totais e da turbidez. Foi observada, também, remoção moderada da DQO. Uma análise econômica foi realizada e comprovou-se a viabilidade e o retorno econômico da tecnologia de membranas para as fábricas de celulose e papel.

Ainda no mesmo ano, HAM *et al.* (1999). realizaram simulações em escala-piloto de configurações de sistemas tubulares de ultrafiltração por membranas, a fim de demonstrar a eficiência do processo de separação e a viabilidade do tratamento na recuperação e reutilização da água branca no processo. Os testes foram realizados em um fábrica de papel não-integrada (Domtar Inc.) em Ontário, Canadá. A aplicação da tecnologia de membranas tubulares possibilitou o alcance dos objetivos esperados quanto à performance das membranas, remoção da cor, recuperação e reutilização da água branca. Os autores concluíram que a tecnologia de membranas pode ser facilmente integrada às operações do processo de fabricação de papel.

SILVA *et al.*(1999) estudaram a utilização de um sistema de microfiltração no tratamento de quatro efluentes de fábricas de celulose e papel, visando à eficiência de remoção de alguns componentes e o comportamento de fluxo do sistema. O sistema apresentou grande eficiência quanto à remoção dos sólidos suspensos, da turbidez e da DQO. Durante os tratamentos, o fluxo manteve-se em níveis tecnologicamente aceitáveis. Dentre os quatro testes realizados, dois apresentaram viabilidade de implantação na indústria, por não possuírem limitações quanto ao fluxo e à qualidade do permeado.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Tratamento de ultrafiltração através de membranas poliméricas

3.1.1. Coleta e caracterização da água branca

Foram selecionados sete pontos de coleta de água branca para o tratamento por ultrafiltração em uma fábrica integrada de celulose kraft branqueada. A escolha destes pontos foi realizada segundo a disponibilidade efluente setorial proveniente das máquinas de papel e de secagem de celulose para tratamento e a ausência de mistura do efluente setorial com outros tipos de efluentes, como, por exemplo, esgoto sanitário. Estes pontos são:

- tanques de água branca das máquinas de papel. Estes tanques fazem parte do sistema de recirculação de água de ciclo que cada máquina de papel possui em sua configuração. Eles se localizam no subsolo das máquinas de papel e reúnem e armazenam a massa celulósica re-circulada na linha de produção do papel. Na fábrica estudada, existem quatro máquinas de papel que, neste trabalho, serão numeradas de 1 a 4. A máquina de papel 1 destina-se à produção de papel-couché, a máquina de papel 2 destina-se à produção de papel cartão, e as máquinas de papel 3 e 4 destinam-se à produção de papel para impressão e escrita.
- saída da depuração das duas máquinas de secagem de celulose. A depuração da massa celulósica compreende o processo realizado por equipamentos capazes de retirar as impurezas, como a areia, que possam estar misturadas à massa, antes desta ser enviada para o processo de secagem. As máquinas de secagem de celulose não possuem os tanques de água branca na forma que são encontrados nas máquinas de papel. Desta forma, a maior fonte de água branca nas máquinas de secagem de celulose é após o processo de depuração da massa celulósica dessas máquinas.
- tanque-pulmão, que fornece água branca para diluição da massa celulósica, proveniente do processo de branqueamento. O tanque-pulmão reúne as águas brancas setoriais provenientes dos tanques de água branca das máquinas de papel. A mistura das águas brancas é, então, parcialmente enviada para a saída

do último estágio reacional de branqueamento, com o objetivo de diluir e ajustar a consistência da massa celulósica branqueada. Após o ajuste da consistência, que é a proporção de sólidos presentes no volume total da mistura, a massa celulósica branqueada é enviada para os sistemas de depuração das máquinas de secagem da polpa e das máquinas de papel. A água branca do tanque-pulmão foi coletada na saída da tubulação de transbordo, por onde a água branca em excesso no tanque-pulmão é constantemente enviada para a estação de tratamento de efluentes.

Na Figura 5 são mostrados os pontos de coleta para os efluentes descritos anteriormente.

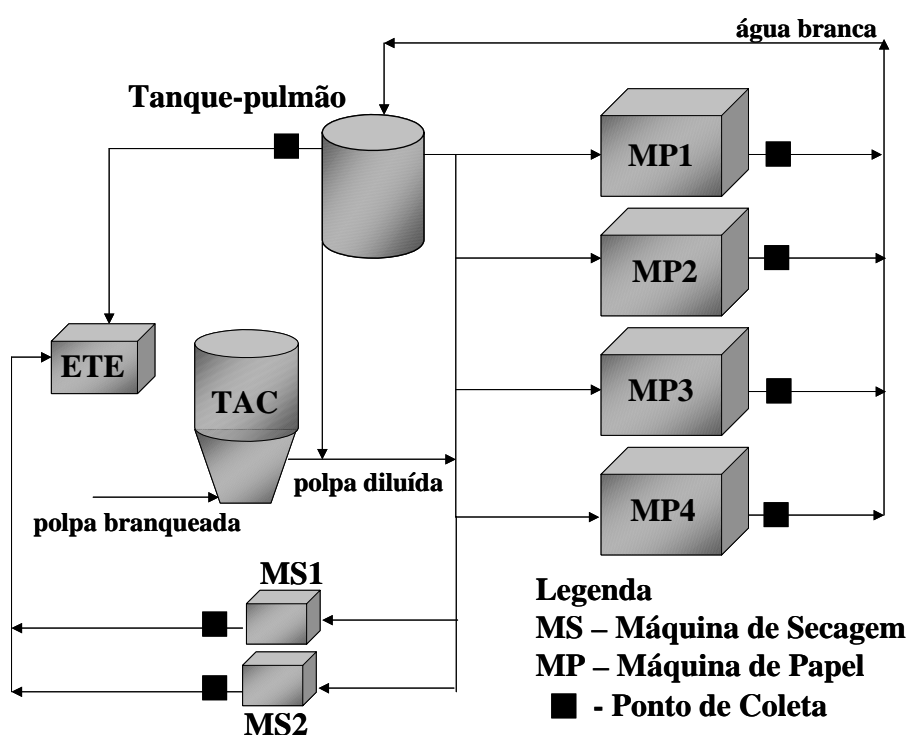


Figura 5 – Pontos de coleta das águas brancas na fábrica de celulose e papel

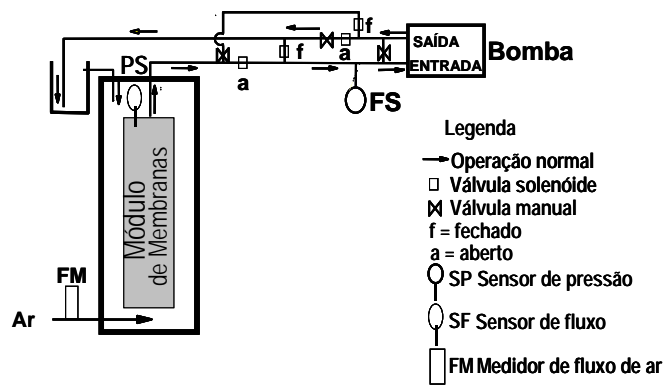
A coleta da água branca para o tratamento de ultrafiltração foi realizada, através de amostragem pontual, quando as máquinas de papel e de secagem de celulose estavam em pleno funcionamento, durante três dias consecutivos, num volume de 100 L diários. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e estes foram imediatamente transportados para a planta-piloto de ultrafiltração.

3.1.2. Descrição do equipamento

O sistema de tratamento da água branca consistiu de um módulo de membranas de ultrafiltração ocas submersas em um tanque, onde a suspensão foi introduzida. Cada membrana possuía um diâmetro externo de 2 mm e 1 m de comprimento, aproximadamente. As membranas tinham um tamanho médio dos poros da ordem de 0,02 μm . A área total de superfície das membranas foi de 1m^2 . O diferencial de pressão interna das membranas foi gerado por uma bomba externa, que produzia um vácuo interno nas fibras e um fluxo do líquido do exterior para o interior das membranas. Foi realizada uma turbulência na suspensão, através da injeção de ar, minimizando a deposição de material ao longo da superfície das membranas e conseqüente redução do entupimento. A injeção de ar foi feita utilizando-se uma bomba sopradora e, medida através de um medidor de fluxo de ar. O tanque tinha um diâmetro de 0,4 m e um volume de 120 L. O efluente tratado foi coletado em um reservatório apropriado. O sistema foi operado em circuito fechado de tal forma que o efluente tratado retornava ao tanque de ultrafiltração, mantendo a concentração e o volume da suspensão constantes, ao longo de um dia de tratamento.

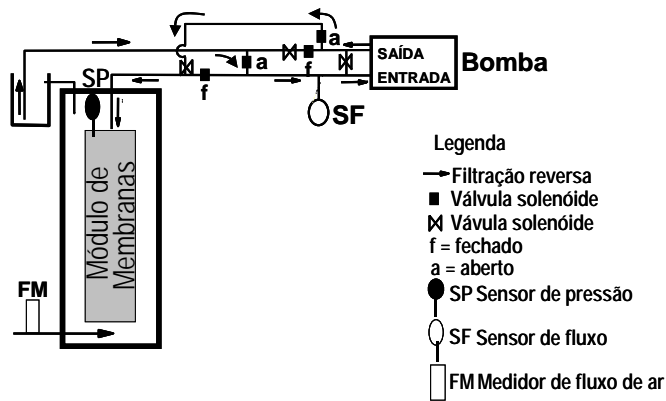
Utilizou-se um módulo de membranas novas para o tanque-pulmão e um módulo de membranas usadas para as máquinas de secagem e papel.

A contra-lavagem foi realizada, revertendo-se o fluxo do efluente tratado. Esta operação foi realizada automaticamente, utilizando-se um sistema de válvulas solenóides, com abertura e fechamento controlados por um temporizador laboratorial. Os diagramas esquemáticos da operação normal e da contra-lavagem do sistema são mostrados nas Figuras 6 e 7.



(SILVA, 1999)

Figura 6 - Modelo esquemático do sistema piloto de ultrafiltração com membranas em operação normal



(SILVA, 1999)

Figura 7 - Modelo esquemático do sistema piloto de ultrafiltração com membranas em contra-lavagem

3.1.3. Operação do sistema de ultrafiltração

A água branca coletada nos pontos descritos no sub-item 3.1.1., foi transferida para o reator do sistema de ultrafiltração, realizando-se a filtração em circuito fechado ao longo do primeiro dia, ou seja, o efluente tratado foi recirculado no sistema, através de sua re-introdução no reator de ultrafiltração. No segundo dia de trabalho, o mesmo procedimento de coleta foi adotado, transferindo-se mais 100 L de água branca no reator de ultrafiltração. Neste caso, descartou-se um volume equivalente de efluente tratado

concomitantemente à introdução de água branca. Procedeu-se da mesma forma, no terceiro dia de filtração. A operação do sistema foi realizada em batelada de, no máximo, 8 horas de trabalho. Foram estabelecidas condições fixas de tratamento, conforme apresentado no Quadro 4.

Quadro 4 – Condições de operação da planta-piloto de ultrafiltração

Fluxo de ar	1 SCFM (pé cúbico/minuto) ~ 0,036m ³ /min
Pressão de bombeamento	- 33,8KPa
Tempo de filtração em cada ciclo	15 minutos
Tempo de contra-lavagem em cada ciclo	30 segundos
Temperatura	15-25°C

A operação do sistema de ultrafiltração foi estabelecida em ciclos de filtração e contra-lavagem, sendo esta última realizada com o fluxo de filtração invertido. Cada ciclo de operação consistiu de 15 minutos de filtração e 30 segundos de contra-lavagem.

A medição de fluxo foi feita determinando-se o tempo necessário para o preenchimento de um béquer de 1 litro de capacidade. Sabendo-se que a área superficial total do módulo de membranas foi de 1m², calculou-se o fluxo em L/m².h. A frequência de medição de fluxo no sistema de ultrafiltração foi de, aproximadamente, quatro em quatro ciclos.

Ao longo dos três dias de tratamento, para cada amostra, cinco alíquotas diferentes foram coletadas, conforme apresentado a seguir:

- Efluente bruto – foram coletados cinco litros de água branca sem tratamento de ultrafiltração. A amostragem foi composta de alíquotas com volumes iguais, provenientes dos pontos de coleta descritos em 3.1.1.;
- Efluente tratado – foram coletados cinco litros de água branca com tratamento de ultrafiltração. A amostragem foi composta de alíquotas com volumes iguais, coletadas no reservatório de efluente tratado, após as três bateladas de tratamento para cada amostra de água branca;
- Concentrado “1 Volume” – foram coletados cinco litros do material retido no reator de ultrafiltração, em amostragem simples, após o primeiro dia de tratamento da água branca;

- Concentrado “2 Volumes” – foram coletados cinco litros do material retido no reator de ultrafiltração, em amostragem simples, após o segundo dia de tratamento da água branca;
- Concentrado “3 Volumes” – foram coletados cinco litros do material retido no reator de ultrafiltração, em amostragem simples, após o terceiro dia de tratamento da água branca.

A manutenção do volume no reator de ultrafiltração em 100L permitiu que, ao longo dos três dias de tratamento, fossem obtidos três níveis de concentração do material retido para cada amostra tratada. Estes níveis de concentração são representados pelos concentrados “1 Volume”, “2 Volumes” e “3 Volumes”.

Todas as alíquotas foram acondicionadas em frascos de polietileno e, depois, refrigeradas.

Para cada tratamento, foi realizada uma limpeza química prévia do módulo de membranas, utilizando-se uma solução de ácido cítrico 2000 mg/L. Após a limpeza, foi realizada a medida de fluxo do sistema de ultrafiltração com água limpa, determinando-se o fluxo inicial anterior à filtração. De posse da medida do fluxo inicial, foi possível proceder à análise comparativa entre os tratamentos, cujos resultados mostraram quais obtiveram melhor desempenho de filtração.

