

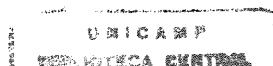
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

DESCARBONATAÇÃO DA ÁGUA BRANCA
VISANDO O REUSO EM FÁBRICAS
INTEGRADAS DE CELULOSE E PAPEL
ALCALINO

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE
Flávio Gomes da Silva

Campinas - SP

Agosto de 2000



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

DESCARBONATAÇÃO DA ÁGUA BRANCA
VISANDO O REUSO EM FÁBRICAS
INTEGRADAS DE CELULOSE E PAPEL
ALCALINO

Flávio Gomes da Silva

Orientador: Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Área de Concentração Recursos Hídricos e Saneamento.

Campinas - SP
Agosto de 2000

Atesto que esta é a versão definitiva da dissertação.	
Prof. Dr.	16/08/01
Matrícula:	24806-B

200116262

UNIDADE	FBC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	Si 38 d
V.	Ex.
TOMBO BC	45747
PROC.	16-392101
C	☐
D	☒
PREC.	R\$ 11,00
DATA	04/08/07
N.º CPD	

CM00158394-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38d

Silva, Flávio Gomes da

Descarbonatação da água branca visando o reuso em fábricas integradas de celulose e papel alcalino / Flávio Gomes da Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Carlos Gomes da Nave Mendes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

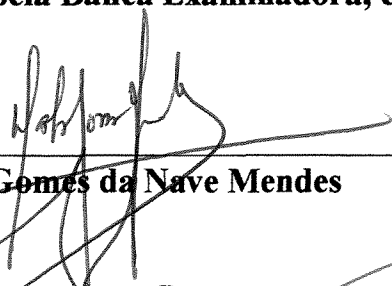
1. Água - Reutilização. 2. Colagem de papel. 3. Papel - Confecção. I. Mendes, Carlos Gomes da Nave. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

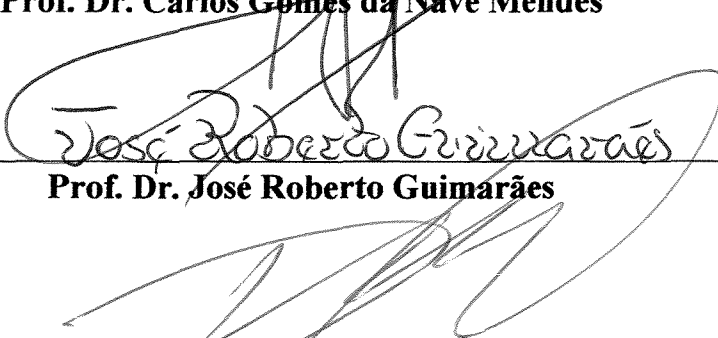
**DESCARBONATAÇÃO DA ÁGUA BRANCA
VISANDO O REUSO EM FÁBRICAS
INTEGRADAS DE CELULOSE E PAPEL
ALCALINO**

Flávio Gomes da Silva

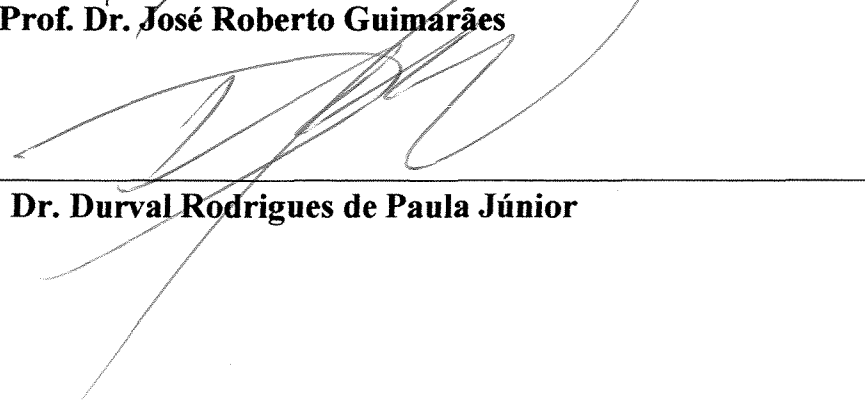
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes



Prof. Dr. José Roberto Guimarães



Prof. Dr. Durval Rodrigues de Paula Júnior

Campinas 30 de Agosto de 2000

DEDICATÓRIA

A Deus, por toda a sorte de bênçãos a mim proporcionada.

À Suzi, minha esposa e amiga, pelo apoio e compreensão nos momentos de minha ausência.

A Francides e Yara, meus pais, pela minha formação profissional, ética e moral.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes, pela valiosa orientação na elaboração deste trabalho.

Ao Engenheiro Altair Marcos Pereira e ao Biólogo Jonas Vitti, pelo imprescindível apoio à realização da parte experimental deste trabalho.

Ao Analista Antônio Reami pelas análises de laboratório conduzidas.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	Ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 - Histórico da fabricação do papel	4
3.2 - Fabricação de papel: operações da parte úmida	10
3.3 - Fabricação de papel: operações da parte seca	15
3.4 - Fabricação de papel: colagem	16
3.4.1 - Colagem ácida	17
3.4.2 - Colagem pseudo-neutra	18
3.4.3 - Colagem neutra	20
3.4.4 - Colagem alcalina	22
3.5 - Diferenças entre os processos ácido e alcalino	24
3.6 - Aspectos da produção de carbonato de cálcio precipitado	27
3.7 - Aspectos químicos do carbonato de cálcio	28
3.8 - A conversão ao sistema alcalino	32
3.8.1 - Pré-conversão	33

3.8.2 – Conversão	33
3.8.3 - Pós-conversão	34
3.9 - Condições de processo em colagem alcalina	35
3.10 - O sistema de água branca	36
3.11 - O fechamento do circuito de água branca	38
3.12 - Alternativas de tratamento da água branca alcalina	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. A conversão na RIPASA S.A. Celulose e Papel	44
4.2 - Caracterização das Águas Brancas	46
4.3 - Ensaio em Reator de Filtração de Fluxo Contínuo	47
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 - Caracterização das Águas Brancas	52
5.1.1 – pH	52
5.1.2 – Sólidos	56
5.1.3 – Surfactante	59
5.1.4 – Sílica	61
5.1.5 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)	64
5.1.6 – Condutividade	66
5.1.7 - Carbonato de Cálcio	68
5.1.8 – Alumínio	73
5.1.9 – Principais conclusões acerca da caracterização das águas brancas	74
5.2 - Ensaio em Reator de Filtração de Fluxo Contínuo	76
5.3 - Propostas para o Fechamento do Circuito de Água Branca em Colagem Alcalina	77
5.4 - Cálculos de Acúmulos no Processo de Fechamento do Circuito de Água Branca	91
6 – CONCLUSÕES	97
7 – RECOMENDAÇÕES	99
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

FIG. 3.1 – Caixa de entrada da máquina de papel	11
FIG. 3.2 – Mesa plana de uma máquina de papel	12
FIG. 3.3 – Carbonato de cálcio natural	25
FIG. 3.4 – Carbonato de cálcio precipitado tipo escalinoédrico	26
FIG. 3.5 – Carbonato de cálcio precipitado tipo romboédrico	26
FIG. 3.6 – Intervalos de pH e diversas formas de alcalinidade ou acidez e seu efeito sobre os carbonatos alcalinoterrosos	30
FIG. 3.7 - Equilíbrios do CaCO_3 , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- em água a 25°C	31
FIG. 3.8 - Solubilidade do CaCO_3 em função do pH	32
FIG. 4.1 - Adensador de lodos com uso de mantas sintéticas	48
FIG. 4.2 - Fotografia do adensador de lodos	48
FIG. 4.3 – Fotografia da carcaça do adensador de lodos (direita) e seu elemento filtrante	49
FIG. 4.4 - Fotografia das mantas empregadas no ensaio	50
FIG. 4.5 - Montagem do equipamento de teste	51
FIG. 4.6 - Fotografia da instalação	51
FIG. 5.1 - Valores de pH para máquina de papel (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina).....	55
FIG. 5.2 – Sólidos determinados na água branca da máquina de papel 1 (colagem ácida) .	57
FIG. 5.3 - Sólidos determinados na água branca da máquina de papel 2 (colagem alcalina).....	58
FIG. 5.4 – Concentração de surfactantes nas águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)	60
FIG. 5.5 – Concentração de sílica nas águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)	62

FIG. 5.6 - DQO das águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)	65
FIG. 5.7 - Condutividade das águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)	67
FIG. 5.8 - Dureza da água branca da máquina de papel 1 (colagem ácida)	70
FIG. 5.9 - Dureza da água branca da máquina de papel 2 (colagem alcalina)	72
FIG. 5.10 - Concentração de alumínio nas águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)	73
FIG. 5.11 – Fluxograma de água – MPI	78
FIG. 5.12 - Fluxograma de água – MPPII	79
FIG. 5.13 - Ponto de ebulição da água e vácuo médio de um anel de selagem de bomba em diferentes temperaturas	85
FIG. 5.14 - Sistema de água de selagem de bombas de vácuo em cascata	86
FIG.5.15 – Fluxograma proposto de água – MPI	89
FIG.5.16 – Fluxograma proposto de água – MPPII	90
FIG. 5.17 - Esquema simplificado para o fluxo de água em uma máquina de papel	91
FIG. 5.18 – Fator de Enriquecimento em função da porcentagem de água retornada à caixa de entrada	94

LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1 – Finalidades dos principais aditivos empregados na fabricação do papel	9
TAB. 3.2 - Principais diferenças entre os sistemas de colagem ácida e alcalina	27
TAB. 3.3 - Classificação, quanto ao reuso, dos circuitos de água branca em máquinas de papel	37
TAB. 3.4 - Qualidade da água para águas de selagem segundo fabricantes de bombas	40
TAB. 3.5 - Análise de um sistema de chuveiros de feltro representativo	41
TAB. 3.6 - Vantagens e desvantagens comparativas de vários sistema de clarificação	43
TAB. 4.1 - Características químico-físicas e óticas do carbonato de cálcio utilizado na colagem alcalina na RIPASA I	45
TAB. 4.2 - Valores médios das receitas de fabricação de papel da RIPASA I	46
TAB. 4.3 - Parâmetros de caracterização das águas brancas e respectivas metodologias ..	47
TAB. 4.4 - Dimensões do adensador de lodos	49
TAB. 4.5 - Características físicas das mantas utilizadas no adensador de lodos	50
TAB. 5.1 – Valores de pHs das águas brancas das respectivas máquinas de papel; 1, colagem ácida; 2, colagem alcalina	54
TAB. 5.2 - Quantidades de sólidos determinados na água branca da máquina de papel 1 .	56
TAB. 5.3 - Quantidades de sólidos determinados na água branca da máquina de papel 2 .	57
TAB. 5.4 - Concentração de surfactantes nas águas brancas das máquinas de papel 1 e 2	60
TAB. 5.5 - Concentração de sílica nas águas brancas das máquinas de papel	62
TAB. 5.6 - DQO das águas brancas das máquinas de papel 1 e 2	64
TAB. 5.7 - Condutividade das águas brancas provenientes das máquinas de papel 1 e 2 ...	66
TAB. 5.8 - Concentrações de íons cálcio e magnésio e dureza, com a amostra tal qual (tq) e a amostra acidificada da máquina de papel 1	69