3.2. Teste de precipitação e remoção de cálcio por ultrafiltração

Verificou-se que a viabilidade da reutilização da água branca ultrafiltrada no branqueamento seria alcançada, preferencialmente, se a água branca tratada fosse abrandada. O teste de precipitação e seguido de ultrafiltração foi realizado, combinando-se as duas tecnologias com o objetivo de promover o abrandamento da água, ou seja, remover o cálcio através de precipitação e remoção dos sólidos suspensos. Montou-se um módulo laboratorial de membranas de ultrafiltração com uma área superficial de 170 cm². O módulo foi conectado a um kitasato ligado a uma bomba a vácuo e introduzido em um béquer com capacidade de 4 litros contendo um difusor de ar. Adicionou-se, ao béquer, a água branca para o teste de precipitação e remoção de cálcio. A pressão no interior das membranas foi promovida pela bomba a vácuo, realizando a filtração. A montagem do equipamento é mostrada na Figura 8.

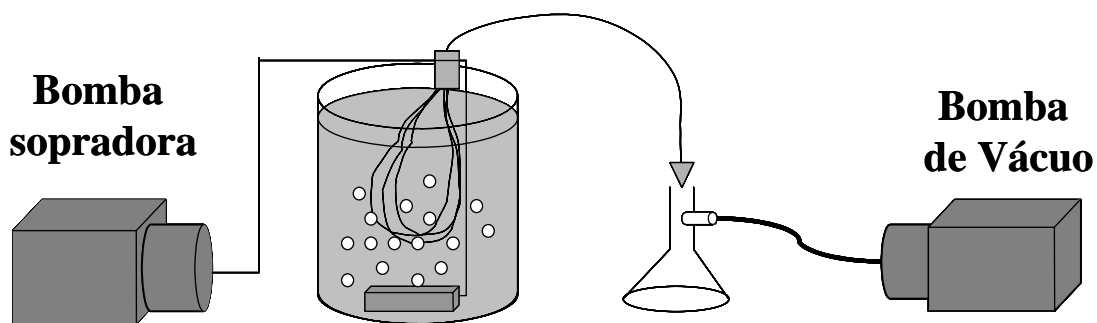


Figura 8 – Representação esquemática do sistema de ultrafiltração laboratorial

As condições em que o teste de precipitação e remoção de cálcio foi realizado, são apresentadas no Quadro 5. O teste de precipitação e remoção de cálcio por ultrafiltração foi realizado em escala laboratorial, em condições fixas de tratamento para cada batelada. Uma batelada de teste compreendeu a ultrafiltração de 1L de água branca, proveniente de uma fábrica Kraft integrada de celulose e papel, em pH fixo. Testou-se a eficiência de remoção de dureza para diferentes valores de pH. A elevação do pH e o seu controle foi feito pela adição de NaOH ao meio, na forma de solução, a uma concentração de 4 mol/L.

Quadro 5 – Condições do teste de precipitação e remoção de cálcio

Condições de tratamento	
Temperatura, °C	15-25
Pressão de vácuo, KPa	-33,2
pH	8,0; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; 11,0; 11,5.

A filtração da água branca foi realizada após a estabilização do pH. Coletou-se 1L de efluente tratado e procedeu-se à caracterização.

3.2.1. Remoção de cálcio através de ultrafiltração

Após o teste de precipitação e remoção do cálcio, realizou-se o tratamento com a água branca proveniente do tanque-pulmão da fábrica integrada de celulose e papel. O teste foi realizado em pH igual a 11, valor que apresentou resultados satisfatórios em

termos de remoção de dureza. Utilizou-se um banho-maria a 50°C, obtendo uma faixa de temperatura da água branca de 43-47°C, valores estes equivalentes aos encontrados para a água branca proveniente do tanque-pulmão no processo. Foi utilizado o sistema de ultrafiltração representado na Figura 9.

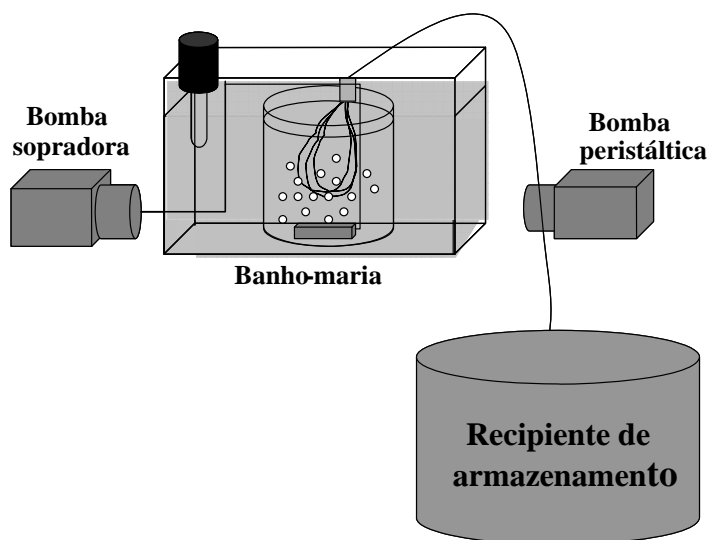


Figura 9 – Representação esquemática do sistema de ultrafiltração laboratorial com banho-maria

O tratamento laboratorial da água branca foi realizado segundo as condições apresentadas no Quadro 6.

Quadro 6 – Condições do tratamento de precipitação e remoção de cálcio da água branca do tanque-pulmão

Condições de tratamento	
Temperatura do banho-maria, °C	50,0
Pressão de vácuo, KPa	-33,2
pH	11,0

Iniciou-se o tratamento após a estabilização do pH e da temperatura do banho-maria. A água branca tratada foi coletada em tambores de polietileno e armazenada em câmara fria.

3.3. Reutilização da água branca do tanque-pulmão no branqueamento

Após a caracterização das amostras coletadas no tratamento de ultrafiltração com membranas, estudou-se a viabilidade de reutilização da água branca no branqueamento. Para tanto, foram realizados quatro ensaios com diferentes águas de processo, através de um estudo comparativo do comportamento apresentado no processo de branqueamento da celulose para cada água estudada. As águas utilizadas nos ensaios foram:

- água fresca (referência);
- água branca bruta do tanque-pulmão;
- água branca ultrafiltrada do tanque-pulmão; e
- água branca ultrafiltrada do tanque-pulmão com baixa dureza.

Os filtrados resultantes do estágio final (peroxidação) de branqueamento não foram reutilizados na linha de branqueamento, pois a peroxidação ocorre dentro da própria torre de estocagem do branqueamento, não havendo lavagem posterior. No processo industrial integrado, a massa celulósica proveniente do branqueamento recebe aditivos, colas e cargas (principalmente CaCO_3) nas máquinas de papel, alterando a resistência da polpa em função da retenção de cargas no papel. A água branca do tanque-pulmão é utilizada, em sua maior parte, para conduzir a polpa que sai das torres de estocagem do branqueamento até às máquinas, diminuindo o consumo de aditivos químicos na fabricação de papel, já que parte deles é re-circulada através desta aplicação da água branca.

O grande desafio para a aplicação da água branca no branqueamento está em não gerar incrustações de carbonato de cálcio no aquecimento com vapor ou em tubulações na lavagem dos estágios. Estes pontos apresentam condições ideais para a formação de depósitos incrustantes, que seriam as altas temperaturas e pH alcalino, no aquecimento a vapor, e choque de pH, na lavagem dos estágios.

A reutilização da água branca tratada no branqueamento foi realizada por meio de simulação laboratorial do último estágio de uma seqüência ECF (livre de cloro elementar), ou seja, no estágio P da seqüência $\text{OD}_0(\text{Eop})\text{D}_1\text{P}$, que é realizado na torre de estocagem de massa do branqueamento, conforme Figura 10. O estágio de peroxidação foi adaptado para a torre de estocagem, visando estabilizar a alvura final da polpa branqueada, antes que esta fosse enviada para as máquinas de papel e de secagem da

celulose. Após a saída das torres de estocagem, não existe um sistema de lavagem, sendo a polpa diluída com água branca proveniente do tanque-pulmão e diretamente conduzida para o processamento do papel e da celulose.

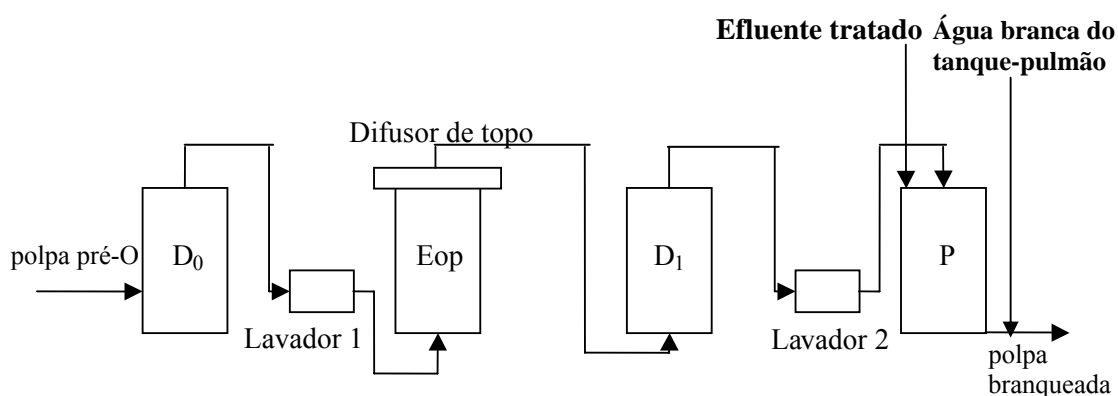


Figura 10 – Modelo esquemático da seqüência de branqueamento com a entrada do efluente tratado por ultrafiltração

Foi utilizada uma polpa kraft industrial de eucalipto, coletada após a lavagem do último estágio de dioxidação na planta de branqueamento da uma fábrica integrada de celulose e papel. A polpa foi lavada, centrifugada e acondicionada em sacos de polietileno e armazenada em câmara fria.

3.3.1. Peroxidação (estágio P)

O estágio de peroxidação foi realizado segundo as condições apresentadas no Quadro 7.

Quadro 7 – Condições gerais de branqueamento no estágio P

Condição	Estágio P
Consistência, %	8
Temperatura, °C	70
Tempo, min.	180
Dosagem de NaOH, kg/tsa	3,0
Dosagem de H ₂ O ₂ , kg/tsa	1,5

tsa=tonelada de polpa branqueada seca ao ar

O branqueamento foi efetuado em amostras de 300g absolutamente secas (a.s.) de polpa proveniente do estágio D₁, acondicionadas em sacos de polietileno. A polpa foi pré-aquecida até a temperatura do estágio em forno de microondas. Em seguida, foi-lhe adicionado o licor de branqueamento contendo peróxido de hidrogênio (H₂O₂), hidróxido de sódio (NaOH) e água. Após mistura manual, o material foi colocado em banho de vapor e mantido à temperatura constante. Após o tempo de reação, amostras de licor residual foram extraídas para análise de pH e do teor de residual de peróxido de hidrogênio. A polpa foi centrifugada e acondicionada em sacos de polietileno. Os filtrados foram coletados em frascos de polietileno e acondicionados em freezer para caracterização.

A confecção das folhas para a caracterização foi realizada conforme os procedimentos da norma da CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION, CPPA E1.

3.4. Propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel

Nesta etapa, foi avaliado o impacto da reutilização das diferentes águas brancas, citadas no item 3.3., na qualidade do produto final. Em laboratório, utilizou-se um refinador PFI para a realização da curva de refino da polpa branqueada nos testes de simulação do estágio de peroxidação, conforme norma TAPPI wd-97, em diferentes níveis de revoluções. Determinou-se a drenabilidade da polpa, a partir da medida do Grau Schopper Riegler (°SR). Fixou-se o valor de 50°SR para ser atingido pelo último nível de refino. Após o refino da polpa branqueada, as folhas de papel foram formadas em formadora do tipo TAPPI, com aproximadamente 60 g/m² e submetidas aos testes físico-mecânicos e testes ópticos. As folhas foram formadas com as águas brancas bruta, ultrafiltrada e ultrafiltrada com baixa dureza do tanque-pulmão, testadas na simulação de branqueamento, além da água fresca.

As propriedades foram correlacionadas com o índice de tração (IT), que representa a resistência do papel ao ser submetido a esforços de tração e representa uma grande importância para a indústria papeleira. Os comportamentos apresentados para as propriedades avaliadas foram descritos através de regressão múltipla. As curvas de tendência apresentadas foram obtidas através do teste de identidade de modelos de regressão. O logaritmo neperiano em algumas propriedades testadas foi utilizado para facilitar a aplicação do teste de identidade de modelos de regressão.

3.5. Caracterização dos efluentes, filtrados e polpa branqueada

Os efluentes, filtrados de branqueamento e polpa branqueada foram caracterizados segundo os parâmetros apresentados no Quadro 8.

Quadro 8 – Caracterização dos efluentes, filtrados e polpa branqueada

Parâmetros	Metodologia	Fonte	
DQO	Método colorimétrico de refluxo fechado	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998)</i>	
DBO ₅	Método respirométrico		
pH	Método potenciométrico		
Condutividade			
Série de sólidos	Método gravimétrico		
Cor real	Método espectrofotométrico		
Alcalinidade	Método de titulação		
Dureza	Método de titulação com EDTA		
Metais	Método de espectrometria de absorção atômica de chama		
Cloretos	Método argentométrico		
IC	Método de combustão a alta temperatura		
TOC			
Turbidez	Método nefelométrico		
AOX	Método SCAN		SCAN Standard – W 9:89
OX			
Alvejante óptico	-	CIBA	
Demanda iônica	-	Método Mutek	
Alvura A.D.	T452 om-98	<i>Tappi Test Methods (1997)</i>	
Alvura O.D.			
Delta R457			
pH			T252 om-90
Viscosidade			T230 om-94
Alvura			T452 om-98
Opacidade			T425 om-96
Brancura			T560 pm-96
Índice de tração			
Módulo de elasticidade			T404 om-92
TEA			
Índice de arrebetamento			T403 om-97
Resistência à passagem de ar			T460 om-96
Lisura			T490-wd-76
Maciez			T498 wd-96
Índice de rasgo			T414 om-87

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tratamento de ultrafiltração

4.1.1. Caracterização dos efluentes gerados no sistema de ultrafiltração

Realizados os tratamentos de ultrafiltração, os seguintes resultados foram encontrados para os parâmetros analisados em cada máquina, apresentados nos Quadros 9 a 15.

A reutilização setorial dos efluentes tratados pode ser feita primeiramente nas próprias máquinas de papel. Cada máquina de papel possui peculiaridades quanto ao seu circuito de águas e, dependendo do tipo de papel produzido, haverá demanda por uma melhor qualidade de água. O tratamento setorial dos efluentes de cada máquina permite adequar facilmente a reutilização dos mesmos nas próprias máquinas. No presente trabalho, discutiu-se a reutilização das águas brancas tratadas nas próprias máquinas de papel da fábrica estudada. A máquina de papel 1 produz papel-couché, a máquina de papel 2 produz papel cartão e as máquinas de papel 3 e 4 produzem papel “offset”, para impressão e escrita.

Para a obtenção desses produtos finais, cada máquina utiliza matérias-primas e processos diferentes, refletindo na qualidade físico-química encontrada para as águas brancas. Dessa forma, o processo de ultrafiltração poderá responder de forma variada no tratamento destes efluentes setoriais. A reutilização dos efluentes tratados pode ser realizada principalmente nos pontos das máquinas onde atualmente se utiliza água fresca.

O Quadro 9 apresenta os resultados da caracterização físico-química dos efluentes gerados durante o tratamento de ultrafiltração da água de reciclo da máquina de papel 1.

Quadro 9 – Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 1, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente bruto	Efluente tratado	Concentrado 1Volume	Concentrado 2Volumes	Concentrado 3Volumes
DQO total, mg/L	284,0	179,0	349,0	445,0	681,0
DBO ₅ , mg/L	148,0	96,0	184,0	215,0	256,0
ST, mg/L	1150,0	1120,0	1000,0	1270,0	1580,0
SST, mg/L	120,0	ND*	203,0	290,0	483,0
SDT, mg/L	1030,0	1120,0	797,0	980,0	1097,0
Cor real, UC	13,8	7,8	9,5	10,1	13,0
Turbidez, UNT	61,2	2,9	102,3	154,3	289,0
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	192,8	157,8	196,7	248,3	297,9
Dureza, mg/L CaCO ₃	268,4	278,1	294,2	313,6	368,6
Condutividade, µS/cm	1437	1379	1357	1376	1571
pH	8,1	8,5	7,7	7,8	8,3
Cloretos, mg/L	227,4	147,3	140,8	143,2	164,7
Cu, mg/L	0,11	0,12	0,19	-	0,14
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	0,06
Ca, mg/L	28,7	30,2	61,2	78,0	88,7
Mg, mg/L	12,5	5,9	5,4	9,3	-
K, mg/L	3,2	3,4	3,7	4,2	7,0
Na, mg/L	244,2	253,5	248,9	246,5	245,4
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

Comparando-se os valores de DQO e DBO₅ entre efluente tratado e efluente bruto, verificou-se remoções de 37% e 35%, respectivamente. A relação DBO₅/DQO do efluente antes e após o tratamento de ultrafiltração foi de 0,52 e 0,53, respectivamente. Essa relação representa a parcela biodegradável do total de matéria orgânica que, neste efluente, é elevada. Houve ainda uma remoção de 18% de alcalinidade e uma elevação de 3,6% no teor de dureza total no efluente tratado, após a ultrafiltração. Essa elevação na dureza após a ultrafiltração se deve provavelmente ao aumento no teor de cálcio, que também sofreu elevação de 5% no efluente tratado e em pH=8,5 se encontra na forma iônica, não sofrendo retenção pela membrana de ultrafiltração. Como esperado, houve uma remoção de 100% de sólidos suspensos e 95% de turbidez.

Quanto ao aproveitamento da água branca tratada, observou-se que as máquinas de papel 1, 3 e 4 oferecem pontos de reutilização muito semelhantes, embora cada máquina tenha sua configuração própria. Dessa forma, o tratamento da água branca dessas máquinas poderia ser realizado em uma única unidade. Os pontos que poderiam receber o efluente tratado através de ultrafiltração são:

- Sistema de fornecimento de água para limpeza – a limpeza e manutenção das máquinas é um trabalho constante na fábrica e requer um volume apreciável de água fresca. A substituição da água fresca pelo efluente tratado mostra-se muito adequada para esta finalidade, principalmente devido aos baixos valores de turbidez e de cor encontrados no efluente tratado, compatíveis com a qualidade da água fresca proveniente de uma estação de tratamento de água.
- Chuveiros de baixa pressão – neste ponto já é utilizada a água branca da própria máquina, sem evidenciar nenhum impedimento para a utilização do efluente tratado.
- Tanque de massa concentrada (material de refugo)– o tanque de massa concentrada, presente em todas as máquinas, recebe polpas e papéis reciclados dentro da própria máquina ou provenientes de outras máquinas. Este tanque pode receber o concentrado do tratamento por ultrafiltração da água branca, recuperando assim as fibras e a carga que seriam descartadas na forma de efluente.

Por outro lado, alguns locais nessas máquinas possuem potenciais de reutilização, embora apresentando limitações quanto à utilização do efluente tratado em substituição à água fresca, principalmente devido à alta concentração de sais solúveis. São eles:

- Trocadores de calor e refrigeração interna de rolos – nestes setores seriam necessários efluentes com baixa concentração de dureza para evitar processos incrustantes. Além disso, o teor elevado de sais pode comprometer a estrutura metálica dos equipamentos, através de processos corrosivos.
- Rolos de sucção, enroladeira, lubrificação de gaixetas, selagem de bombas de vácuo, “size press”, central de lubrificação e central hidráulica – não seria possível utilizar o efluente tratado, apenas por ultrafiltração, nestes setores

devido à presença de sais, condutividade elevada, e material orgânico, pois, possivelmente, prejudicaria a eficiência do sistema de uma forma geral.

O Quadro 10 apresenta os resultados obtidos nos testes de ultrafiltração da água de branca proveniente da máquina de papel 2.

Quadro 10 – Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 2, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente bruto	Efluente tratado	Concentrado 1Volume	Concentrado 2Volumes	Concentrado 3Volumes
DQO total, mg/L	822,0	432,0	990,0	1004,0	1040,0
DBO ₅ , mg/L	285,0	221,0	369,0	456,0	673,0
ST, mg/L	1560,0	1145,0	1570,0	1720,0	1800,0
SST, mg/L	394,0	ND*	435,0	535,0	640,0
SDT, mg/L	1167,0	1145,0	1135,0	1185,0	1160,0
Cor real, UC	29,1	28,9	49,8	50,6	90,5
Turbidez, NTU	241,3	17,7	308,7	293,3	428,7
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	210,0	146,7	205,3	192,3	137,3
Dureza, mg/L CaCO ₃	262,8	261,3	294,5	300,8	338,8
Condutividade, µS/cm	1770	1545	1708	1822	-
pH	6,97	7,49	6,52	6,46	6,12
Cloretos, mg/L	157,0	157,0	175,3	169,5	169,5
Cu, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	ND*	ND*	ND*	0,14	0,22
Ca, mg/L	49,5	57,7	43,1	62,0	-
Mg, mg/L	4,54	4,28	3,67	4,86	5,11
K, mg/L	5,3	5,5	4,7	7,0	4,1
Na, mg/L	266,1	252,5	237,6	261,3	309,2
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

Após o tratamento de ultrafiltração, observa-se que houve uma redução de 47% para a DQO e de apenas 22% para a DBO₅ na água branca da máquina de papel 2. Isso evidencia que somente uma pequena parcela do material orgânico retido pela ultrafiltração possuía biodegradabilidade. O tratamento de ultrafiltração teve um efeito de elevação da biodegradabilidade da água branca, ou seja, a água branca ultrafiltrada

possui maior parcela de material orgânico biodegradável, comparando-se com a água branca sem tratamento. Este fato é comprovado pela elevação da relação DBO_5/DQO de 0,35 na água branca antes do tratamento para 0,51 após o tratamento. O montante de SST foi totalmente retido pelo tratamento de ultrafiltração, demonstrando que todo material suspenso possui dimensões médias superiores ao tamanho médio dos poros das membranas. A retenção de 100% de SST teve como consequência a redução da turbidez em cerca de 93%. Houve uma remoção de cerca de 70% da alcalinidade, provavelmente através da retenção de carbonatos. Por outro lado, não houve uma remoção significativa de dureza com a ultrafiltração, pois os íons cálcio e magnésio encontravam-se dissolvidos no meio nas condições do tratamento estabelecidas. Apenas cerca de 2% do montante de SDT na água branca foram removidos após a ultrafiltração, ocasionando, apenas, a redução de cerca de 13% da condutividade do meio.

A máquina de papel 2 possui uma engenharia bastante diferenciada das outras máquinas, devendo, portanto, ser analisada separadamente. Desse modo, sugere-se que a água branca proveniente desta máquina tenha um tratamento independente dos efluentes das outras máquinas. A seguir, são apresentados os pontos com potencial utilização da água branca ultrafiltrada na máquina de papel 2.

- Tanque de água branca concentrada – neste tanque, a maior parte da água branca proveniente da máquina de papel é armazenada, em concentração de fibras abaixo do ideal para reaproveitamento. Seria interessante a implantação de um tratamento de ultrafiltração setorial, para o reaproveitamento da massa como refugo da máquina, enquanto o efluente tratado poderia ser utilizado em outros setores.
- Tanque de água branca clarificada – neste tanque, a concentração de fibras é pequena ($SST=80$ mg/L), mas com potencial de reaproveitamento. Assim, a aplicação de um tratamento de ultrafiltração neste local também poderia ser realizada, buscando o reaproveitamento das fibras na própria máquina e reaproveitamento da água branca livre de sólidos suspensos em outros pontos do processo.
- Água de limpeza e chuveiros de tela – o efluente tratado poderia ser reutilizado como água para limpeza, ou nos chuveiros de tela.

As máquinas de papel 1, 3 e 4 apresentam os mesmos pontos da máquina de papel 2, com potencial de reutilização do efluente tratado, desde que sejam observadas

as limitações apresentadas quanto à concentração de íons, condutividade e matéria orgânica. Tais limitações dependem do ponto onde a água poderia ser utilizada.

No Quadro 11 são apresentados os resultados da caracterização relativos ao tratamento com a água branca proveniente da máquina de papel 3.

Quadro 11 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 3, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente bruto	Efluente tratado	Concentrado 1Volume	Concentrado 2Volumes	Concentrado 3Volumes
DQO total, mg/L	352,0	290,0	356,0	393,0	365,0
DBO ₅ , mg/L	206,0	185,0	191,0	180,0	160,0
ST, mg/L	1270,0	1190,0	1190,0	1250,0	1200,0
SST, mg/L	67,0	ND*	57,0	67,0	47,0
SDT, mg/L	1203,0	1190,0	1133,0	1183,0	1153,0
Cor real, UC	13,2	8,1	7,8	13,9	19,3
Turbidez, NTU	38,0	3,3	39,3	58,2	54,6
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	214,1	185,2	221,3	229,9	230,7
Dureza, mg/L CaCO ₃	198,6	168,3	205,4	202,0	-
Condutividade, µS/cm	1822	1848	1847	1939	1852
pH	7,19	7,41	7,13	6,90	6,82
Cloretos, mg/L	169,6	177,1	160,5	172,2	184,5
Cu, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	0,95	0,67	0,81	0,88	0,92
Ca, mg/L	22,7	22,8	23,2	23,0	22,8
Mg, mg/L	4,7	4,2	4,6	4,5	4,5
K, mg/L	3,9	3,1	4,0	5,2	4,6
Na, mg/L	302,1	281,5	308,0	305,0	303,6
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

Após o tratamento de ultrafiltração, houve uma remoção de cerca de 18% de DQO e de somente 10% de DBO₅ para a água branca da máquina de papel 3. A relação DBO₅/DQO na água branca aumentou de 0,58 para 0,64 após o tratamento de ultrafiltração, indicando um aumento na parcela biodegradável da matéria orgânica do efluente após o tratamento. Houve uma remoção de 100% de SST após o tratamento,

ocasionando uma redução da turbidez de 91%. A alcalinidade e a dureza sofreram uma redução de 13,5 e de 15%, respectivamente, confirmando o comportamento apresentado pela ultrafiltração para as máquinas anteriores. O teor de SDT e a condutividade não foram removidos significativamente, evidenciando a ineficiência da ultrafiltração na remoção de sólidos dissolvidos em todas as amostras de água branca.

As considerações feitas sobre a reciclagem da água branca da máquina de papel 1 podem ser estendidas para a máquina de papel 3. No Quadro 12, são apresentados os resultados da caracterização dos efluentes gerados no tratamento de ultrafiltração da água branca proveniente da máquina de papel 4.

Quadro 12 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de papel 4, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente bruto	Efluente tratado	Concentrado 1Volume	Concentrado 2Volumes	Concentrado 3Volumes
DQO total, mg/L	314,0	272,0	299,3	390,3	386,7
DBO ₅ , mg/L	160,0	144,6	152,9	192,6	167,0
ST, mg/L	1305,0	1292,5	1365,0	1357,5	1495,0
SST, mg/L	53,0	ND*	61,5	86,0	96,0
SDT, mg/L	1252,0	1292,5	1303,5	1321,5	1399,0
Cor real, UC	26,7	26,0	33,5	41,9	52,6
Turbidez, NTU	22,5	3,6	27,0	34,6	59,7
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	187,1	176,9	190,9	181,6	199,5
Dureza, mg/L CaCO ₃	281,8	234,3	262,8	288,0	297,5
Condutividade, µS/cm	1916,7	1897,7	1906,0	1890,0	1992,3
pH	6,94	7,18	6,88	6,83	6,71
Cloretos, mg/L	185,3	171,3	167,9	172,9	195,3
Cu, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Ca, mg/L	30,8	25,7	28,3	29,5	30,2
Mg, mg/L	9,6	10,5	11,8	9,1	11,9
K, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Na, mg/L	260,0	279,0	269,5	453,6	356,8
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

Através da ultrafiltração da água branca da máquina de papel 4 removeu-se 13% da DQO e 9,6% da DBO₅. A baixa remoção de material orgânico tem relação direta

com o baixo teor de SST presente na amostra da água branca da máquina de papel 4, uma vez que grande parcela da DQO e da DBO₅ medidas se deve ao teor material suspenso na água branca. Nesta máquina, houve remoção de 100% de SST, acompanhada de 84% de remoção de turbidez. Após o tratamento, 5,5% da alcalinidade e 17% da dureza foram removidas. Além disso, o teor de SDT e a condutividade não foram removidos pela ultrafiltração na água branca da máquina de papel 4.