TAB. 5.9 - Concentrações de íons cálcio e magnésio e dureza, com a amostra tal qual (tq) e a amostra acidificada da máquina de papel 2	71
TAB. 5.10 - Concentração de alumínio para as águas brancas das máquinas de papel 1 e 2	73
TAB. 5.11- Concentração da carbonato de cálcio e de sólidos suspensos totais da água branca filtrada em função da manta de filtração empregada	77
TAB. 5.12 – Consumo de água das bombas de vácuo para desaguamento da folha	80
TAB. 5.13 - Vazão de água dos sistemas de chuveiros das máquinas de papel	81
TAB. 5.14 - Comparação entre parâmetros determinados das águas brancas das máquinas de papel e parâmetro de qualidade de água para selagem segundo fabricantes de bombas	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AKD - Dímero de alquil ceteno

ASA - Dímero de alquenil succínico

P.A.C. - Policloreto de alumínio

RESUMO

Através do presente trabalho procura-se caracterizar as águas brancas geradas pelas máquinas de papel alcalino da indústria RIPASA, instalada em Limeira – SP, e fornecer alternativa para a remoção do carbonato de cálcio nelas presente, bem como propõem-se as etapas necessárias para o fechamento do circuito de água branca, no intuito de proporcionar a reutilização interna no circuito das próprias máquinas ou na fábrica de celulose.

A partir da caracterização das águas brancas supracitadas, definiram-se os parâmetros de composição da água branca sintética, empregada na determinação da eficiência de remoção de carbonato de cálcio de mantas sintéticas instaladas em um adensador de lodos construído especificamente para este trabalho.

Um novo circuito de água branca, mais fechado, é proposto e é apresentado um cálculo teórico do acúmulo de carbonato cálcio neste novo circuito.

Palavras chave: reuso de água, colagem alcalina, fabricação de papel.

ABSTRACT

This paper shows the characteristics of the white waters from the alkaline paper machines at RIPASA S.A., a pulp and paper mill located at Limeira - SP - Brazil. Alternative for calcium carbonate removing and steps to closing the white water circuit in the paper machines are suggested.

Through the white water characterisation, the parameters for the synthetic white water were defined. This synthetic white water was used for the evaluation of the calcium carbonate removing efficiency by synthetic fabrics, installed in clarifier specially built for this research.

A new white water circuit, more closed, is proposed and the theoretical estimation for the calcium carbonate build up in such closed circuit is presented.

Key words: water reuse, alkaline sizing, papermaking.

1. INTRODUÇÃO

A fabricação de celulose e papel constitui-se em processo industrial de grande impacto ao meio ambiente sob vários aspectos, entre eles, como grande consumidor de água e gerador de efluentes líquidos. Como tendência mundial, a globalização da economia, aliada ao conceito de desenvolvimento sustentável, impõe às indústrias, a necessidade de adequação à rigorosos padrões de qualidade e desempenho ambiental, pela certificação ISO 14.000.

No Brasil, conforme a Secretaria dos Recursos Hídricos, Saneamento e Obras, a partir da lei nº 7.663, de 30 de dezembro de 1991, foram estabelecidas normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos, bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, instituindo a cobrança pelo uso das águas de mananciais de superfície e subterrâneos, bem como pelo volume e qualidade de efluentes líquidos gerados, elementos que terão grande influência sobre os custos finais do produto industrializado e pela competitividade da empresa no mercado mundial.

Especificamente, no ramo papeleiro, as recentes imposições do mercado internacional sobre a qualidade e durabilidade do papel, direcionaram os processos produtivos no caminho inverso ao de redução de consumo de água e de geração de efluentes, tendo em vista a maior dificuldade no reaproveitamento das águas brancas geradas de processos de produção de papel alcalino, substituto do antigo processo de papel ácido, de menor qualidade e durabilidade.

O uso de carbonato de cálcio como carga mineral, substituto do caulim utilizado na fabricação de papel ácido, constitui-se no principal fator de impossibilidade no reaproveitamento

das águas brancas geradas, internamente, no processo de produção de celulose. Tais problemas constataram-se pela deposição e incrustação de carbonato de cálcio nas diversas tubulações e reatores de processos unitários da produção de celulose, implicando na necessidade forçada de aumento de abertura do circuito hídrico, com conseqüente aumento de volumes gerados como águas residuárias da indústria.

É importante salientar que o presente trabalho procura fornecer alternativa para a remoção do carbonato de cálcio presente nas águas brancas geradas pelas máquinas de papel alcalino, no intuito de proporcionar a reutilização interna de tal água no circuito de retorno à fábrica de celulose.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho consistem na caracterização das águas residuárias produzidas pela fabricação de papel (Água Branca), na proposição e avaliação de desempenho obtido em instalação piloto de filtração em mantas sintéticas, e na proposição de alternativas para o fechamento de circuito de água branca, nas próprias máquinas de papel , ou por meio de seu retorno ao processo de fabricação de celulose.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Histórico da fabricação do papel:

A maioria dos historiadores concordam em atribuir a Ts'ai Lum (105 D.C.) a primazia de ter feito papel por meio da polpação de redes de pesca e de trapos, e mais tarde usando fibras de bambu. Este processo consistia em cozimento prolongado das fibras, após o que eram batidas e esmagadas. A pasta obtida pela dispersão das fibras era depurada, ou seja, peneirada para a eliminação de fibras não cozidas, e a folha, formada sobre uma peneira feita de juncos delgados unidos entre si por seda ou crina animal, fixada sobre uma armação de madeira. Conseguia-se formar a folha celulósica sobre este molde, mediante a submersão do mesmo em uma tina contendo a suspensão das fibras ou mediante o despejo de certa quantidade da suspensão sobre o molde ou peneira. Procedia-se a secagem da folha, comprimindo-a sobre uma placa de material poroso ou deixando-a pendurada ao ar. Os papéis remanescentes que chegaram até os nossos dias provam que o papel feito pelos antigos chineses era de alta qualidade, o que permite, até mesmo, compará-los ao papel feito atualmente (HIGUCHI, 1993).

A arte de fabricar papel foi mantida em segredo pelos chineses durante os séculos seguintes, porém, em meados do século VIII (ano 751), os chineses foram conquistados pelos árabes. Dentre os prisioneiros que caíram nas mãos dos árabes estavam fabricantes de papel que, levados a Samarkand, a mais velha cidade da Ásia, transmitiram seus conhecimentos aos árabes.

Mais de mil anos se passaram entre a invenção e a introdução do papel na Espanha pelos mouros. Após desenvolverem o mercado em Samarkand, os árabes monopolizaram a produção de papel durante cinco séculos. Antes da tomada da Espanha pelos mouros, não havia produção de papel na Europa. As primeiras descrições de como fabricar papel são datadas do ano 1025, e enquanto os produtores seguiram a receita original, fizeram um papel de excelente qualidade e resistente ao tempo. Velhos livros ainda encontrados nas bibliotecas da Europa encontram-se em excelentes condições de preservação.

Embora o papel estivesse sendo introduzido na Europa, o pergaminho era o material dominante para o registro de documentos permanentes. Em 1231, o Imperador da Sicília determinou que todos os documentos fossem elaborados em pergaminho, uma vez que “eles deveriam testemunhar para os tempos futuros e não correrem riscos de serem destruídos com o tempo”. Obviamente, a característica “durabilidade” não é novidade. A Magna Carta e a Declaração de Independência dos Estados Unidos da América foram escritos em pergaminhos.

Como anteriormente mencionado, os materiais e procedimentos utilizados para a confecção de papel ofereciam excelente durabilidade. No entanto, com o crescimento da demanda por papel, novos materiais e processos foram introduzidos, causando efeitos adversos para a essa característica.

Em 1151 foi introduzido um moinho de martelo para realizar o trabalho de desfibramento, substituindo o processo original de cozimento. Enquanto que a resistência física era preservada, o papel tornava-se amarelo mais rapidamente, pois alguns constituintes das fibras, não removidos pelo processo de moagem, oxidavam-se na presença de raios ultravioleta, causando o fenômeno de reversão de alvura, ou, simplesmente amarelecimento.

Por volta de 1650, utilizava-se cola animal como principal agente de colagem e descobriu-se que a adição de sulfato de alumínio na solução diluída de cola prevenia sua putrefação e ajudava no processo de formação da folha. O alumínio ajudava também na retenção

de fibras e de aditivos inorgânicos (carbonato de cálcio, caulim de carga, etc.), além de facilitar a drenagem de água no processo de formação da folha de papel.

Já em 1719, o célebre francês Réaumur sugeriu o uso da madeira como fonte principal de fibras vegetais para a produção de papel. Em 1756, Schaffer, um clérigo de Regensburg, sul da Alemanha, publicava suas experiências com papéis feitos com as mais diversas espécies vegetais, como cílios das sementes de certas árvores, material esse utilizado na construção de vespeiros, serragem, madeira, palha, resíduos agrícolas, folhas vegetais, etc. Em 1799, o francês Louis Nicolás Robert inventou uma máquina que possibilitava a formação de uma folha de comprimento ilimitado. Era construída de madeira e possuía uma tela de tecido suspensa por roletes, na qual era lançada uma suspensão de fibras. Por volta de 1880, o papeleiro Koops publicava, também, um relatório histórico sobre a invenção do papel feito de palha e de madeira, de alvura baixa e cuja massa apresentava ainda bastante material não desintegrado. Logo no início do século XIX, Koops patenteava o processo da polpação da palha, da remoção de tinta e da reciclagem de papel velho para produção de papel novo (HIGUCHI, 1993).

Em 1803, a invenção da máquina de papel tipo Fourdrinier provou ser a melhor opção para a produção de grandes quantidades de papel com qualidade mais estável. A “Fourdrinier” demonstrou melhor performance quando trabalhava com fibras mais curtas, reduzindo a resistência e a durabilidade dos papéis.