As considerações feitas sobre a reciclagem da água branca da máquina de papel 1 podem ser estendidas para a máquina de papel 4. No Quadro 13, são apresentados os resultados da caracterização dos efluentes gerados no tratamento de ultrafiltração da água branca proveniente da máquina de secagem de celulose 1.

Quadro 13 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de secagem de celulose 1, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente Bruto	Efluente tratado	Concentrado 1Volume	Concentrado 2Volumes	Concentrado 3Volumes
DQO total, mg/L	3139,7	28,9	3882,1	4714,9	5947,2
DBO ₅ , mg/L	163,0	22,7	289,1	141,8	201,3
ST, mg/L	3250,0	380,0	4555,0	6195,0	10870,0
SST, mg/L	2820,0	ND*	3325,0	5542,5	6200,0
SDT, mg/L	430,0	380,0	1230,0	652,5	4670,0
Cor real, UC	13,4	12,4	14,2	20,7	43,4
Turbidez, NTU	1095,0	1,5	1680,0	2240,0	4865,0
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	70,2	57,3	73,0	70,2	97,1
Dureza, mg/L CaCO ₃	187,5	152,0	164,9	171,4	168,1
Condutividade, µS/cm	545,3	497,3	514,0	487,0	610,7
pH	7,0	7,0	6,9	6,8	6,7
Cloretos, mg/L	78,0	74,7	74,7	68,0	83,8
Cu, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	0,74	0,88	0,49	0,34	1,64
Ca, mg/L	32,0	20,2	32,3	117,9	135,5
Mg, mg/L	2,4	ND*	4,0	2,0	7,2
K, mg/L	1,7	1,8	5,3	7,8	7,9
Na, mg/L	57,0	62,4	62,9	74,2	72,2
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

Observa-se que houve uma remoção dos SST e da turbidez após a ultrafiltração. A DQO e a DBO₅ sofreram remoções de 99 e 86%, respectivamente, evidenciando a grande contribuição do material suspenso na medida de matéria orgânica. Entretanto, foram observadas remoções de apenas 18% da alcalinidade e de 19% da dureza. O teor de SDT foi reduzido em 11%, acompanhado pela redução de cerca de 9% na condutividade.

A qualidade apresentada pela água branca tratada por ultrafiltração na máquina de secagem 1 permite a sua utilização em pontos onde a condutividade e a dureza não são fatores limitantes, como água para limpeza de pisos e telas, e chuveiros. A água

branca da máquina de secagem 1 foi coletada após o sistema de depuração, ainda com grande quantidade de material fibroso, que pode ser confirmado através do elevado teor de SST no efluente bruto (2820 mg/L). Considerando-se que todo o teor de SST é constituído por fibras, a consistência medida de 0,28% equivale à concentração do material fibroso em suspensão comumente utilizada na caixa de entrada de máquinas de papel ou de celulose. Embora possa apresentar teores de sílica acima das exigências, os concentrados obtidos a partir da ultrafiltração poderiam ser reutilizados na própria máquina de secagem 1 ou em outros setores da fábrica como no processamento de aparas para a fabricação de papel cartão, como material de enchimento.

No Quadro 14, são apresentados os resultados da caracterização dos efluentes gerados no tratamento de ultrafiltração da água branca proveniente da máquina de secagem de celulose 2.

Quadro 14 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados da máquina de secagem de celulose 2, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente bruto	Efluente tratado	Concentrado 1 Volume	Concentrado 2 Volumes	Concentrado 3 Volumes
DQO total, mg/L	4753,0	469,5	4593,5	4061,0	9934,0
DBO ₅ , mg/L	1468,4	257,0	-	1709,8	1958,2
ST, mg/L	5015,0	1985,0	5850,0	9925,0	11600,0
SST, mg/L	3005,0	ND*	4009,0	7928,5	10626,5
SDT, mg/L	2010,0	1985,0	1841,0	1996,5	973,5
Cor real, UC	32,8	30,1	37,9	35,2	39,4
Turbidez, NTU	1300,7	10,9	2029,4	2031,1	3849,4
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	364,3	313,0	321,5	349,4	356,2
Dureza, mg/L CaCO ₃	155,9	109,5	136,0	119,4	119,5
Condutividade, µS/cm	3110,0	3053,3	3043,3	3043,3	2920,0
pH	7,3	7,2	7,0	7,2	7,5
Cloretos, mg/L	268,8	264,7	270,5	257,2	264,7
Cu, mg/L	0,05	0,33	0,08	0,72	0,78
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	0,58	0,65	0,47	0,44	0,48
Ca, mg/L	32,1	27,7	34,0	37,5	41,9
Mg, mg/L	6,7	6,0	10,9	8,7	8,6
K, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Na, mg/L	469,6	346,5	454,8	388,9	432,6
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

A água branca da máquina de secagem 2 apresentou uma redução de 90% de DQO e de 82% de DBO₅ após a ultrafiltração. Este comportamento foi semelhante ao apresentado pela máquina de secagem 1, com grande contribuição de material fibroso suspenso para a medida de matéria orgânica. Houve redução de 100% de SST e de mais de 99% de turbidez.

Por outro lado, apenas 14% da alcalinidade e cerca de 30% da dureza foram removidos após a ultrafiltração. Os SDT e a condutividade foram removidos em apenas 1,2 e 1,8%, respectivamente.

A qualidade apresentada pela água branca da máquina de secagem 2 após a ultrafiltração permite utilizá-la em pontos semelhantes aos apresentados pela máquina de secagem 1. O elevado teor de SST na água branca (0,3% de consistência) permite, aos três dias de tratamento de ultrafiltração, concentrar a massa a até 1,1% de

consistência. Esse valor é superior ao encontrado usualmente para a consistência do material fibroso em suspensão na caixa de entrada em máquinas de papel. A reutilização desta massa de sólidos, composta sobretudo por fibras, pode ser feita na própria máquina de secagem.

No Quadro 15, são apresentados os resultados da caracterização dos efluentes gerados no tratamento de ultrafiltração da água branca proveniente do tanque-pulmão.

Quadro 15 - Resultados obtidos para a água branca bruta, água branca tratada e concentrados do tanque-pulmão, durante o tratamento de ultrafiltração

Parâmetros	Amostras				
	Efluente bruto	Efluente tratado	Concentrado 1 Volume	Concentrado 2 Volumes	Concentrado 3 Volumes
DQO total, mg/L	485,0	269,3	696,7	653,7	1110,7
DBO ₅ , mg/L	222,8	136,5	369,9	194,8	346,2
ST, mg/L	1530,0	1277,5	1655,0	1770,0	2760,0
SST, mg/L	380,0	ND*	572,0	707,0	1286,5
SDT, mg/L	1150,0	1277,5	1083,0	1063,0	1473,5
Cor real, UC	18,0	29,8	27,6	28,1	34,7
Turbidez, NTU	389,0	4,7	600,7	761,3	1852,7
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	340,5	188,5	412,8	477,3	721,1
Dureza, mg/L CaCO ₃	288,6	209,0	281,9	308,5	318,4
Condutividade, µS/cm	2036,0	2093,3	2059,7	2036,0	2180,0
pH	7,3	7,5	7,3	7,3	7,4
Cloretos, mg/L	191,3	205,5	198,0	193,0	203,0
Cu, mg/L	0,30	0,06	0,28	0,29	0,33
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	1,26	1,14	1,33	1,34	1,47
Ca, mg/L	38,5	24,1	49,4	56,3	77,2
Mg, mg/L	9,6	8,8	11,7	12,5	15,0
K, mg/L	30,6	30,0	30,4	30,3	29,9
Na, mg/L	-	470,40	-	-	-
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND* - não detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

Após a ultrafiltração da água branca do tanque-pulmão, houve uma redução de 44% da DQO e de 39% da DBO₅. Os SDT, que não são retidos pelas membranas de ultrafiltração, contribuem na medida do material orgânico em maior proporção do que os SST para a água branca do tanque-pulmão. O material dissolvido no efluente ultrafiltrado do tanque-pulmão é mais pronunciado do que nas águas brancas setoriais

das máquinas de papel e de secagem, devido à concentração elevada de aditivos presente na água branca do tanque-pulmão.

Pode-se observar, ainda, uma remoção de 100% de SST e de quase 99% de turbidez. Houve uma remoção de 44,6% da alcalinidade e de 27,6% da dureza. Observa-se que a maior parte dos contribuintes para a leitura da alcalinidade e da dureza encontra-se solúvel no efluente, nas condições utilizadas na ultrafiltração.

Além disso, o material dissolvido e os íons não são retidos pelas membranas de ultrafiltração, pois não houve remoção de SDT e condutividade. Os íons dissolvidos nas amostras testadas possuíam dimensões inferiores ao tamanho médio dos poros das membranas. A possibilidade de retenção dos íons ocorre quando os mesmos estão ligados ou adsorvidos ao material suspenso, presente nos concentrados.

A água branca proveniente do transbordo constante do tanque-pulmão, que normalmente é encaminhada para a estação de tratamento de efluentes, como efluente industrial, consiste em uma fonte importante de água branca para sofrer o tratamento setorial e poder ser reciclada na fábrica. Essa sobra de água branca deve ser aproveitada no processo, assim como o material fibroso e os aditivos presentes na suspensão. Através da ultrafiltração, a água branca tratada pode atingir níveis mínimos aceitáveis para os parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização da água industrial de alguns setores fabris.

4.1.2. Análise de fluxo dos tratamentos de ultrafiltração

O Quadro 16 apresenta os fluxos iniciais com água limpa, para cada tratamento nas máquinas.

Quadro 16 – Fluxos iniciais para o tratamento de ultrafiltração com membranas

Pontos de tratamento	MP1	MP2	MP3	MP4	MS1	MS2	Tanque-pulmão
Fluxo inicial, L/m ² .h	167	40	110	89	135	133	348

MP=máquina de papel; MS=máquina de secagem

Observam-se valores diferenciados durante os testes de fluxo inicial com água limpa entre os tratamentos de ultrafiltração. Esta diferença se deve às condições de

entupimento inicial das membranas. Embora seja efetuada a limpeza química entre as campanhas de filtração, existe um entupimento gradual e permanente que mesmo após a limpeza química não se consegue eliminar. Vale ressaltar que a magnitude desses valores não interfere na avaliação do potencial de entupimento das amostras. O módulo equipado com membranas usadas obteve valores de fluxo inicial menores que aqueles do teste de água limpa com o módulo com membranas novas, devido ao entupimento irreversível provocado por material acumulado no interior dos poros das membranas antigas ao longo do tempo de uso antes do tratamento com água branca. As membranas novas não possuíam, com o pouco tempo de uso, esse tipo de entupimento, de forma tão pronunciada como nas membranas antigas. Na Figura 11 são apresentados os comportamentos dos fluxos para cada efluente ao longo dos três dias de filtração.

A análise de fluxo mostrou uma queda do mesmo ao longo do tratamento de todas as amostras, devido ao entupimento progressivo das membranas, seguida de uma tendência a um estado pseudo-estacionário (“pseudo-steady state”), quando o fluxo começa a se estabilizar. O principal interesse neste estudo foi observar se as amostras submetidas à filtração possuem potencial de entupimento compatível com a tecnologia de ultrafiltração.

A queda e a estabilização do fluxo, ao longo dos três dias de testes, foram observadas em quase todas as amostras. Para os diversos efluentes testados, observou-se que o potencial de entupimento não foi rigoroso durante os três dias de testes. Um potencial de entupimento é considerado rigoroso quando ocorre uma queda brusca do fluxo para valores iguais ou próximos de zero logo após o início do teste de ultrafiltração.

Os fluxos apresentados neste trabalho não podem ser utilizados como referência para testes com plantas industriais. As plantas industriais de ultrafiltração possuem uma estrutura diferenciada da planta-piloto utilizada. No entanto, os testes fornecem uma indicação do potencial de entupimento dos efluentes estudados.

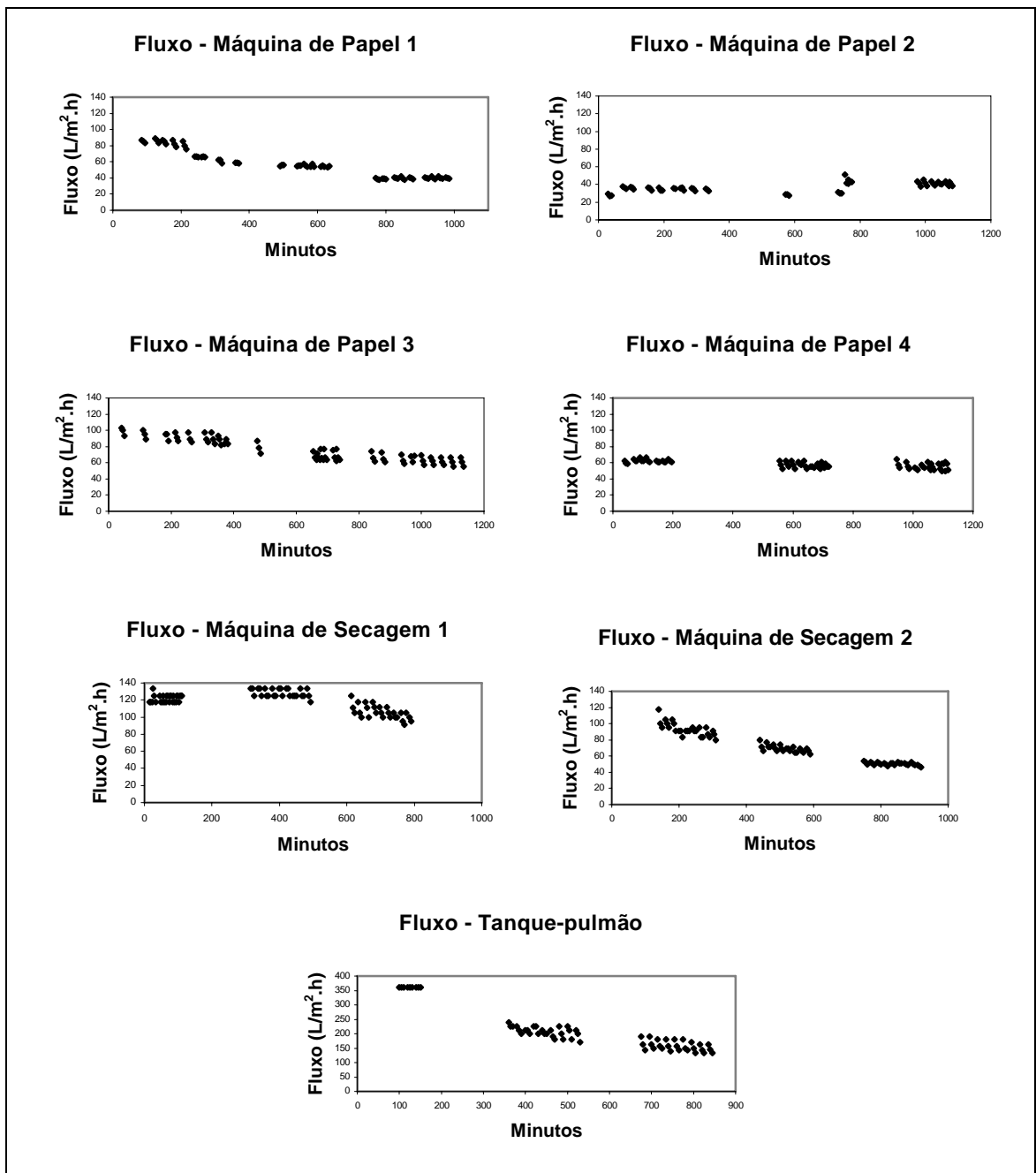


Figura 11 – Análise do fluxo durante ultrafiltração da água branca da Máquina de Papel 1 durante os três dias de testes

4.2. Teste de precipitação e remoção de cálcio por ultrafiltração

A reutilização da água branca tratada no branqueamento pode causar inconvenientes no desempenho do processo, destacando-se a formação de depósitos incrustantes. A formação de depósitos ocorre a partir do mecanismo de precipitação de

sais presentes na fase aquosa. Quando há excesso de cátions e ânions formadores desses sais, e o produto da concentração dos mesmos excede a constante de solubilidade, ocorre o fenômeno da supersaturação (NALCO).

Além da supersaturação, outros três fenômenos devem ocorrer simultaneamente para que haja formação de depósitos: a nucleação, que é a formação de pequenas partículas precursoras de precipitados; o tempo de contato, que permite o crescimento dos cristais; e a formação de depósitos precipitados exceder a dissolução de sais. Mantendo-se um destes fenômenos inativo, a formação de depósitos dificilmente ocorrerá.

A reutilização da água branca ultrafiltrada no branqueamento possui um fator limitante, que é a dureza elevada. Os altos teores de dureza comprometem qualquer tentativa de reutilização da água branca no processo de branqueamento. Para que o reuso seja bem sucedido, é necessário realizar a remoção de dureza até a obtenção de níveis toleráveis no processo (Relatório Interno – CSPC, 1996). A remoção de dureza poderia minimizar a formação de depósitos incrustantes no processo, tendo em vista a ausência do fenômeno da supersaturação no meio.

A remoção de dureza da água branca para reutilização no branqueamento apresenta-se como um método inovador, que combina as tecnologias de ultrafiltração com membranas e precipitação química. A combinação dessas duas tecnologias é inédita no Brasil, pois ainda não foi introduzida em fábricas de celulose e papel, mostrando-se como uma alternativa atrativa para fábricas que objetivam reduzir o consumo de água fresca pela reutilização de água branca proveniente das máquinas de papel.

No Quadro 17 são apresentados os resultados da caracterização da água branca bruta e tratada em diferentes valores de pH. A água branca é proveniente de uma fábrica kraft integrada de celulose branqueada.

Quadro 17 – Caracterização dos efluentes do teste de precipitação e remoção de cálcio

Parâmetros	Água branca bruta	Água branca tratada								
		pH								
		Sem correção de pH	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5
DQO total, mg/L	1028,0	303,8	308,5	255,7	232,0	232,0	236,7	254,7	194,6	156,3
DBO ₅ , mg/L	359,8	189,9	207,4	186,4	169,3	174,5	195,5	151,9	141,4	107,8
Condutividade, µS/cm	1369	1318	1401	1329	1405	1423	1535	1724	2240	4220
ST, mg/L	1636,3	930	950	761	1110	1095	1190	987	985	1870
SST, mg/L	700,0	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
SDT, mg/L	936,3	930	950	761	1110	1095	1190	987	985	1870
Dureza total, Mg CaCO ₃ /L	-	364,7	345,6	321,3	251,5	208,4	75,0	44,9	19,2	9,6
Alcalinidade, mg CaCO ₃ /L	213,0	196,0	168,0	180,0	236,0	280,0	284,0	300,0	444,0	576,0
Cu, mg/L	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Ca, mg/L	78,3	73,0	75,6	77,1	72,8	64,2	11,6	13,8	8,0	8,4
Mg, mg/L	8,8	7,9	8,6	6,5	8,1	7,7	6,9	4,5	ND*	ND*
Fe, mg/L	1,5	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

ND* = não-detectado

A dosagem de NaOH utilizada para se atingir a faixa de pH ideal de precipitação (10-10,5) foi de 3,0kg de NaOH/tsa. De acordo com os resultados, observa-se que a dureza sofre uma queda brusca, após pH=10,5, atingindo valores abaixo dos níveis exigidos pelo processo fabril. Por outro lado, a alcalinidade sofre contínua elevação, devido ao requerimento de hidróxido de sódio para atingir faixas de pH cada vez maiores. Em pH=10,5, houve uma remoção de 75% da DQO total e 58% da DBO₅, enquanto no pH neutro estas remoções foram reduzidas a 16% e 20%, respectivamente. A concentração dos elementos cálcio e magnésio na água branca tratada tiveram queda significativa (88% e 100%, respectivamente), a partir do pH=10. Acima de pH=10 ocorre a precipitação dos cátions cálcio e magnésio, sendo que os precipitados formados são retidos pelas membranas de ultrafiltração. Os íons metálicos de cobre e ferro não sofreram alterações em suas concentrações durante a elevação do pH. O elemento manganês não foi detectado durante os testes. Como esperado, há uma completa remoção de sólidos suspensos totais, em todos os valores de pH testados.

Após a ultrafiltração, a água branca ultrafiltrada com baixa dureza foi caracterizada e comparada com a água branca bruta e ultrafiltrada do tanque-pulmão, conforme é apresentado no Quadro 18.

Quadro 18 – Caracterização da água branca nos diferentes estágios de tratamento

Parâmetros	Água branca bruta	Água branca ultrafiltrada	Água branca ultrafiltrada com baixa dureza
DQO total, mg/L	485,0	269,3	281,6
DBO ₅ , mg/L	222,8	136,5	134,0
ST, mg/L	1530,0	1277,5	2610,0
SST, mg/L	380,0	ND*	ND*
SDT, mg/L	1150,0	1277,5	2610,0
Cor real, UC	18,0	29,8	15,5
Turbidez, NTU	389,0	4,7	2,0
Alcalinidade, mg/L CaCO ₃	340,5	188,5	1295,0
Dureza total, mg/L CaCO ₃	288,6	209,0	6,1
Dureza cálcio, mg/L CaCO ₃	112,1	81,2	5,1
Condutividade, $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$	2036,0	2093,3	4040,0
pH	7,3	7,5	11,2
Cloretos, mg/L	191,3	205,5	220,4
Cu, mg/L	0,3	0,1	ND*
Mn, mg/L	ND*	ND*	ND*
Fe, mg/L	1,3	1,1	0,6
Ca, mg/L	38,5	24,1	0,4
Mg, mg/L	9,6	8,8	ND
K, mg/L	30,5	30,0	1,7
Na, mg/L	-	470,4	327,1
Al, mg/L	ND*	ND*	ND*
Alvejante óptico	ausente	ausente	ausente

ND* = não-detectado

UC – unidades de cor, UNT – unidades nefelométricas de turbidez

O teste de precipitação e remoção de dureza obteve resultados satisfatórios quanto ao objetivo proposto, atingindo cerca de 98% de remoção de dureza total e 99% de remoção de cálcio metálico na água branca ultrafiltrada com baixa dureza. Entretanto, a condutividade praticamente dobrou e a alcalinidade tornou-se mais de três vezes maior nesta amostra em relação à água branca bruta do tanque-pulmão. Esses fatores devem-se, principalmente, à aplicação de hidróxido de sódio na água submetida ao tratamento de precipitação química e ultrafiltração. Este processo de adição de álcali tem como um dos principais efeitos o aumento no teor de sólidos dissolvidos do meio.

O abrandamento da água branca conjugado com a ultrafiltração removeu 42% da DQO e 40% da DBO₅. O tratamento conjugado de precipitação química e ultrafiltração

não apresentou contribuição significativa na remoção da DQO e da DBO₅ em relação ao tratamento de ultrafiltração isolado. Não há, portanto, influência do abrandamento da água branca na remoção de matéria orgânica presente no efluente.

4.3. Reutilização da água branca do tanque-pulmão no branqueamento

Após o tratamento da água branca, procedeu-se às simulações do estágio de peroxidação do branqueamento estudado. O Quadro 19 apresenta a caracterização dos filtrados provenientes dos ensaios laboratoriais comparativos no estágio de peroxidação.

Quadro 19 - Caracterização dos filtrados após o estágio de peroxidação

Amostras	Filtrado 1 (água fresca)	Filtrado 2 (água branca bruta)	Filtrado 3 (água branca ultrafiltrada)	Filtrado 4 (água branca ultrafiltrada com baixa dureza)
pH	8,30	8,52	8,78	9,82
Condutividade, $\mu\text{S}/\text{cm}$	477	2040	1947	3080
SDT, mg/L	615,0	2690,0	2581,0	4150,0
DQO, mg/L	339,1	461,6	444,1	384,1
Dureza total, mg CaCO ₃ /L	6,12	63,24	42,84	14,28
Dureza cálcio, mg CaCO ₃ /L	2,02	58,59	30,31	11,11
Alcalinidade, mg CaCO ₃ /L	186	333	293	837
AOX, mg/L	2,45	5,45	7,35	7,15
Cu, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*
Mn, mg/L	0,04	0,06	0,05	0,01
Fe, mg/L	ND*	ND*	0,02	0,34
Ca, mg/L	ND*	9,5	6,4	2,0
Mg, mg/L	0,7	5,6	3,9	0,9

ND* = não-detectado

Sugere-se que a dureza total deva ser menor que 40 mg/L para que não ocorra a formação de depósitos ao longo do processo (Relatório Interno – CSPC, 1996). Após o estágio de peroxidação, foi observado que a dureza total manteve-se abaixo de 40 mg/L somente nos Filtrados 1 e 4. Desse modo, a reutilização das águas brancas bruta e ultrafiltrada do tanque-pulmão, neste setor, apresenta possibilidade de desenvolver processos incrustantes.

A matéria orgânica medida nos filtrados apresentou pequena elevação, que pode representar efeito prejudicial ao processo de branqueamento em geral e, particularmente, no consumo de reagentes químicos oxidantes. Este fato se deve ao

acúmulo e posterior estabilização de DQO ao longo do tempo de recirculação, em circuito fechado, da água branca ultrafiltrada no estágio de peroxidação. A condutividade dos três filtrados de água branca é muito maior do que no referencial com água fresca. Este fenômeno demonstra o acúmulo de íons salinos no sistema, devido à recirculação da água branca. Embora elevada, a condutividade *per se* não seria prejudicial ao processo de branqueamento, devido aos valores elevados já encontrados deste parâmetro ao longo da linha de produção de celulose na fábrica. Por outro lado, pode-se considerar a condutividade elevada como fator limitante se for levado em consideração o processo de fabricação do papel, onde o risco de quebras na folha de papel formada na máquina seria maior do que com a utilização de água fresca no branqueamento.

Os valores de dureza e alcalinidade seguem o mesmo comportamento apresentado para a DQO e condutividade. A concentração de dureza nos Filtrados 2 e 3 mostra uma necessidade de remoção de cálcio no efluente, para que a reutilização em outros setores do branqueamento seja tecnicamente viável, conforme recomendação do Relatório Interno – CSPEC/1996.

O Quadro 20 apresenta os resultados da caracterização da polpa após a simulação laboratorial de branqueamento.

Quadro 20 – Caracterização da polpa após o estágio de peroxidação

Parâmetros	Amostras Polpa 1 água fresca	Polpa 2 água branca bruta	Polpa 3 água ultrafiltrada	Polpa 4 água ultrafiltrada baixa dureza
Alvura A.D., % ISO	88,4	88,2	88,5	88,1
Alvura O.D., % ISO	85,5	85,4	85,9	85,9
Reversão de alvura	2,87	2,81	2,66	2,15
Delta R457	-0,04	0,03	0,02	-0,01
Viscosidade, dm ³ /kg	854,2	863,9	832,2	843,0
OX, mg/kg	92,4	177,6	197,5	175,4
Cu, mg/L	ND*	ND*	ND*	ND*
Mn, mg/L	7,9	8,6	8,5	8,2
Fe, mg/L	32,7	33,9	36,5	35,1
Ca, mg/L	220,5	261,1	234,8	215,5
Mg, mg/L	40,7	40,7	43,1	47,7

pH	7,89	8,74	8,56	9,44
Condutividade ^a , $\mu\text{S}/\text{cm}$	458	1721	1703	2810
Demanda catiônica, mili eq./L	-30	-32	-34	-34

ND* = não-detectado

Características da polpa inicial: alvura 86,2% ISO; viscosidade, 869,0 dm^3/kg

^a – medida à consistência de massa de 0,5%

O Quadro 21 mostra que a qualidade da polpa branqueada não foi significativamente afetada pela reutilização das águas brancas bruta e ultrafiltrada do tanque-pulmão. A alvura e a reversão de alvura mantiveram-se estáveis com a utilização dos diferentes tipos de água.

A leitura de alvura com e sem filtro de ultravioleta na polpa (Delta R457) revelou que não houve interferência na leitura de alvura por alvejantes ópticos, que poderiam estar presentes na água branca recirculada no branqueamento.