Em 1807, um método barato, seguro e simples de colagem foi descrito. Este talvez tenha sido o fator de maior aumento na longevidade do papel que se conhece: o sistema de colagem alúmen e cola de breu. O procedimento consiste da adição da cola de breu à massa celulósica com agitação e depois o sulfato de alumínio. O produto da reação da cola com o sal, chamado precipitado de cola, é um floco volumoso cuja composição varia com as condições de precipitação. O precipitado de cola não se distribui uniformemente sobre as superfícies das fibras que compõem a folha de papel, mas é retido em forma de partículas relativamente pequenas, em aglomerados, na estrutura da fibra. As variações nas dimensões das partículas, na sua retenção, e

na distribuição nas superfícies livres da fibra de celulose são responsáveis por diferenças locais na eficiência da colagem.

Por volta de 1850, a indústria elegeu a madeira como a principal fonte de matéria-prima celulósica. Os materiais não-celulósicos quebram-se em componentes ácidos. Surgem e desenvolvem-se os processos soda, sulfito e kraft de polpação, enquanto reduzia-se a quantidade de constituintes não celulósicos no papel, e os processos de cozimento e branqueamento para fibras de madeira tornavam-se mais severos. Isso determinava a queda do grau de polimerização da celulose, influenciando negativamente na preservação do papel.

Em 1870 surgiram os primeiros comentários sobre a perda das propriedades físico-mecânicas dos papéis ácidos com o passar do tempo.

O processo alumínio-breú, ou processo ácido, não poderia ser abandonado somente por causa de previsões alarmistas para os próximos 50 ou 100 anos, pois constituía-se em uma solução barata e simples. Entretanto, o problema deveria ser estudado e alternativas ao processo, como um sistema alcalino, passaram a ser investigados sem perder de vista o argumento econômico.

Em 1901 a empresa S.D. Warren fez um lote experimental de um papel utilizando carbonato de cálcio como aditivo não fibroso. Embora comprovadamente um papel de maior alvura, o desenvolvimento determinante só seria alcançado 50 anos depois quando o dímero de alquil ceteno (cola sintética tipo AKD) foi introduzido em substituição à cola de breú. É importante lembrar que a cola de breú só é eficiente na presença de sulfato de alumínio, e que este perde suas propriedades de coagulação em soluções alcalinas.

Era então criado o processo de colagem alcalina, substituto técnico, porém não econômico, do sistema ácido, uma vez que o custo do carbonato de cálcio era maior do que o do caulim, aditivo inorgânico (carga), tradicionalmente utilizado na colagem ácida.

Durante os anos 1900 - 1950, o problema de degradação do papel tornou-se amplamente conhecido, e os custos de sua preservação e restauro tornavam-se proibitivos.

Um estudo realizado nos Estados Unidos em 1956 mostrou que os papéis produzidos de 1900 a 1909 tinham perdido 96% de sua resistência físico-mecânica, e que papéis produzidos no período de 1940 a 1949 já tinham perdido 64% desta, denunciando que os livros impressos na primeira metade do século 20 não resistiriam até o século seguinte. Notou-se também que a presença de uma carga neutralizadora, como o carbonato de cálcio, contribuía para a preservação do papel e o produto assim conseguido era mais branco, mais opaco, tinha maior resistência físico-mecânica e melhor resposta a impressão (ORMEROD, 1989).

Estes estudos rapidamente foram entendidos por alguns fabricantes de papel como uma fatia de mercado a explorar, o que fez com que destinassem alguma capacidade produtiva à fabricação de papéis alcalinos. As conversões que se seguiram não foram tarefas fáceis, senão que repletas de problemas.

Nos últimos anos, a disponibilidade de matérias-primas aumentou, os custos de operação foram reduzidos, e desenvolveu-se um processo de produção “in situ”, ou seja, na própria fábrica de papel, de carbonato de cálcio, revelando economias significativas tanto para os produtores de papel como para fornecedores e clientes. Nos anos 60, muitos dos produtores europeus introduziram seus papéis alcalinos no mercado. Nos Estados Unidos uma movimentação mais efetiva iniciou-se em 1980.

Atualmente, dois interessantes apelos mercadológicos são utilizados para os papéis alcalinos. O primeiro relacionado ao envelhecimento e o segundo à sua reciclabilidade: fibras alcalinas são mais resistentes aos processos de reciclagem, promovendo uma oportunidade para o uso mais intenso das aparas de papéis alcalinos. A TABELA 3.1 resume as finalidades dos principais aditivos empregados na fabricação do papel.

TABELA 3.1 - Finalidades dos principais aditivos empregados na fabricação do papel

ADITIVO	FINALIDADE
Caulim	Melhora as características de impressão do papel, ao tornar sua superfície mais lisa e mais opaca. Além disso, seu custo é mais baixo do que o da própria fibra de celulose. É empregado na colagem ácida
Carbonato de cálcio	Tem a mesmas finalidades do caulim, porém é utilizado na colagem alcalina.
Amido	Diminui a permeabilidade do papel à água e auxilia a retenção de fibras durante o processo de desaguamento e formação da folha.
Cola de Breu	Diminui a permeabilidade do papel à água. É empregado na colagem ácida.
Dímero de Alquil Ceteno (AKD) e Anidrido de Alquenil Succínico (ASA)	Diminuem a permeabilidade do papel à água. É empregado na colagem alcalina.
Corantes	Incrementam a alvura do papel.
Alvejantes óticos	Transformam a luz ultravioleta em luz azul visível. Incrementam a alvura do papel.
Agentes de retenção	Auxiliam na retenção das fibras no papel durante o processo de desaguamento e formação da folha.
Antiespumantes	Eliminam a formação de espuma no sistema de água branca da máquina de papel.
Biocidas	Impedem o crescimento de microrganismos no sistema de água branca da máquina de papel
Agentes de dispersão	Dispersam resinas e outras impurezas provenientes da polpa celulósica que podem acarretar em manchas no papel.
Auxiliares de drenagem	Auxiliam no desaguamento e formação da folha

3.2. Fabricação de papel: operações da parte úmida

O princípio básico das máquinas de papel é a remoção de água das fibras celulósicas, o que faz com que a folha seja formada. O papel produzido deve atender às exigências com relação a gramatura, umidade e alvura.

As máquinas de papel modernas pouco mudaram, pelo menos no seu desenho básico, em relação às máquinas do século XIX. Entretanto, a todas elas, melhoramentos e acessórios foram acrescentados, o que permitiu aumento de produtividade, de eficiência e redução de custos. Atualmente, existem máquinas com até 10 metros de largura e já se atingiram velocidades de produção da ordem de 300 metros por minuto.

Os componentes básicos das máquinas de papel modernas são: caixa de entrada, mecanismos de formação da folha (mesa plana ou “duo former”), prensas, cilindros de secagem, mecanismos de colagem externa, cilindros de pós secagem, calandra, enroladeira e rebobinadeira.

A caixa de entrada (FIGURA 3.1) está localizada logo após o sistema de alimentação. Sua função é enviar as fibras em suspensão para a seção de formação de folha. A caixa de entrada nada mais é do que um reservatório de massa celulósica, continuamente alimentado, e com uma abertura na sua parte inferior, denominada lábio, por onde sai a celulose, para ser desaguada na mesa plana. Esta, também tem a finalidade de eliminar a turbulência excessiva no circuito, igualar o fluxo do alimentador, e estabilizar a velocidade desse fluxo.

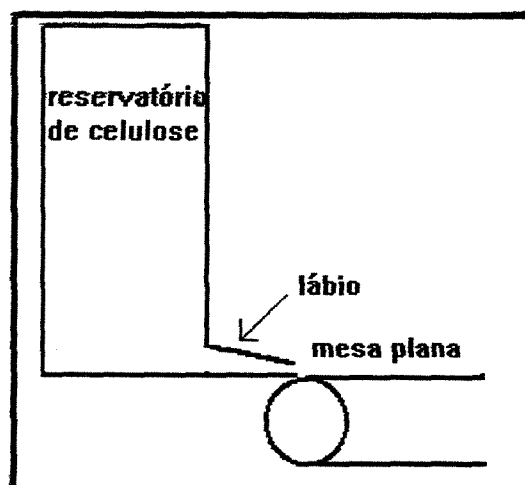


FIGURA 3.1 - Caixa de entrada da máquina de papel

A caixa de entrada é constituída de um tubo cônico de distribuição, com indicador de pressão diferencial, que permite que se façam ajustes de modo a manter a pressão uniforme no interior desse tubo. Há também um difusor na câmara de distribuição da caixa de entrada, que promove turbulência necessária para homogeneizar o fluxo de massa. À saída do equipamento existe um canal de descarga, relacionado ao ângulo de incidência do jato sobre a tela, e também lábios (superior móvel e inferior fixo), que controlam a vazão de massa aplicada sobre a tela. O ajuste dos lábios depende da gramatura do papel que se deseja fabricar e da velocidade da máquina.

A formação da folha é feita pela drenagem da água da suspensão de baixa consistência de fibras celulósicas. O controle desse processo é muito importante para a qualidade da folha de papel que está sendo formada, pois tem influência na orientação das fibras, na distribuição das fibras e da carga, na lisura e na formação da folha.

Os equipamentos responsáveis pelo desaguamento são os rolos de drenagem, os “hidrofoils” e os rolos de sucção. Tais dispositivos são projetados e ajustados de acordo com a velocidade da máquina, tipo de fibra, gramatura e características físicas especificadas para a folha de papel.

Na mesa plana (FIGURA 3.2) a massa é conduzida por uma tela que circula suportada por dois grandes cilindros, o rolo-cabeceira e o rolo de sucção. Entre estes existem a caixa de formação, os “hidrofoils” e as caixas de sucção.