Foram observadas pequenas variações no teor de metais na polpa, resultantes do acúmulo de íons que a mesma pode sofrer ao longo da peroxidação. Os metais podem se encontrar diretamente ligados aos grupos de ácidos urônicos das hemiceluloses e aos grupos hidroxila da celulose e da lignina. Os grupos ácidos presentes na polpa celulósica agem como uma fraca resina catiônica. Nestes sítios de ligação, há competição entre os metais e os íons de hidrogênio, sendo que, em baixos níveis pH, há uma protonação destes sítios, com a conseqüente dessorção dos metais, facilitando sua posterior lixiviação (DEVENYNS *et al.* – 1994). Portanto, em soluções com valores de pH elevados, haverá formação de ligações entre os íons metálicos e os sítios de ligação, devido à captura de íons hidrogênio pelos íons hidroxila introduzidos no meio.

O pH e a condutividade das amostras foram maiores na suspensão proveniente do branqueamento com água branca ultrafiltrada com baixa dureza.

A demanda catiônica encontrada nas amostras mostrou-se estável quanto à recirculação dos efluentes, em relação ao referencial com água fresca. O principal fator que poderia afetar a demanda catiônica nas polpas seria o teor de cinzas, ou seja, o caulim, o carbonato de cálcio, o dióxido de titânio e outros aditivos inorgânicos, que são utilizados na fabricação do papel. Como a demanda catiônica permaneceu estável, possivelmente, a polpa não sofreu deposições diferenciadas de produtos inorgânicos. Este fenômeno acontecerá, principalmente, quando a polpa já tiver alcançado seu grau máximo de saturação de sais inorgânicos.

Para confirmar este fenômeno, as Figuras 12 a 15 apresentam os balanços de massa do cálcio, durante cada processo de simulação do estágio de peroxidação.

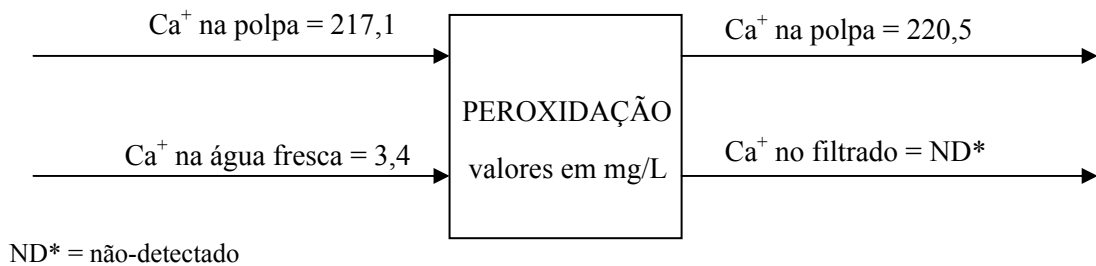


Figura 12 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água fresca

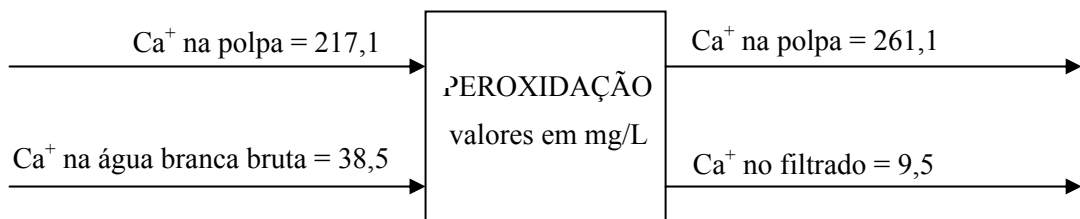


Figura 13 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água branca bruta do tanque-pulmão

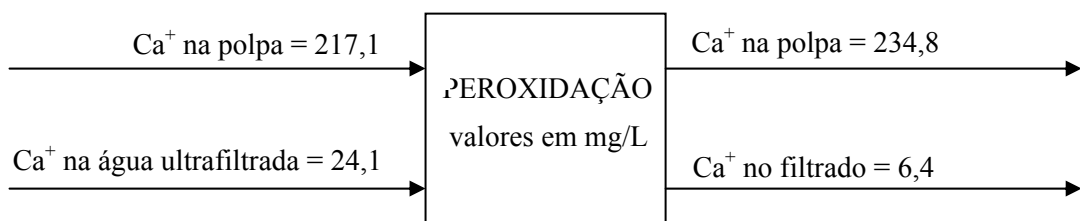


Figura 14 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água branca ultrafiltrada do tanque-pulmão

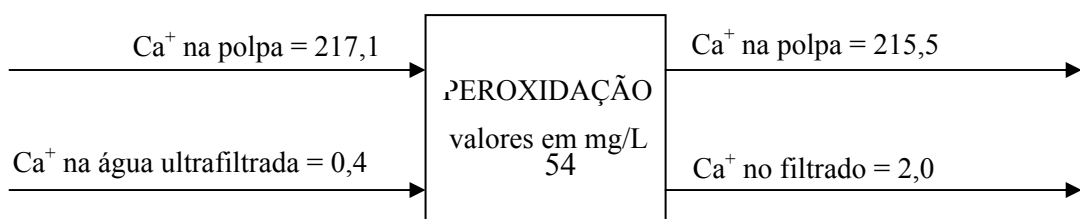


Figura 15 – Balanço de massa do cálcio no estágio de peroxidação com água branca ultrafiltrada com baixa dureza do tanque-pulmão

Os balanços mostram que parte do cálcio, presente nas águas brancas bruta e ultrafiltrada do tanque-pulmão, é ainda adsorvida na polpa, mostrando que esta não se encontrava saturada do metal. Entretanto, a alteração no teor de íons cálcio na polpa branqueada não foi suficiente para afetar a medida de demanda catiônica na polpa.

A presença de elevado teor de íons hidroxila na água branca ultrafiltrada com baixa dureza pode explicar essa tendência inversa apresentada pelos íons cálcio. Os íons hidroxila podem penetrar na rede fibrosa, atuando no fenômeno de inchamento das fibras, permitindo uma maior exposição, ao meio externo, dos componentes ligados às cadeias poliméricas. As reações de troca iônica na rede fibrosa ficam facilitadas, pelo inchamento e a conseqüente lixiviação dos íons adsorvidos nas fibras.

4.4. Cálculo do indicador de tendência à agressividade ou de deposição da água

O coeficiente de solubilidade (k_{ps}) foi utilizado para verificar quimicamente a tendência de precipitação do carbonato de cálcio nas amostras analisadas. O Quadro 21 apresenta os resultados encontrados para os coeficientes de solubilidade do carbonato de cálcio nas amostras analisadas.

Quadro 21 – Resultados do cálculo de coeficiente de solubilidade

Amostras	IC, mg/L	[HCO ₃ ⁻], mol/L	[CO ₃ ²⁻], mol/L	[Ca ²⁺], mol/L	K _{ps} calculado	Tendência do CaCO ₃
Água fresca	ND	ND	ND	-	<1x10 ⁻⁸	não precipita
Água branca bruta do tanque-pulmão	65,46	1,08x10 ⁻³	1,32x10 ⁻⁵	2,46x10 ⁻³	3,24x10 ⁻⁸	precipita
Água branca ultrafiltrada do tanque-pulmão	38,43	6,29x10 ⁻⁴	1,18x10 ⁻⁵	1,04x10 ⁻³	1,23x10 ⁻⁸	precipita
Água branca ultrafiltrada com baixa dureza do tanque-pulmão	237,8	6,04x10 ⁻⁴	3,36x10 ⁻³	5,43x10	3,28x10 ⁻⁷	precipita

Filtrado 1	13,84	$2,28 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-6}$	$4,83 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-8}$	precipita
Filtrado 2	41,38	$6,90 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$5,55 \times 10^{-4}$	$5,95 \times 10^{-8}$	precipita
Filtrado 3	39,76	$4,96 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-4}$	$5,40 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-7}$	precipita
Filtrado 4	129,9	$4,64 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-3}$	$4,83 \times 10^{-4}$	$8,21 \times 10^{-7}$	precipita

Considerando-se que o coeficiente de solubilidade do carbonato de cálcio é 1×10^{-8} , pode-se afirmar que a água branca bruta, a água branca ultrafiltrada, a água branca ultrafiltrada com baixa dureza e os Filtrados 1, 2, 3 e 4 apresentaram quimicamente um potencial de formação de precipitados de carbonato de cálcio. Isto se deve ao fato de que o produto $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ ter apresentado um valor maior do que o k_{ps} do carbonato de cálcio em todas as amostras citadas anteriormente. Somente a água fresca não apresentou potencial de formação de precipitados de carbonato de cálcio por apresentar um valor do produto $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ menor do que o k_{ps} do carbonato de cálcio.

Para uso no branqueamento, a mesma água fresca receberá NaOH e terá composição iônica suficiente para também ter tendência de precipitação. Portanto, o referencial com água fresca terá comportamento igual aos demais efluentes. Neste caso, o que delimita se haverá a deposição de $CaCO_3$ deverá ser a concentração do cálcio. Se os valores de teor de dureza total forem inferiores aos valores previstos em literatura (<40 mg/L), podemos afirmar que o efluente não possuirá potencial incrustante. Dentre os efluentes analisados, os Filtrados 1 e 4 não apresentaram potencial incrustante.

Entretanto, esta tendência não representa uma resposta definitiva quanto ao potencial incrustante das amostras analisadas, necessitando-se de uma confirmação em estudos futuros em escalas piloto ou industrial.

4.5. Impacto nas propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel

No processo industrial, a celulose branqueada é enviada para as máquinas de papel e de secagem através de diluição com água branca proveniente do tanque-pulmão. Não se espera, portanto, que haja diferenças no processo industrial quanto à resistência da polpa pela aplicação da água branca bruta ou ultrafiltrada na entrada do último estágio de peroxidação da celulose.

4.5.1. Consumo de energia de refino

O consumo de energia no refino (E) é um importante parâmetro na indústria papelreira. Quanto menor for o consumo de energia para atingir um mesmo grau de refino, maior será a economia para a indústria. Na indústria estudada, a polpa branqueada é refinada em baixa consistência, com uma mistura do filtrado do estágio de peroxidação e da água branca bruta do tanque-pulmão.

As Figuras 16 a 20 mostram a relação entre a energia de refino consumida em função das propriedades avaliadas.

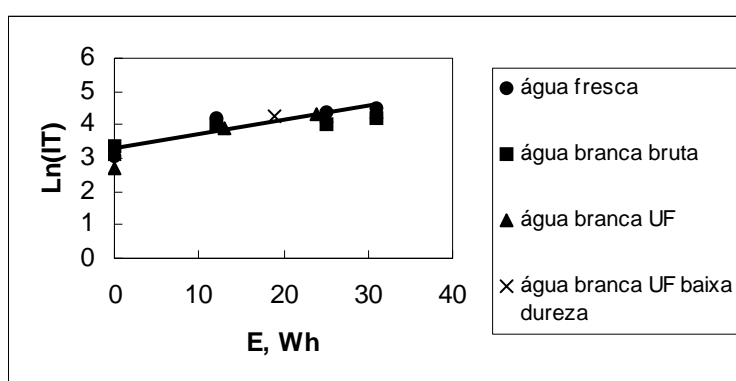


Figura 16 –Logaritmo do índice de tração em função do consumo de energia de refino

Estatisticamente, observa-se um comportamento idêntico para o índice de tração em função do consumo de energia, pela comparação entre as folhas formadas com as quatro diferentes amostras de água. Desta forma, a reutilização da água branca do tanque-pulmão não afetou significativamente o índice de tração em função do consumo de energia. A relação entre o logaritmo neperiano do índice de tração e o consumo de energia de refino apresentou um comportamento linear.

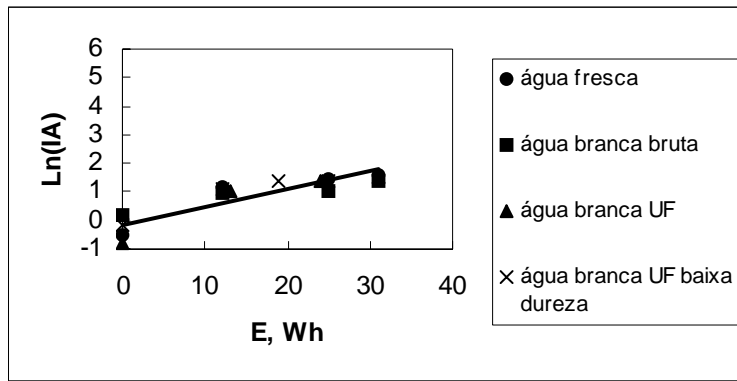


Figura 17 – Logaritmo do índice de arrebatamento em função do consumo de energia de refino

O índice de arrebatamento (IA) também descreve um comportamento estatisticamente idêntico para todas as amostras de água em função do consumo de energia, conforme é apresentado na Figura 17. Matematicamente, o logaritmo do índice de arrebatamento apresenta aumento linear em função da energia de refino das polpas branqueadas em laboratório.

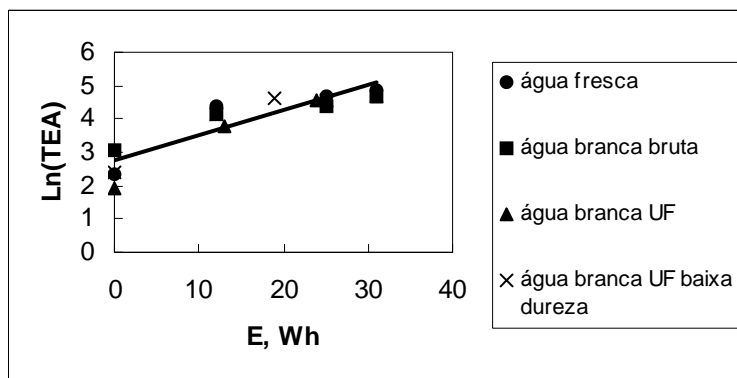


Figura 18 – Logaritmo da energia de deformação em função do consumo de energia de refino

A energia de deformação (TEA) apresenta, estatisticamente, o mesmo comportamento para todas as amostras de água utilizadas na formação do papel e no branqueamento, conforme é apresentado na Figura 18. Matematicamente, o logaritmo da energia de deformação aumenta linearmente à medida que se eleva o consumo de energia de refino da polpa branqueada nos testes de simulação laboratoriais.