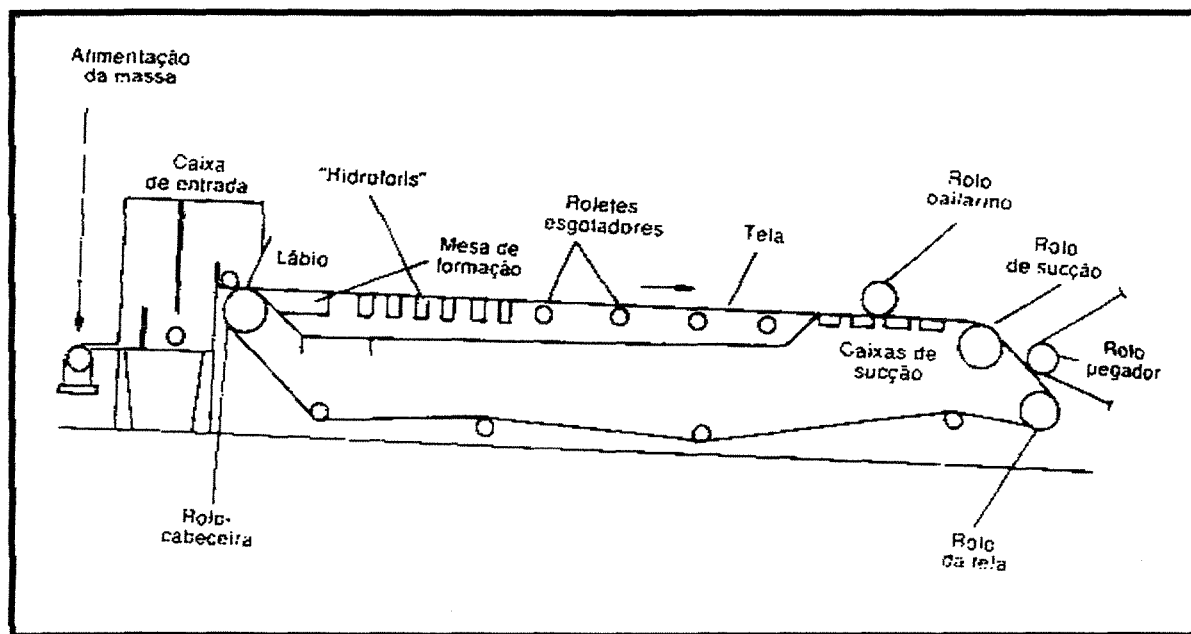


FIGURA 3.2 - Mesa plana de uma máquina de papel

O rolo cabeceira suporta a tela abaixo da caixa de entrada e reduz o enrugamento e a deflexão da tela.

A caixa ou mesa de formação, posicionada entre o rolo-cabeceira e os “hidrofoils”, tem a função de suportar a tela ao receber o jato de massa oriundo da caixa de entrada. Nesse ponto começa o processo de desaguamento.

Os “hidrofoils”, ou simplesmente “foils”, são elementos estáticos de desaguamento constituídos de lâminas de cerâmica levemente inclinadas de forma a efetuar a sucção e drenagem da água. Há também os vácuo-“foils”, com sucção provocada pelas lâminas e por baixo vácuo aplicado.

As caixas de sucção fazem com que a tela e o papel, ao passarem sobre estas, sejam submetidos a vácuo médio e alto, retirando ainda mais água da folha em formação.

Finalmente, o rolo de sucção, último componente de desaguamento da tela, tem sua carcaça cilíndrica perfurada de modo a permitir a aplicação de vácuo em seu interior.

No retorno, a tela é lavada com chuveiros de água que retiram o remanescente de fibras da tela. Abaixo do rolo de sucção localiza-se o “couch-pit”, um tanque de refugo que recebe a folha em caso de quebras.

O “duoformer” é um sistema que permite a formação da folha entre duas superfícies. Dessa forma a máquina pode funcionar em maior velocidade e há melhor controle de uniformidade do processo. Como a drenagem é feita nos dois lados, o comprimento da região de formação se reduz e a folha produzida tem os dois lados com características semelhantes, tanto de superfície como de distribuição interna de carga.

A zona de desaguamento do “duoformer” possui telas com curvaturas que auxiliam o desaguamento da face superior da folha. Desta forma, a drenagem é simétrica e há maior semelhança entre as duas faces do papel.

Entre os rolos de cabeceira e o rolo formador existe uma mesa de tela, duas caixas de sucção úmida, um “foil” com duas lâminas, dois “foils” individuais e dois defletores responsáveis pelo desaguamento da tela superior.

O rolo formador supracitado provoca uma mudança de sentido das telas, que auxilia o desaguamento. A folha passa então para o feltro da seção de prensas. Após o desprendimento da folha formada, as telas são lavadas para remoção de fibras residuais.

É importante ressaltar que a folha formada tem suas laterais cortadas por um jato de água em um tamanho e uniformidade adequados.

Os objetivos primordiais da prensagem são a remoção de água e a consolidação da folha. Esta, antes de entrar na seção de secagem, passa por uma série de feltros, localizados após a unidade formadora da folha.

A operação de prensagem pode ser considerada uma extensão do processo de desaguamento, iniciado na mesa plana (ou no “duoformer”). É muito mais econômico remover água por meios mecânicos do que por evaporação, de maneira que as indústrias de papel estão sempre à procura de formas de aumentar a eficiência da prensagem e reduzir o gasto energético na secagem a vapor.

A prensagem é baseada na compressão mecânica da folha de papel, e do feltro que a suporta, entre um rolo sólido e um rolo de sucção ou ranhurado. A secagem é efetuada pela ação combinada da compressão mecânica e da sucção aplicada através da estrutura ranhurada ou perfurada. A água retirada da folha de papel passa então pela trama do feltro e é aspirada para dentro do rolo pelos seus orifícios.

A folha de papel e o feltro possuem estruturas fibrosas que sofrem compressão no “níp”, isto é, na linha de menor distância entre os rolos, e qualquer mudança da resistência ao escoamento do feltro afeta diretamente o desaguamento. As características do feltro não se preservam constantes durante o seu tempo de uso. Ele sofre compactações seguidas quando passa pela prensa, podendo ser obstruído por materiais finos, resinas ou outros agentes químicos presentes na massa. Para amenizar este problema, após a região de prensagem o feltro é lavado por chuveiros de alta pressão.

3.3. Fabricação de papel: operações da parte seca

O objetivo da secagem é evaporar a umidade residual na folha prensada com uma taxa eficiente e com mínimo uso de vapor.

A seção de secagem é a parte mais cara da máquina de papel, com respeito a custos de instalação e operação. Portanto, qualquer esforço no sentido de aumentar a taxa de evaporação e reduzir o uso de vapor é justificada.

A secagem é essencialmente o processo de remoção da água por evaporação, feito por aplicação de calor. A folha de papel passa pelas superfícies de cilindros aquecidos a vapor, suportada por telas secadoras.

Os rolos são posicionados em duas fileiras superpostas. A disposição e o número de cilindros são determinados pela gramatura da folha, umidade a ser removida, velocidade da máquina e pressão de vapor nas várias seções.

No final da seção de secagem existe um cilindro, conhecido como rolo bailarino, cuja função é amortecer, por meio de seu movimento, as flutuações de tensão, evitando assim a ruptura da folha.

Os cilindros são aquecidos pela injeção de vapor superaquecido em seu interior. Após a troca térmica o condensado formado internamente é retirado por um sifão estacionário. A temperatura superficial do cilindro deve ser controlada para economizar vapor e evitar a secagem excessiva do papel.

A secagem de folhas de papel em rolos aquecidos pode ser dividida em quatro partes. Na primeira, a folha entra em contato com o cilindro secador sem estar envolvida pelo feltro. Neste ponto ocorre apenas aquecimento da folha. Na segunda etapa, a folha permanece entre a

superfície quente do secador e o feltro, onde há um rápido aquecimento e tem início o processo de vaporização. Na terceira parte, a folha é bruscamente liberada das superfícies do feltro e do rolo, o que provoca sua queda de temperatura. No último estágio, há desprendimento de vapor da folha e nova queda de temperatura. O vapor é retirado do sistema através de exaustão adequada.

Esse é o sistema de secagem mais comumente empregado pelas indústrias papeleras. Entretanto, muitos métodos de secagem diferentes estão em uso para aplicações especiais. A secagem por raios infravermelhos, por exemplo, é amplamente usada para o caso em que o contato do cilindro de vapor com o papel pode causar problemas superficiais a este. A secagem dielétrica e por meio de microondas são empregadas em algumas circunstâncias especiais.

3.4. Fabricação de papel: colagem

O termo “colagem” foi originalmente aplicado ao tratamento do papel na massa (parte úmida) ou na superfície (“size press”) com o propósito de torná-lo mais resistente e menos permeável à penetração de água, tintas e outros produtos com base aquosa como leite, café, sucos de frutas, etc. (SOUSA, 1992).

A colagem do papel pode ser interna ou superficial. A colagem interna é um processo onde são adicionados produtos químicos à massa durante sua preparação, para se depositarem sobre as fibras com o propósito de controlar a permeabilidade do papel depois de sua fabricação ou acabamento. Os principais produtos químicos utilizados com este objetivo são: colas à base de breu, silicones, polietilenos, perfluorocarbonetos e colas sintéticas. A colagem superficial envolve a aplicação de suspensões de substâncias formadoras de película, tais como amidos modificados, gomas, alginatos, álcool vinílico, metil celulose e carboximetil celulose, na superfície das folhas de papel já formados ou em fase de acabamento (HIGUCHI, 1993).

A fabricação de papel ácido é definida (WEBB, 1987) como aquela em que o pH de colagem seja feito em valores menores que 6,0, o papel neutro, para valores de pH entre 6,0 e 8,0 e, a fabricação de papel alcalino, para valores de pH maiores que 8,0, tendo como ponto de referência a caixa de entrada da máquina de papel. Essas definições correspondem razoavelmente bem à presente prática papeleira. A colagem convencional à base de breu (sabão ou emulsão) enquadrar-se-ia perfeitamente como fabricação de papel ácido, enquanto, processos como o pseudo-neutro, também à base de breu, (ainda que usando sulfato de alumínio) seriam considerados como processos de fabricação de papel neutro.

De acordo com a definição anterior, a fabricação de papel genuinamente alcalino seria raro, embora algumas fábricas que utilizam AKD (dímero de alquil ceteno - substituto da cola de breu na colagem alcalina) como cola reativa, adicionem alcalinidade extra para elevar o pH acima de 8 na caixa de entrada.

3.4.1. Colagem ácida

É atribuído ao cientista alemão Mauritz Illig a descoberta da repelência à água (colagem) em uma folha de papel, pela associação do breu natural saponificado com alúmen (sulfato de alumínio), descoberta realizada em 1806 e amplamente utilizada em todo o mundo. A característica ácida deve-se ao efeito tamponador do sulfato de alumínio.

A carga mineral utilizada na colagem ácida não pode ser carbonato de cálcio, pois este reage em meio ácido sendo consumido e liberando gás carbônico, que provoca formação de espuma, além do que ocorre a reação do íon Ca^{2+} com a cola de breu dando origem ao sabão de breu, de difícil retenção sobre as fibras e de baixo efeito de colagem. Em função da reatividade do carbonato de cálcio em meio ácido o processo de colagem seria altamente instável.

A dispersão de breu livre não é adequada para a colagem ácida, uma vez que seu mecanismo de colagem é distinto do mecanismo para sabão de breu. Este último, reage com o sulfato de alumínio em solução e não com aquele adsorvido na superfície das fibras, enquanto que, para a dispersão de breu livre, é fundamental a adsorção do alumínio sobre a superfície de fibras onde ocorrerá a interação de ambos (MORENO, 1987).

A adsorção do íon alumínio sobre a fibra cresce rapidamente para valores de pH onde é predominante a espécie do complexo hidrolisado de alumínio $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, ou seja, na faixa de pH entre 4,7 e 5,0, fora, portanto, da faixa ótima para a colagem ácida tradicional à base de sabão de breu (pH abaixo de 6,0).

Resumindo, na faixa de pH da colagem ácida haveria pouco íon alumínio para interagir com a cola à base de breu livre, o que implicaria em uma colagem deficiente.

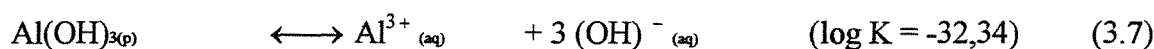
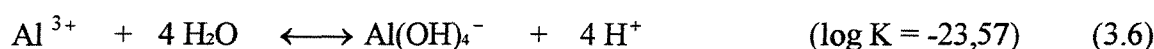
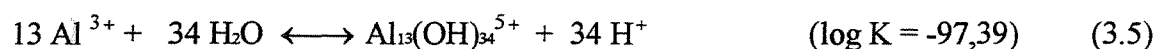
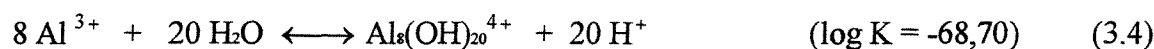
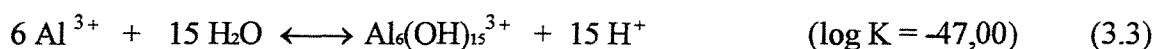
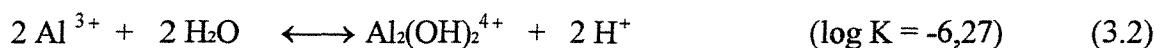
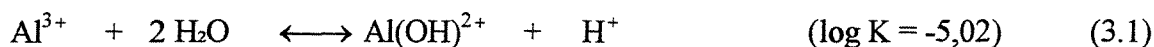
As colas “reativas” AKD e ASA (dímero de alquil ceteno e anidrido de alquênol succínico, respectivamente, substitutos sintéticos da cola de breu na colagem alcalina), por sua vez, são incompatíveis com sistemas ácidos, uma vez que têm seu ponto ótimo de atuação em valores de pH elevado.

3.4.2. Colagem pseudo-neutra

A colagem pseudo-neutra é aquela na faixa de pH intermediária entre a ácida e a neutra, sendo, a exemplo da colagem ácida, incompatível com o carbonato de cálcio.

Na colagem pseudo-neutra, utiliza-se dispersão de breu livre e não cola à base de sabão de breu, pois esta perderia sua eficiência de colagem já que o sulfato de alumínio muda sua característica catiônica à medida em que o pH é elevado, deixando de atuar como precipitador do sabão de breu sobre as fibras.

Abaixo são apresentadas as reações de hidrólise do sulfato de alumínio, que levam à formação de hidroxocomplexos (DI BERNARDO, 1993).



Abaixo são apresentadas as equações que relacionam as concentrações molares das espécies hidrolisadas de alumínio em função do valor de pH (DI BERNARDO, 1993).

- Espécie $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ $\log [\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}] = 4,64 - 2\text{pH}$ (3.8)

- Espécie Al^{3+} $\log [\text{Al}^{3+}] = 9,66 - \text{pH}$ (3.9)

- Espécie $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ $\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 13,05 - \text{pH}$ (3.10)

- Espécie $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ $\log [\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}] = 10,96 - 3\text{pH}$ (3.11)

- Espécie $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ $\log [\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}] = 8,58 - 4\text{pH}$ (3.12)

- Espécie $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ $\log [\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}] = 28,19 - 5\text{pH}$ (3.13)

- Espécie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ $\log [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \text{pH} - 13,91$ (3.14)

A mudança do sistema ácido para o psuedo-neutro com pH relativamente pouco mais elevado justifica-se pelo fato de que elevando-se o pH, obtêm-se maiores resistências físicas do papel e com isso tem-se a possibilidade de aumentar o teor de carga mineral e/ou utilizarem-se fibras mais baratas com conseqüente redução de custos.

3.4.3. Colagem neutra

A conversão da colagem ácida em direção à colagem neutra e alcalina não foi governada por fatores tecnológicos, mas por fatores econômicos.

A taxa de câmbio do dólar americano afeta significativamente os custos de produção de papel em países que importam petróleo e celulose (HERNER, 1990), pois as vendas mundiais dessas mercadorias (commodities) estão baseadas na moeda americana.

Os preços ascendentes do petróleo e o dólar forte nos últimos anos da década de 70 e primeiros anos da de 80 forçaram fábricas no Reino Unido, França, Itália e outros países da Europa a adicionar o máximo de cargas minerais de baixo custo e aumentar o uso de fibras secundárias baratas nos papéis. Também a legislação ambiental emergente, obrigando o uso de recursos recicláveis, forçou as companhias de papel a aumentar o conteúdo de fibra secundária em seus produtos.

Visando tais objetivos, a colagem neutra com dispersão de breu livre foi introduzida na Europa no início da década de 80, pois até então um sistema alternativo de colagem que permitisse o uso de carbonato de cálcio como carga mineral sem que fosse obrigatória a conversão para sistema alcalino, não preenchia os requisitos das fábricas de papel.

Assim, se estas recebiam aparas contendo carbonato, tinham que consumi-las em meio ácido com os inconvenientes já conhecidos ou converter o sistema de colagem para alcalino. Entretanto, uma solução possível seria um meio termo, ou seja, um sistema neutro que pudesse tolerar carbonato de cálcio e permitir uma colagem efetiva sob condições não ácidas.

A colagem neutra consiste de dois principais componentes: a dispersão de breu livre, estável e reativa acima de pH 7,0 e uma fonte de alumínio, o policloreto de alumínio (P.A.C).

A dispersão de breu livre apresenta-se com aspecto leitoso, não sendo uma solução como o sabão de breu, mas composta de partículas discretas muito pequenas, cada partícula contendo milhões de moléculas de breu livre, com diâmetro de apenas um quarto de micron. Com base em observações experimentais explica-se a interação entre as partículas de breu livre e a superfície da fibra, da maneira descrita a seguir.

Adicionando-se agentes catiônicos ao sistema, como por exemplo, amido catiônico, este é atraído para a superfície da fibra e forma uma forte ponte positiva entre as superfícies da cola de breu livre e da celulose (polpa), através de forças eletrostáticas. A colagem nesse ponto ainda não é hidrófoba mas torna-se repelente a água depois da interação com o P.A.C. na etapa subsequente de aquecimento. Desta forma, a cola de breu livre funde-se na seção de secagem da máquina de papel, espalha-se sobre a superfície da fibra e reage então com o P.A.C. adsorvido sobre ela. O composto de alumínio resultante é responsável pela repelência à água.

A carga mineral utilizada com a colagem neutra, poderia, em teoria, ser caulim ou carbonato de cálcio ou ainda a mistura de ambos. A mistura caulim + carbonato é difícil de ser processada por várias razões, dentre elas, destaca-se a dificuldade de, simultaneamente, otimizar a retenção de ambos compostos sobre as fibras de celulose, em função de grandes diferenças em suas propriedades superficiais. Assim, a otimização do processo é obtida com o uso de carbonato de cálcio como única carga mineral na colagem neutra devido a sua elevada alvura e baixa energia superficial, comparativamente com o caulim, o que o torna mais hidrófobo, facilitando as etapas de drenagem e secagem na máquina de papel, com a consequente redução de custos.

O caulim pode também ser usado com sucesso como única carga mineral na fabricação de papel, em meio neutro, embora tenha comportamento distinto do carbonato de cálcio.

Segundo ABEL (1985), a mudança do sistema ácido para o neutro já é bastante difícil sem que haja necessidade de introdução de um novo tipo de cola (reativas AKD - ASA), e de um novo tipo de carga mineral (carbonato de cálcio), por isso é recomendada, como alternativa, a colagem em meio neutro com cola à base de breu e carga mineral convencional.

Uma das vantagens de dar continuidade ao uso de cola à base de breu consiste na familiaridade com esse agente de colagem e no amplo domínio de sua tecnologia de processamento.

A colagem em meio neutro tem sua compatibilidade com o sistema de colagem em meio ácido (HERNER, 1990), ou seja, pode-se passar da colagem ácida com um pH de 4,2 (sem carbonato) para um pH de 7,2 (com adição de carbonato ao sistema), sem necessidade de parada da máquina de papel para limpeza (boil-out), ao contrário de quando se trabalha com colagem alcalina.

O sistema neutro à base de breu é relativamente instável e, dessa forma, a retenção de carga mineral não pode ser maximizada, dificultando a estabilização do valor de pH para um conteúdo acima de 30% de carbonato de cálcio no sistema. Outro fator negativo, consiste na dificuldade de estabilização eletrocinética e seu controle.

3.4.4. Colagem alcalina

Conforme já mencionado, a conversão da colagem ácida em direção à colagem neutro/alcalina foi motivada principalmente por fatores econômicos e não apenas tecnológicos, embora haja uma tendência destes motivarem cada vez mais o processo de conversão. Como exemplo pode-se citar o surgimento de novas tecnologias de impressão por computador, impressão reprográfica sem impacto, multicolor, jato de tinta e impressão à alta velocidade, que estão exigindo papéis de melhor qualidade.

Muitas das características funcionais almejadas pelos papeleiros e convertedores para atender às novas exigências, como opacidade e resistências físicas mais elevadas, redução de

gramatura, maiores índices de alvura e propriedades ópticas, receptividade a sistemas especiais de entintamento ou “tonner”, podem ser alcançadas via colagem alcalina.

Com o uso do processo alcalino podem se produzir papéis com qualidade superior, certamente, excedendo especificações existentes de papéis produzidos pelo processo ácido. Assim, as últimas recomendações e exigências do mercado, direcionam pela busca dessa qualidade superior, suplantando parâmetros e especificações que simplesmente tentem imitar a qualidade dos papéis ácidos, como era recomendado nos primórdios do desenvolvimento dos sistemas alcalinos.