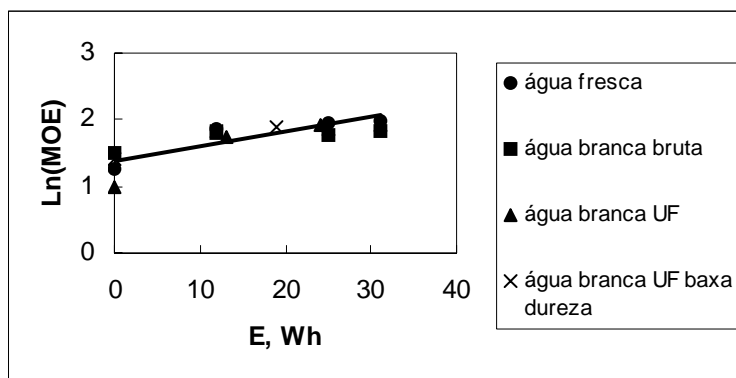


Figura 19 – Logaritmo do módulo de elasticidade em função do consumo de energia de refino

O módulo de elasticidade (MOE) segue o comportamento estatístico apresentado para as propriedades anteriores em função do consumo de energia, ou seja, pôde-se adotar um único modelo de regressão para os quatro tratamentos aplicados para as polpas branqueadas nas simulações laboratoriais. Pelo modelo de regressão adotado, a elevação linear do logaritmo do módulo de elasticidade ocorre à medida que o consumo de energia de refino aumenta.

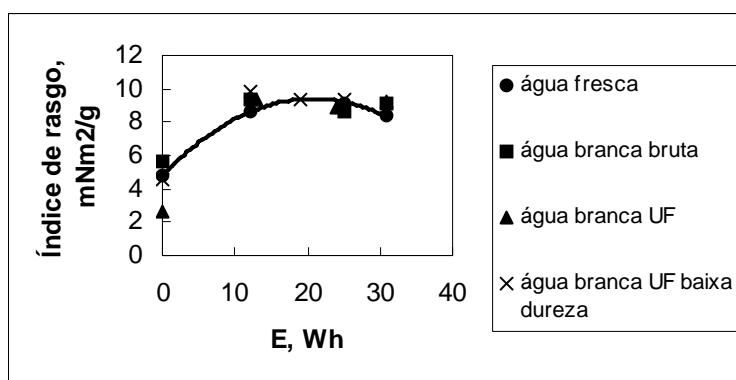


Figura 20 – Índice de rasgo em função do consumo de energia de refino

O índice de rasgo (IR) apresenta estatisticamente um comportamento polinomial idêntico para todas as amostras analisadas. À medida que o nível de revolução evolui, observa-se uma elevação do IR até um ponto máximo, havendo uma leve queda até o último nível de revolução.

4.5.2. Índice de arrebentamento

O teste de arrebentamento (IA) consiste em submeter a folha à uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico circular, até provocar o arrebentamento da mesma.

A Figura 21 apresenta a relação entre o índice de arrebentamento e o índice de tração. Os resultados demonstraram que, estatisticamente, o índice de arrebentamento não foi afetado pela reutilização das águas brancas bruta, ultrafiltrada e ultrafiltrada com baixa dureza em relação à utilização de água fresca. Dessa forma, uma curva de regressão linear comum foi adotada para todos os tratamentos.

O índice de arrebentamento é influenciado, principalmente, pelo número de ligações interfibras e pela força dessas ligações. Portanto, era esperado encontrar uma relação linear entre deste parâmetro em função do IT, pois o número de ligações interfibras é diretamente proporcional ao valor do IT. Quanto maior o IT, maior será, portanto, o IA.

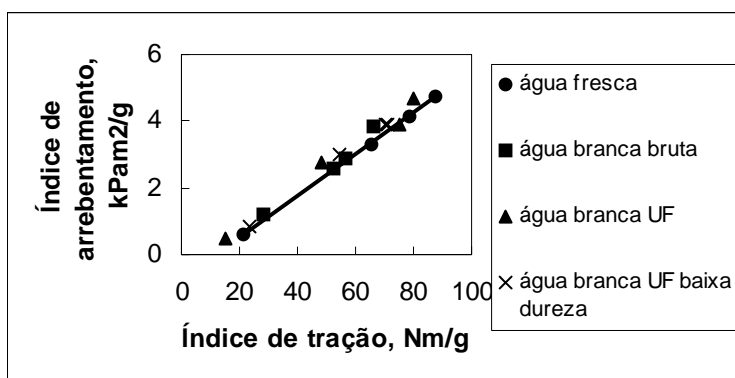


Figura 21 – Índice de arrebentamento em função do índice de tração

4.5.3. Índice de rasgo

A resistência ao rasgo mede o trabalho realizado ao se rasgar um conjunto de folhas, após a realização de um corte inicial de comprimento especificado.

O índice de rasgo (IR) é influenciado, principalmente, pela resistência intrínseca, comprimento e espessura da parede das fibras e pelas ligações interfibras. A Figura 22

apresenta o comportamento do índice de rasgo em função do índice de tração, nas amostras testadas.

Pode-se observar que o índice de rasgo foi afetado com a recirculação da água branca no branqueamento. O comportamento do IR foi estatisticamente diferente para a água branca em relação à água fresca, em função do índice de tração. Em ambos os casos, o comportamento apresentado foi polinomial. O índice de rasgo da água fresca apresentou valores maiores que aqueles descritos para as águas brancas bruta, ultrafiltrada e ultrafiltrada com baixa dureza, em função do índice de tração, à medida que o nível de refino aumenta.

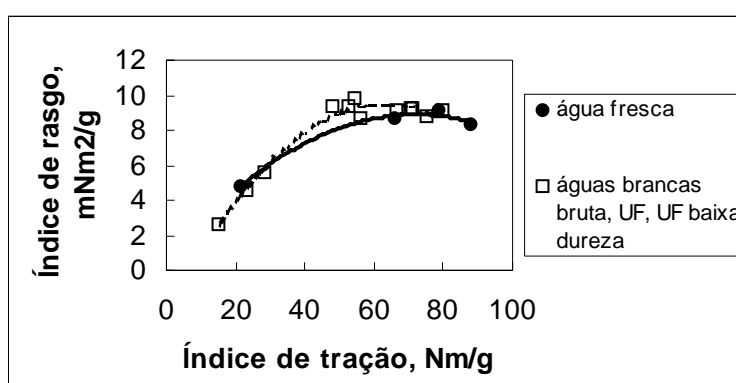


Figura 22 – Índice de rasgo em função do índice de tração

4.5.4. Energia de deformação

A energia de deformação (TEA) consiste na capacidade do material em absorver energia, quando submetido a esforços de tração. É a medida do trabalho realizado, quando o papel é submetido a esforços crescentes de tração até atingir a ruptura.

Na Figura 23, observa-se que à medida que maiores esforços de tração são aplicados sobre o papel, a energia de deformação aumenta. Estatisticamente, esse comportamento é representado através de uma regressão linear comum a todas as amostras de água testadas.

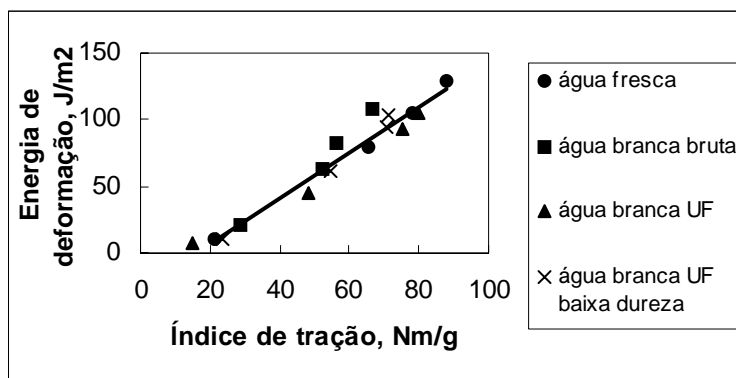
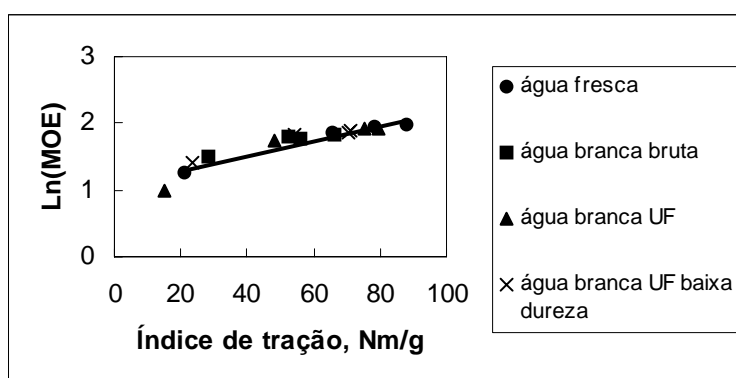


Figura 23 – Energia de deformação em função do índice de tração

4.5.5. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade (MOE) mede a capacidade de o material alongar-se de forma elástica quando submetido a esforços de tração. O módulo de elasticidade é influenciado, principalmente, pelas ligações interfibrilares do papel.

Na Figura 24, observa-se que a medida de módulo de elasticidade não foi afetada pela reutilização da água branca nas formas bruta, ultrafiltrada e ultrafiltrada com baixa dureza. Estatisticamente, o comportamento do MOE foi comum a todas as amostras testadas, apresentando uma relação matemática exponencial deste parâmetro em função do índice de tração. À medida que o nível de refino aumenta, o MOE medido para as amostras cresce exponencialmente.



4.5.6. Alvura, opacidade e brancura

A alvura (A) mede o valor de reflectância difusa a um comprimento de onda efetivo de 457nm, sendo um atributo importante para a indústria papelreira. A medição de alvura avalia a eficiência com que o branqueamento remove a coloração amarela da polpa.

A opacidade (OPC) é a propriedade relacionada com a quantidade de luz transmitida através do papel. Assim um papel perfeitamente opaco é aquele que não permite a passagem de luz visível. A determinação de opacidade tem por objetivo avaliar até que ponto um papel permite o reconhecimento, através de uma folha, do que está escrito ou impresso na frente da folha subjacente ou no verso da própria folha.

A brancura (B) é um termo usual utilizado na indústria papelreira para definir a medida do fator de reflectância de uma amostra em relação à luz azul de características geométricas e espectrais específicas.

Para as três propriedades ópticas, não foram observadas variações estatisticamente significativas na determinação destes parâmetros em todas as amostras de água testadas. As três características ópticas avaliadas caem com a elevação do índice de tração, pois o refino eleva a resistência da rede fibrosa que forma a folha, diminuindo os espaços vazios entre fibras e o coeficiente de dispersão de luz. O coeficiente de dispersão de luz é, então, diretamente proporcional à leitura de alvura, opacidade e brancura.

A Figura 25 apresenta uma queda linear da alvura, comum a todas as amostras da água, em função do aumento no índice de tração. Desse modo, conclui-se que a reutilização da água branca na polpa branqueada para refino não afetou significativamente a alvura final do produto final.

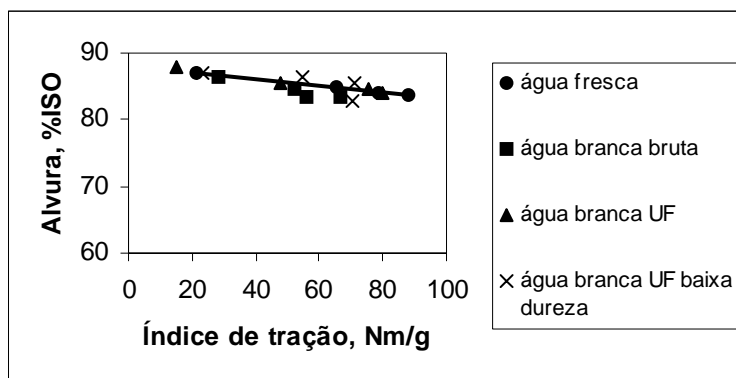


Figura 25 – Alvura em função do índice de tração

A Figura 26 apresenta uma queda quase linear da opacidade comum a todas as amostras avaliadas em função do índice de tração. Pode-se observar que à medida que o índice de tração aumenta, tem-se um decréscimo no valor de opacidade final para todas as amostras. Além disso, a reutilização da água branca não altera significativamente a medida final de opacidade nas amostras analisadas.

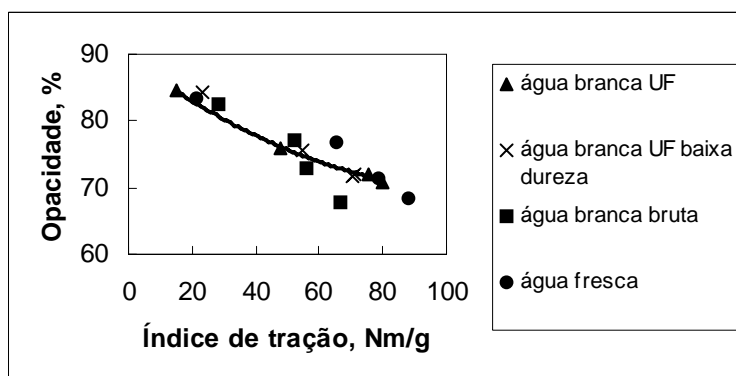


Figura 26 – Opacidade em função do índice de tração

A Figura 27 apresenta uma relação linear entre brancura e IT estatisticamente igual para todas as amostras analisadas. O comportamento descrito mostra que à medida que o índice de tração evolui no produto final, a medida de brancura diminui linearmente. Observa-se, também, que a reutilização da água branca não afetou significativamente a medida de brancura no papel.