3.5. Diferenças entre os processos ácido e alcalino

No que se refere a insumos, a grande diferença entre os processos ácido e alcalino é a carga mineral. Como descrito, o caulim tem baixo custo, é menos alvo e apresenta menor opacidade que os outros tipos de carga. Considerado o tipo de carga ideal para a fabricação de papéis opacos, o dióxido de titânio apresenta elevada alvura e altos índices de refração, porém é muito caro. Adotado como alternativa ideal, o carbonato de cálcio apresenta a mesma alvura do dióxido de titânio, bons índices de refração e custo compatível com o caulim, atualmente.

Dois tipos de fontes de carbonato de cálcio são disponíveis para os papaleiros: i) calcário moído (GCC - Ground Calcium Carbonate), produto natural obtido a partir da utilização de sofisticada tecnologia de moagem a úmido; e o ii) carbonato de cálcio precipitado (PCC Precipitated Calcium Carbonate), produto manufaturado a partir da passagem do fluxo de gás carbônico através de uma solução de leite-de-cal.

O carbonato natural (GCC) é classificado como FGCC (Fine Ground Calcium Carbonate) ou FGL (Fine Ground Limestone) e também como UFGCC (Ultra Fine Ground Calcium Carbonate) ou UFGL (Ultra Fine Ground Limestone), em função da moagem recebida.

Como já mencionado, o fator decisivo na fabricação de papel alcalino só se verificou quando foi desenvolvida a tecnologia de produção de carbonato de cálcio PCC “in situ”. Com isto, a viabilidade de produção de diferentes tamanhos de partículas, associada aos diferentes formatos de cristais de carbonato de cálcio, proporciona uma escolha ideal para cada tipo de papel que se queira produzir. Misturas entre os diferentes tipos de cristais são plenamente viáveis e amplamente utilizadas em todo o mundo, para determinar a qualidade final do papel para cada segmento de mercado. Dentre os tipos de cristais passíveis de serem controlados durante o processo de cristalização estão os escalinoédricos, os romboédricos, os prismáticos e os esféricos e, dentre estes, os cristais mais utilizados na produção de papéis alcalinos são o escalinoédrico e o romboédrico (FIGURAS 3.3, 3.4 e 3.5).

As propriedades finais do papel dependem em grande parte da morfologia e do tamanho de partículas do carbonato de cálcio. O cristal escalinoédrico, por ser um pigmento “aberto”, proporciona ao papel fabricado, maior massa, alterações nos valores de porosidade, melhorando a absorção de tinta de impressão tipo off-set, devido a sua grande área superficial específica. Por sua vez, o romboédrico, considerado um pigmento sólido, proporciona melhores características de lisura superficial, melhor eficiência de retenção de cola e diminuição das quebras de papel durante sua fabricação, além de proporcionar ganhos de resistência frente a esforços de tração e rasgo.

Quando se pensa em carbonato de cálcio para colagem alcalina, deve-se considerar que suas características de maior relevância deverão ser:

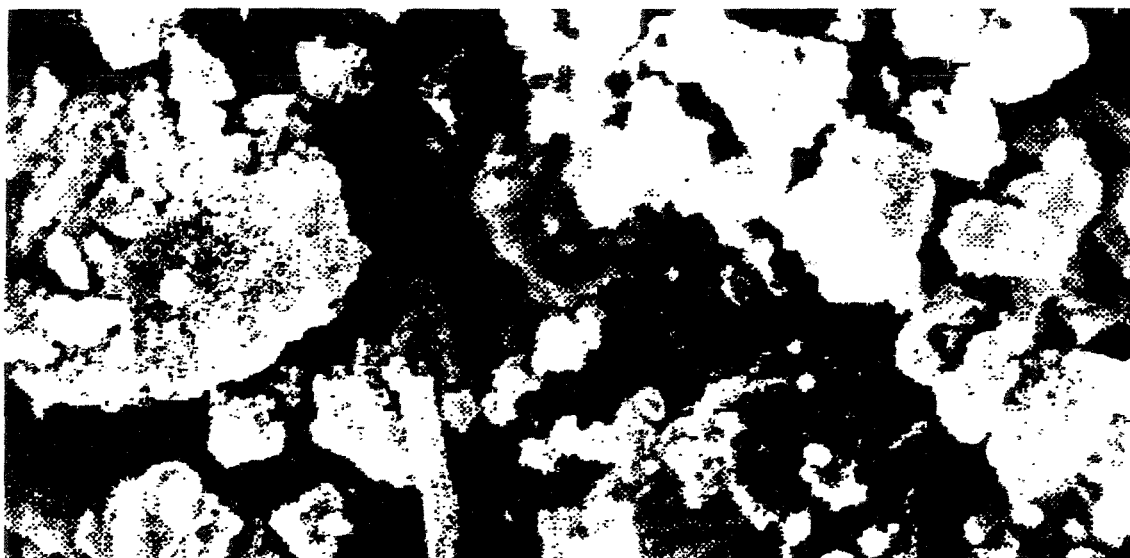


FIGURA 3.3 - Carbonato de cálcio natural



FIGURA 3.4 - Carbonato de cálcio precipitado tipo escalinoédrico.



FIGURA 3.5 - Carbonato de cálcio precipitado tipo romboédrico

pureza química, tamanho médio de partículas, curva de distribuição de partículas, área superficial específica, alvura, índice de refração, abrasividade e formato da partícula.

O carbonato de cálcio é pouco solúvel em água e apresenta a característica de tamponar o meio em pH alcalino.

Além disso, com a eliminação do alumínio, o sistema de colagem alcalina é menos complexo e de maior facilidade de controle frente o sistema ácido.

A TABELA 3.2, identifica as principais diferenças entre os sistemas de colagem ácida e alcalina:

TABELA 3.2 - Principais diferenças entre os sistemas de colagem ácida e alcalina

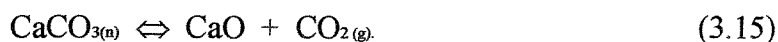
PARÂMETRO	COLAGEM ÁCIDA	COLAGEM ALCALINA
Faixa de pH	4,2 a 4,5	7,5 a 8,5
Carga	Caulim	Carbonato de cálcio
Cola	Cola de breu	AKD ou ASA
Agente de precipitação	Sulfato de alumínio	-
Agente de retenção	Amido catiônico	Amido catiônico
Porcentagem de cinzas (matéria inorgânica)	10 a 20%	20 a 30%

FONTE: SOUSA, 1992. p. 05.

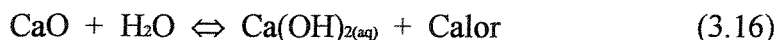
3.6. Aspectos da produção de carbonato de cálcio precipitado

O carbonato de cálcio é obtido por meio um processo químico que envolve as seguintes etapas:

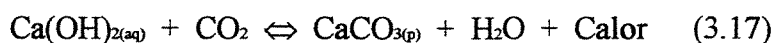
a) **CALCINAÇÃO** - As pedras de calcário (carbonato de cálcio natural) são oxidadas em fornos, para a obtenção do óxido de cálcio, conforme a seguinte reação química:



b) **HIDRATAÇÃO** - Reação de óxido de cálcio com água para obtenção do hidróxido de cálcio:



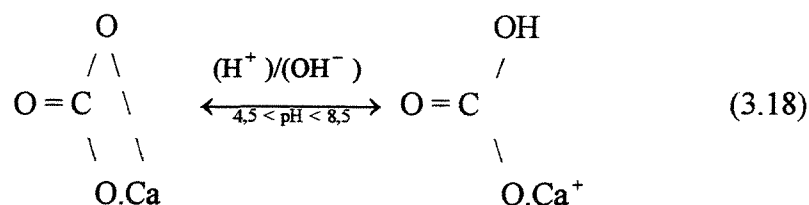
c) CARBONATAÇÃO - Reação do hidróxido de cálcio com dióxido de carbono para precipitação (p) do carbonato de cálcio, controlando o tamanho de partículas e a forma do cristal.



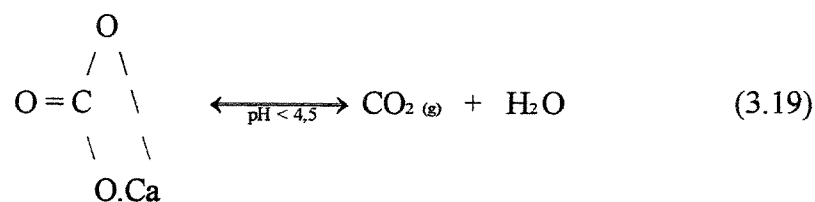
3.7. Aspectos químicos do carbonato de cálcio

As propriedades químicas do carbonato de cálcio que mais diretamente afetam a sua inclusão no processo derivam-se de sua sensibilidade às mudanças de pH (JANÉ, 1984).

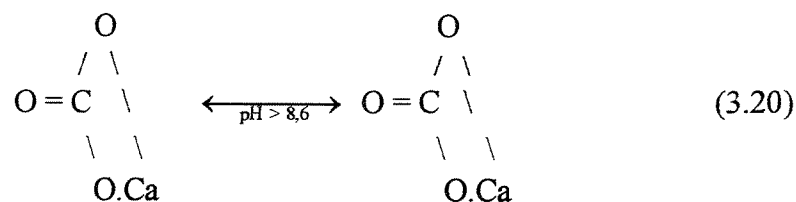
a) Para valores de pH maiores que 4,5 e menores que 8,6:



b) Para valores de pH inferiores a 4,5:

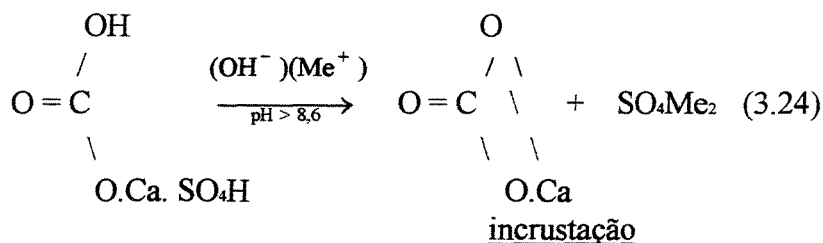
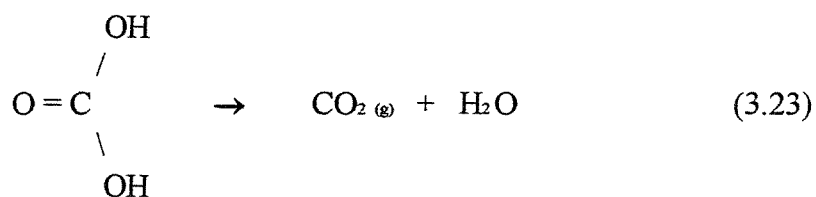
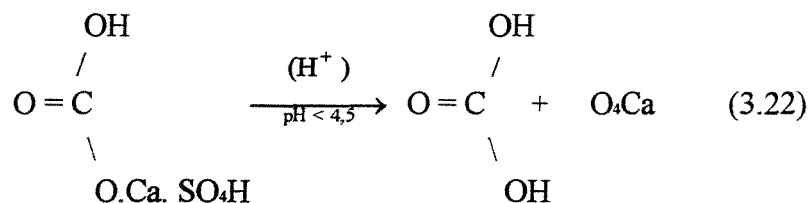
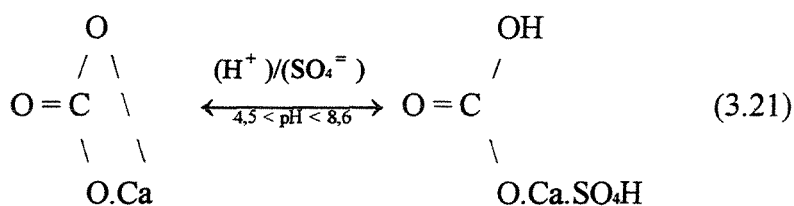


c) Para valores de pH superiores a 8,6:



Desta forma constata-se que o carbonato de cálcio é estável para valores de pH maiores que 8,6, passando por uma fase de bicarbonato entre pH 4,5 e 8,5 para decompor-se a $\text{CO}_{2(g)}$ e H_2O em pH inferior a 4,5, de acordo com as reações químicas (3.18 a 3.20) apresentadas anteriormente.

As equações apresentadas a seguir demonstram a influência da acidez do sulfato de alumínio, composto este presente nos processos de colagem (ácido, neutro e alcalino).



A seguir, é apresentada a constante de solubilidade do carbonato de cálcio e de outras espécies em água, nas condições normais de temperatura e pressão.



$$K_1 = 4,8 \times 10^{-9}$$



$$K_2 = 1/(4,3 \times 10^{-11})$$



$$K_3 = 2,2 \times 10^6$$



$$K = 2,4 \times 10^8$$

A FIGURA 3.6 mostra as variações do estado do carbonato de cálcio em função do pH.

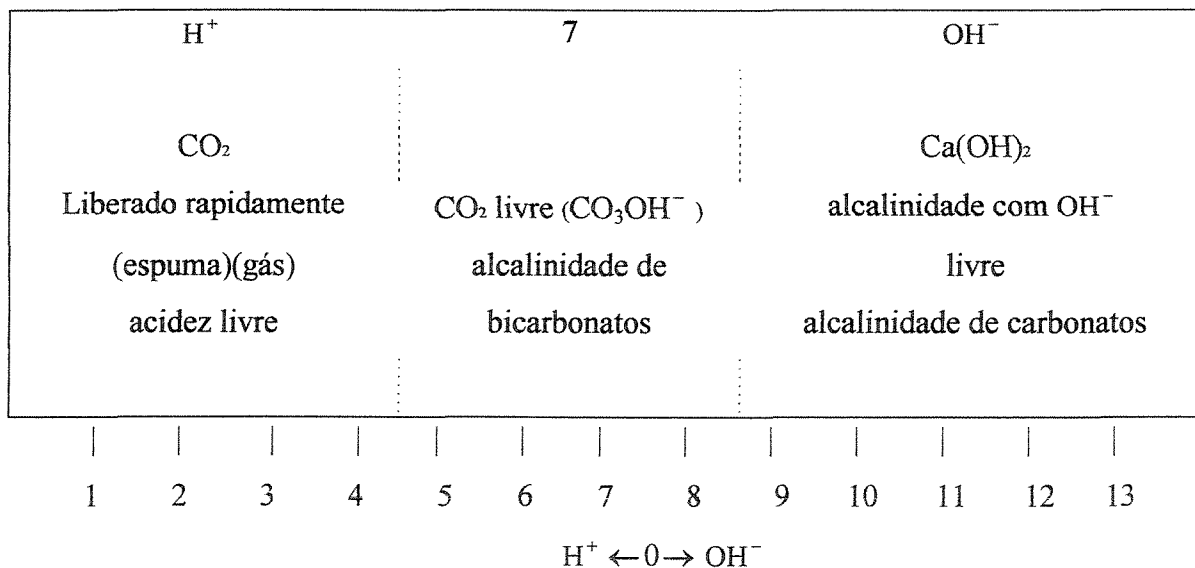


FIGURA 3.6 - Intervalos de pH e diversas formas de alcalinidade ou acidez e seu efeito sobre os carbonatos alcalinoterrosos.

FONTE - JANÉ, 1984. p. 397.

Conforme observado na FIGURA 3.7 é possível visualizar a variação do íon Ca^{2+} em equilíbrio com as formas $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$ e CaCO_3 , donde a concentração de Ca^{+2} aumenta com a diminuição do pH e a concentração de CO_2 aumenta com o aumento de pH (expresso em $\text{p}[\text{Ca}^{2+}]$).

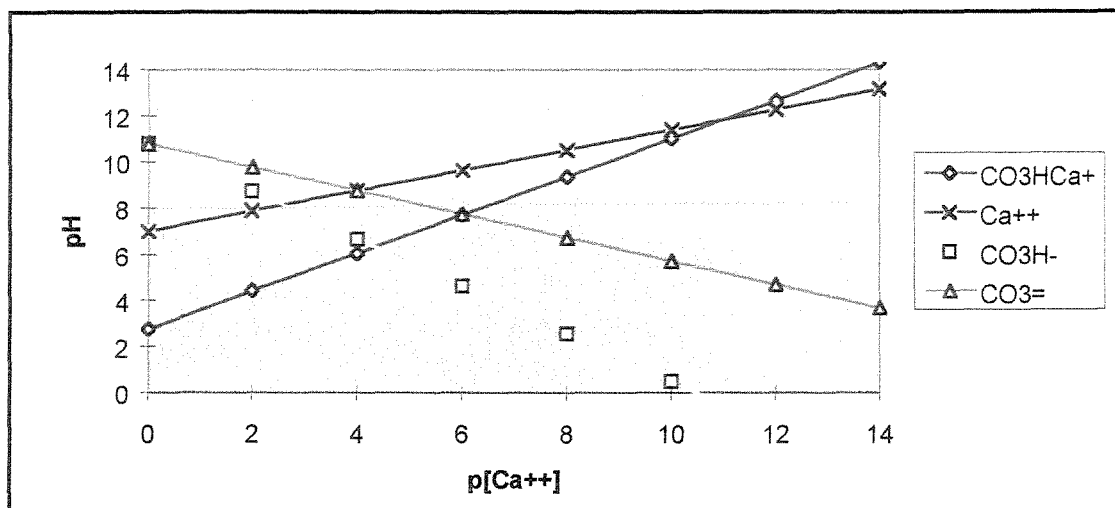


FIGURA 3.7 - Equilíbrios do CO_3Ca , Ca^{+2} , CO_3^{-2} , CO_3H^- em água a 25°C .

FONTE - JANÉ, 1984. p. 400.

Se o pH é reduzido, incrementa-se a solubilidade do Ca^{2+} , conforme mostrado na FIGURA 3.8, que apresenta a solubilidade mínima entre pH 8 e 9. Tal comportamento acarreta inconvenientes, uma vez que em pH ácido a decomposição do carbonato de cálcio produz gás carbônico, o que aumenta o conteúdo de gás na polpa, provocando espuma, prejudicando a retenção, acarretando surgimento de poros em papéis de baixa gramatura.

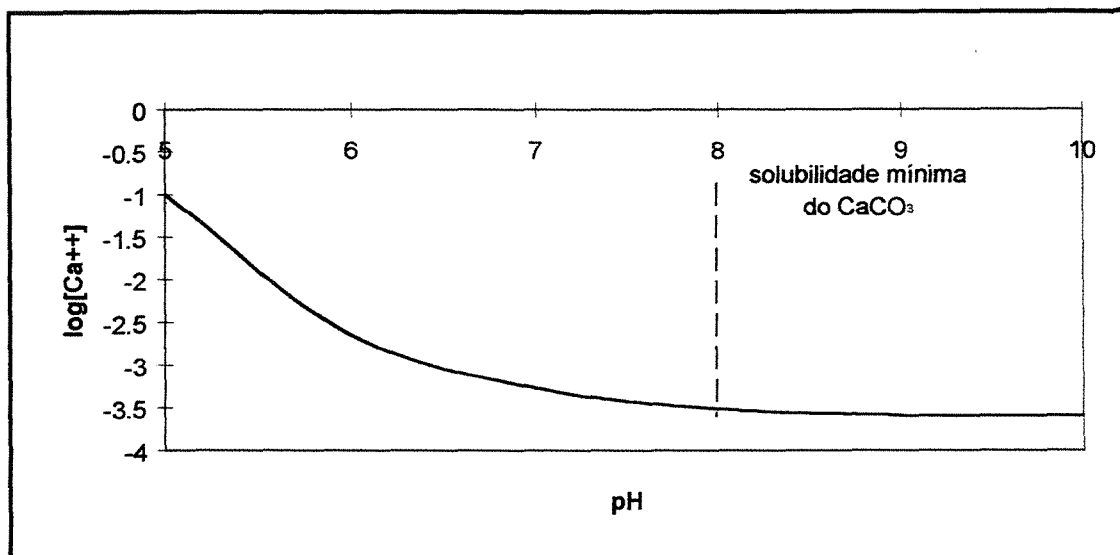


FIGURA 3.8 - Solubilidade do $CaCO_3$ em função do pH

FONTE - JANÉ, 1984. p. 401.

Por outro lado, se o pH é aumentado, o íon Ca^{+2} reconstitui-se a carbonato de cálcio, gerando incrustações e depósitos nas instalações.

Desta forma o sulfato de alumínio, agente acidificante, pode concorrer com o carbonato de cálcio, que, como exposto acima, decompõe-se em pH ácido, conforme equações (3.21) a (3.23).

3.8. A conversão ao sistema alcalino

A conversão de sistema ácido a alcalino deve ser vista como um processo evolucionário. Fábricas que vêem a conversão como parte de um processo contínuo são as que, com mais sucesso, alcançam seus objetivos e maximizam a fabricação de papel em meio alcalino.