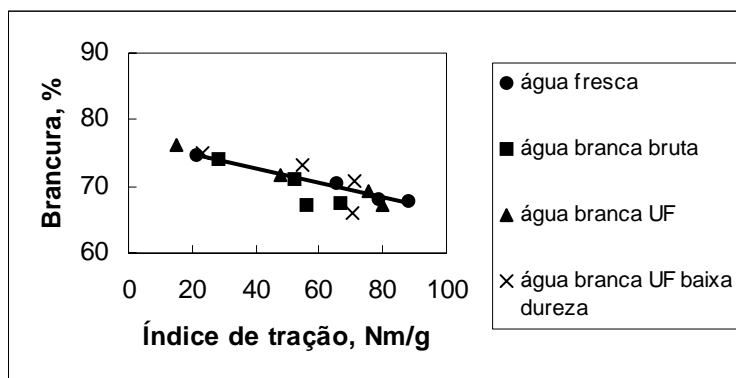


Figura 27 – Brancura em função do índice de tração

5. CONCLUSÕES

Pelo presente trabalho, conclui-se que o tratamento de ultrafiltração é tecnicamente viável para as diversas amostras de água branca testadas. Todas as águas brancas apresentaram potencial de entupimento das membranas pouco rigoroso durante os testes. O tratamento setorial de ultrafiltração apresentou-se parcialmente eficiente no tratamento das diversas amostras de água branca, destacando-se elevadas remoções de sólidos suspensos e turbidez.

A combinação das tecnologias de precipitação química e ultrafiltração possibilitou a reutilização da água branca tratada do tanque-pulmão no setor de branqueamento, sem riscos teóricos para a formação de depósitos de carbonato de cálcio. Tal combinação apresenta-se como inovadora para a remoção de cálcio em efluentes nas indústrias de celulose e papel, com grandes perspectivas de aplicação.

As propriedades físico-mecânicas e ópticas avaliadas na polpa branqueada em laboratório não foram afetadas significativamente com a reutilização dos diferentes tipos de água branca testados.

Estudos de reutilização dos concentrados no processo e testes em escalas piloto ou industrial para o tratamento setorial e reciclagem da água branca do tanque-pulmão são sugestões para futuros trabalhos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AWWA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 18th Edition, American Water Works Association, Washington D. C., 1998.
- 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.
- CHANDRA, S. Effluent Minimization – a little water goes a long way. **Tappi Journal**, v.80, n.12, p.37-42, 1997.
- DEARBORN, B. **Tratamentos de águas industriais**, 1998. (Disponível em <http://www.engquim.ufpr.br/~gea/Dissertacao/Socrates/Capitulo2-Fofano.pdf>)
- DEVENYNS, J., DESPREZ, F., TROUGHTON, N. *et al.* Metals control in TFC bleaching – implications for Kraft bleaching sequence design. In: TAPPI PULPING CONFERENCE. **Proceedings...** v.1,1994.

- ELEFSINIOTIS, P.; HALL, E. R.; JOHNSON, R. M. Contaminant removal from recirculated whitewater by ultrafiltration and/or biological treatment. In: TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1995. **Proceedings...** v.2, 1995, p.861 – 867.
- GUTMAN, R. G.; em “Membrane Filtration: The technology of Pressure Driven Crossflow Processes”, Adam Hilger, Bristol, 1987.
- HAM, D. V.; WATSON, J.; MARTIN, G.; CUTLER, D.; FAUBERT, K. Ultrafiltration, an emerging technology for the treatment of White water effluent from a nonintegrated fine paper mill. TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999. **Proceedings...** 1999, p.1205 – 1221.
- HOUDLETTE, G. R. Controlling inorganic scale deposits increases bleach plant productivity. **Pulp & Paper**, p.154-157, Junho, 1985.
- JEEMA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. M. Non-process elements in the Kraft recovery cycle, Part II: control and removal options. **Pulp & Paper Canada**, v.101, n.2, p.41-46, 2000.
- JOKINEN, J.; LUQUE, S.; KAIPIA, L.; NYSTRÖM, M. Ultra- and nanofiltration of paper machine circulation waters. 4TH IAWQ SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS, 1993, Finland. **Proceedings...** Finland, 1993.
- JOKINEN, J.; NYSTRÖM, M. UF and NF internal purification methods for the make-up waters of a neutral MFC paper machine. EUROMEMBRANE’ 95, 1995. **Proceedings...** v.1, p.521 – 524, 1995a.
- JOKINEN, J.; NYSTRÖM, M. Ultrafiltration and nanofiltration save energy and improve water quality in a paper mill. AICHE ANNUAL MEETING, 1995. **Proceedings...** 1995b.
- JOKINEN, J.; SÖDERBERG, P.; NYSTRÖM, M. UF and NF pilot studies on internal purification of paper mill make-up waters. TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1995. **Proceedings...** 1995, p.847 – 859.

- JOKINEN, J.; UUSLUOTO, T.; NYSTRÖM, M. Removal of disturbing substances by ultrafiltration of make-up waters in the pulp and paper industry. **Paperi Ja Puu – Paper and Timber**, v.76, n.4, p.256 – 261, 1994.
- JONSSON, A-S.; WIMMERSTEDT, R. The application of membrane technology in the pulp and paper industry. **Desalination**, n.53, p.181, 1985.
- LINDBERG, H., ENGDAHL, H., PUUMALINEN, R., Strategies for metal removal control in closed cycle mills, INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1994, **Proceedings...**, p.293-302, 1994.
- MacLEOD, M. Mill achieves maximum reuse of water with reverse osmosis. **Pulp and Paper**, 1974.
- MORGAN, F. L.; MAY, O. W. Scale control in white-water systems. **Tappi Journal**, v.53, n.11, p.2096-2098, 1970.
- MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology**, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 1991.
- NALCO, **Manual Interno**, Scale, section 3.4.1.
- NELSON, J. R.; ABRAMS, E. A systems approach to control of kraft mill deposits. **Tappi Journal**, v.60, n. 10, 1977.
- NELSON, W. R., WALRAVEN, G. O., MORRIS, D. C. Process water reuse and upset control modification at an integrated NSSC Mill. **Tappi Journal**, v.56, n.54, 1973.
- OLM, L. Pitch problems and their control in kraft mills using hardwoods from temperate and tropical zones: a literature survey. **Appita**, v.37, n.6, p.479-483, 1984.
- OLSEN, O. Membrane technology in the pulp and paper industry **Desalination**, n.35, p.293-302, 1980.
- RAMAMURTHY, P.; PALEOLOGOU, M.; AZARNIOUCH, M. K.; CLOUTIER, J-N.; BERRY, R. M.; DORICA, J. Membrane technologies for pulp and paper

- industry TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1993. **Proceedings...** 1993, p.397 – 401.
- REEVE, D. W. The effluent-free bleached Kraft pulp Mill – Part XIII: The second fifteen years of development. **Pulp and Paper Canada**, v.85, n.2, p.24-27, 1984.
- REEVE, D. W. The next generation of environmental driving forces and responses for the pulp and paper industry. 7TH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...** 2001, p.269-275.
- Relatório Interno da CSCP** - Incrustações de Oxalato de Cálcio no Branqueamento, outubro, 1996.
- RICKETTS, J. D. Considerations for the closed-cycle mill. **Tappi Journal**, v.77, n.11, p.43-49, 1994.
- RYING, S. Deposit considerations (non-microbiological) in the pulp and paper industry. **Appita**, v.35, n.2, p.149-153, 1981.
- SALOVIUS, L.; SODERMAN, J.; TEPPIER, M.; JANTUNEN, E. THE ZERO EFFLUENT PAPER MILL. THE 18TH INTERNATIONAL MECHANICAL PULPING CONFERENCE, 1993. **Proceedings...** Oslo, Norway, 1993.
- SIERKA, R. A.; AVENELL, J. A.; FOLSTER, H. G. The treatment of whitewaters by adsorption and membrane techniques. TAPPI ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1994. **Proceedings...** v.1, p.249, 1994.
- SILVA, C. M. Fechamento de circuitos na indústria de celulose e papel. **O Papel**, p.35 – 37, Julho, 1997.
- SILVA, C. M. **Flux Prediction in High-Shear Microfiltration**, Ph.D. Thesis, Toronto, Canada, 1999.
- SILVA, C. M. O controle preventivo da poluição: efluentes industriais. **Ação Ambiental**, p.19-21, 2001.

- SILVA, C. M.; REEVE, D. W.; HUSAIN, H.; BEHMANN, H. Water reuse in the pulp and paper industry: evaluation of four microfiltration applications. **Pulp and Paper Canada**, v.100, n.5, p.146-151, 1999.
- SITHOLÉ, B. Scale deposit problems in pulp and paper mills. 7TH BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 2001, Belo Horizonte. **Proceedings...**, p.249-256, 2001.
- TAPPI test methods 1998-1999. Atlanta: TAPPI, 1998. n.p.
- TEPPLER, M.; PAATERO, J.; BERGDAHL, J.; DAMEN, H. PM and BM whitewater treatment with membrane technology. **Relatório Raising Flootek**, 1999.
- VOGEL, A., **Análise Química Qualitativa**, LTC, 2002.
- WILEY, A. J.; AMMERLAAN, A.; DUBEY, G. A. Applications of reverse osmosis to processing of spent liquors from the pulp and paper industry. **Tappi Journal**, v.50, p.455, 1967.
- WILEY, A. J.; DUBEY, G. A.; BANSAL, I. Reverse osmosis concentration of dilute pulp and paper effluents. Water Pollution Control Research Series 12040 EEL 02/72, U. S. Environmental Protection Agency, 1972.
- WÖRSTER, H. E.; COSTA, M. M. Fechamento de Circuito da Água branca em Indústrias de Papéis. SEMINÁRIO SOBRE FECHAMENTO DE CIRCUITO, 1997, Vitória. **Proceedings...** p.1-15, 1997.
- ZYDNEY, A. L.; COLTON, C. K. **Chemical Engineering Communications**, v.47, n°.1, 1996.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Quadro 1A – Resultado das propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel

Polpa	Revol., rpm	E, Wh	°SR	IT, N.m/g	IA, kPa.m ² /g	IR, mN.m ² /g	MOE, MNm/kg	TEA, J/m ²	Along., %	RPA, s/100cm ³	L, s/50cm ³	M, s/100cm ³	A, %ISO	OPC, %	B, %
Água fresca	0	0	20	21,34	0,62	4,79	3,54	10,62	1,17	7,10	7,45	227,6	87,00	83,50	74,7
	1000	12	28	65,71	3,27	8,68	6,40	79,31	2,76	11,20	14,05	51,70	85,00	76,90	70,40
	2000	25	42	78,34	4,13	9,10	7,00	104,66	3,13	43,82	19,27	50,52	83,90	71,40	68,00
	2500	31	52	87,75	4,77	8,36	7,20	129,09	3,48	104,40	19,14	40,49	83,60	68,50	67,70
Água branca bruta	0	0	16	28,52	1,23	5,58	4,48	21,18	1,35	3,64	9,55	155,75	86,47	82,50	74,00
	1000	12	28	52,40	2,56	9,32	6,09	63,59	2,09	19,39	13,45	93,20	84,70	77,10	71,10
	2000	25	32	56,23	2,89	8,70	5,94	82,22	2,52	40,74	17,70	59,84	83,40	72,90	67,20
	2500	31	53	66,43	3,87	9,09	6,29	108,43	2,92	100,93	20,83	80,7	83,50	67,90	67,50
Água branca ultrafiltrada	0	0	16	14,97	0,45	2,66	2,66	14,97	0,99	7,10	4,25	230,90	87,90	87,90	76,20
	1000	13	28	48,01	2,77	9,42	5,71	48,01	2,08	8,81	12,24	41,82	85,60	85,90	71,80
	2000	24	40	75,29	3,89	8,82	6,72	75,29	2,88	35,02	17,18	33,14	84,50	84,50	69,30
	2500	31	50	79,66	4,66	9,19	6,84	79,66	2,96	80,57	17,72	45,18	84,10	84,10	67,30
Água branca ultrafiltrada baixa dureza	0	0	16	23,31	0,83	4,58	4,12	11,03	1,08	1,25	6,79	101,19	87,00	84,50	75,10
	1000	12	30	54,51	3,00	9,80	6,19	61,24	2,41	7,88	12,30	64,18	86,50	76,00	73,10
	1500	19	36	71,35	3,90	9,31	6,54	103,18	3,14	21,16	14,77	51,88	85,40	72,10	70,74
	2000	25	47	70,67	3,89	9,31	6,43	94,67	2,89	42,62	16,50	52,44	82,90	70,90	66,10

E = energia de refino, °SR = grau Schopper Riegler, IT = índice de tração, IA = índice de arrebentamento, IR = índice de rasgo, MOE = módulo de elasticidade, TEA = energia de deformação, Along. = alongamento, RPA = resistência à passagem de ar, L = lisura, M = maciez, A = alvura, OPC = opacidade, B = brancura

APÊNDICE B

Quadro 2A – Análise de regressão para as propriedades físico-mecânicas e ópticas do papel conforme o teste de identidade de modelos de regressão

Relação	Regressão	R ²
Ln(IT) x E	$\text{Ln(IT)} = 1,636 + 0,42(\text{E})$	0,9957
Ln(IA) x E	$\text{Ln(IA)} = -0,124 + 2,008(\text{E})$	0,8790
Ln(TEA) x E	$\text{Ln(TEA)} = 1,342 + 0,735(\text{E})$	0,9870
IR x E	$\text{IR} = 1,101 + 2,434(\text{E}) - 1,55(\text{E})^2$	0,9876
Ln(MOE) x E	$\text{Ln(MOE)} = 1,601 + 0,455(\text{E})$	0,9914
TEA x IT	$\text{TEA} = -0,8 + 2,725(\text{IT})$	0,9931
IA x IT	$\text{IA} = -0,39 + 2,35(\text{IT})$	0,9963
Ln(MOE) x IT	$\text{Ln(MOE)} = 1,262 + 0,768(\text{IT})$	0,9968
IR x E (água fresca)	$\text{IR} = 2,21(\text{IT}) - 1,2(\text{IT})^2$	0,9987
IR x E (água branca bruta, ultrafiltrada e ultrafiltrada com baixa dureza)	$\text{IR} = -0,78 + 5,3(\text{IT}) - 2,88(\text{IT})^2$	0,9967
A x E	$\text{A} = 2,082 - 0,09(\text{IT})$	0,9999
B x E	$\text{B} = 2,216 - 0,23(\text{IT})$	0,9994
OPC x E	$\text{OPC} = 2,252 - 0,061(\text{IT}) - 0,233(\text{IT})^2$	0,9998