Deve-se considerar ainda que a fabricação de papel em meio alcalino apresenta vantagens, muitas das quais econômicas, mas também muitos problemas. Apesar disso, não é

difícil fabricar papel em pH alcalino, mas fazê-lo com bom desempenho, economia e qualidade é um desafio, ou seja, requer muito esforço e dedicação de todos em uma empresa. Sugere-se que o processo de conversão alcalina seja dividido em três fases (WILEY, T. C. e GOLDSBERRY, H. A., 1990): pré-conversão, conversão e pós-conversão.

3.8.1. Pré-conversão

A pré-conversão deve ser considerada como um investimento necessário para garantir o completo sucesso da conversão.

Esta fase inclui: o plano mestre de conversão, que deve estabelecer firmemente os objetivos imediatos e de longo prazo; a seleção dos aditivos da parte úmida e seus pontos de aplicação; a iniciação do programa de monitorização preliminar (monitorização de todos os parâmetros críticos da máquina, como análise de carga, demanda catiônica, retenção, etc.); o desenvolvimento de planos de contingência (como solucionar problemas potenciais) e o treinamento da equipe.

O planejamento da pré-conversão e a apreciação dos fatores importantes não devem, no entanto, ser superestimados.

3.8.2. Conversão:

Esta fase deve ser iniciada com uma completa limpeza do sistema, e o tipo de papel para partida da máquina deve ser escolhido dentre aqueles com que se trabalhe freqüente e normalmente, sem dificuldades, sob condições ácidas.

Recomenda-se ainda, manter inicialmente a mesma massa fibrosa e o mesmo teor de cinzas (carga mineral) do sistema ácido para que a máquina tenha tempo para se estabilizar e a equipe, tempo para ajustar o andamento da máquina em um pH alcalino.

Quando chegar o momento de elevar o teor de carga mineral, deve-se fazê-lo lentamente com pequenos acréscimos nas cinzas, assegurando-se de que o sistema entre em equilíbrio.

O sistema de monitorização definido na fase de pré-conversão deve ser agora implementado.

É recomendado também que nessa fase estejam envolvidos os principais fornecedores dos produtos químicos usados na parte úmida, fazendo-se uso de sua experiências prévias.

3.8.3. Pós-conversão

A pós-conversão é a fase na qual as recompensas no plano econômico são obtidas para a conversão alcalina e a rigor é a continuação da fase de conversão.

Quando o pessoal de nível de operação tornar-se familiarizado com a conversão alcalina, então será possível e desejável iniciar a experimentação com o sistema.

Aumento de teor de carga ou mudanças na massa fibrosa, para aumentar economia e qualidade, serão ocorrências comuns nessa fase, ainda que devam ser conduzidas com cuidado.

O sistema alcalino, nessa fase, pode escapar ao controle, o que acarreta constantes quebras do papel durante sua fabricação e conseqüente perdas de produção, caso não seja mantido sob mais estreita vigilância que o sistema ácido.

3.9. Condições de processo em colagem alcalina

A mudança de sistema ácido a alcalino pode afetar o processo de fabricação de papel de várias formas. Algumas dessas diferenças são benéficas, outras prejudiciais e outras apenas diferentes (SOUSA, 1992).

No início da conversão é possível notar-se aumento de sujeira e desprendimento. As bactérias que proliferaram em pH de 4 a 5 serão desprendidas no pH de sistemas entre 7 e 8, com a escória de velhos depósitos dos sistemas de massa e água.

A variedade de crescimento de bactérias mudará quase com certeza e uma consulta ao fornecedor de biocidas é de grande importância.

A principal melhoria que deveria ser reconhecida no curto prazo seria a redução de depósitos sobre feltros, telas e rolos de sucção, que predominam na colagem ácida.

Os sistemas e a máquina de papel deveriam andar mais limpos, com menos problemas operacionais de entupimento de telas e feltros. Infelizmente, isso não se estende para materiais presentes nas aparas consumidas, como betume, adesivos “hot melt”, e outros contaminantes que serão ainda problemáticos mesmo no sistema alcalino.

O agarramento nas prensas (“press picking”) é um problema que às vezes ocorre, freqüentemente atribuído à hidrólise da cola sintética (AKD ou ASA). Isto é geralmente devido à pobre retenção da primeira passagem associada à temperatura elevada do sistema de massa.

A avaliação dos pontos de adição de cola e o controle do balanço iônico da parte úmida é, normalmente, suficiente para resolver esse problema.

Em alguns casos, o uso demasiado de polímeros de retenção na parte úmida pode levar a um “envenenamento” do sistema com sintomas de redução na retenção, perda de cura fora da máquina e redução da eficiência de colagem.

É importante que o controle dos componentes químicos da parte úmida sejam estreitamente monitorizados para andamento consistente da máquina.

Além dos benefícios potenciais já descritos para a colagem alcalina, a mudança para a cola sintética promoverá eficientes e rápidas mudanças na qualidade da colagem, indo de uma colagem branda até uma forte colagem, com qualidade mais reprodutiva.

Casos práticos dão conta de que os sistemas alcalinos são mais fáceis de operar e não requerem o nível de controle, antes necessário. Por exemplo, não é necessário controlar-se o pH da parte úmida, porque disso encarrega-se o carbonato de cálcio que tampona o pH em torno de 7,0 e 8,0.

Quanto ao controle biológico não se devem esperar muitas mudanças.

3.10. O sistema de água branca

A consistência da polpa celulósica na caixa de entrada varia de 0,5 a 1% e na saída da seção de prensagem é de aproximadamente 40%. A água removida dos sucessivos estágios de desaguamento na parte úmida é toda coletada, e pode ser utilizada antes ou depois de ser clarificada por meio de peneiras, filtros, flotores, arranjos nas mais variadas formas. Esse sistema de água é conhecido como sistema de água branca (PANCHAPAKESAN, 1993).

Existem três circuitos de água em uma máquina de papel (ELVERS, 1991): os circuitos primário, secundário e terciário. No circuito primário, a água rica em fibras obtida na zona de

formação da folha é reciclada para diluição da polpa no sistema de preparação de massa. O circuito primário é mantido o mais fechado possível. É o circuito mais importante em termos de quantidade de água e de massa.

A água excedente da seção de formação da folha é circulada no circuito secundário. Um equipamento de recuperação de fibras (filtro, flotador, etc.) geralmente é instalado nesse sistema, onde grandes quantidades de fibras e material inorgânico (carga) são removidas. A água branca clarificada assim obtida é retornada ao processo, onde substitui água branca em muitos pontos. Os sólidos separados, contendo fibras e carga (3 - 10% de consistência) é usado para diluição na preparação de massa.

O circuito terciário, também chamado de circuito externo, contém a água em excesso do circuito secundário, e todas as águas de processo não reutilizáveis devido a seu grau de contaminação. A água nesse circuito representa o efluente da fábrica de papel.

Os circuitos de água branca podem ser classificados, quanto ao reuso de água, conforme demonstrado na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 - Classificação, quanto ao reuso, dos circuitos de água branca em máquinas de papel

CLASSIFICAÇÃO	VOLUME ESPECÍFICO DE EFLUENTE (l/kg)
Aberto	> 100
Pouco fechado	10 - 100
Quase fechado	<10
Completamente fechado	0

FONTE - ELVERS, 1991. p. 642

A geração de efluentes na máquina de papel significa perda de fibras e de carga mineral, o que pode se tornar econômica e ambientalmente inaceitável. Isto fez com que os sistemas de

água branca das máquinas de papel da RIPASA fossem projetados da forma mais fechada possível, ou seja reaproveitando ao máximo a água branca.

Quanto maior for o reuso de água em uma máquina de papel, maior será a quantidade de fibra e de carga mineral circulando pelo sistema de água branca, o que pode causar sobrecarga nos sistemas de clarificação (filtros de disco, no caso da RIPASA I). Isso significa que limitações de capacidade dos sistemas de clarificação podem ser impositivos na capacidade de produção de uma máquina de papel. E, com a conversão para a colagem alcalina, as máquinas operam com maior quantidade de carga mineral na polpa, concentrando o problema. Maiores quantidades de carbonato de cálcio precipitado na massa e, por conseqüência, na água branca, podem influenciar significativamente o desempenho do clarificador.

3.11. O fechamento do circuito de água branca

Em geral o fechamento do circuito de água branca tem as seguintes vantagens (PANCHAPAKESAN 1993):

- minimização do consumo de água fresca;
- redução do consumo de químicos;
- redução da perda de fibras, finos e carga;
- redução do custo com aquecimento de água;
- adequação com os requisitos legais de controle ambiental;
- redução de custos com tratamento de efluentes.

O fechamento do sistema de água branca também resulta em:

- preservação de energia térmica;
- aumento da concentração de sólidos suspensos e dissolvidos na água branca;
- aumento de depósitos e de crescimento bacteriológico;
- efeitos corrosivos.

Só há quatro saídas de material em uma máquina de papel (ORMEROD, 1989):

- o próprio papel fabricado;
- o efluente hídrico;
- o vapor eliminado para a atmosfera;
- eventuais limpezas mecânicas.

A restrição de uma dessas saídas, no nosso caso o efluente hídrico, faz com que o material deva ser eliminado por outro ponto. Sendo assim, qualquer esforço nessa direção, deverá viabilizar a remoção dos sólidos em excesso através de instalação ou equipamento apropriado para esse fim. E o sólido em questão constitui-se no carbonato de cálcio precipitado.

Qualquer proposição para o fechamento de circuito de água branca baseia-se no seguinte princípio: remover água de determinado ponto da máquina de papel, em suficiente quantidade e qualidade, e reintroduzi-la no ponto certo no processo.

De acordo com a literatura (SPRINGER, 1993), são recomendadas as seguintes etapas para o fechamento do circuito de água branca na colagem alcalina:

i) Sugere-se que o primeiro passo rumo ao fechamento de circuito seja o uso, no maior número possível de aplicações, da água branca concentrada em fibras e em aditivos inorgânicos efluente das caixas de vácuo da mesa plana (veja FIGURA 3.2). Isso pode incluir água para diluição ou regulação de consistência da massa celulósica.

ii.) O próximo item a ser considerado é o manuseio do grande volume de água de selagem empregada nas bombas de vácuo. Uma possibilidade seria o emprego de água branca clarificada nesta aplicação. Sendo assim, a qualidade da água branca clarificada deverá ser satisfatória, em termos de prevenção à corrosão, o que ocorre quando se mantém o pH do sistema suficientemente alto, como é caso da colagem alcalina. Fabricantes de bombas recomendam a seguinte qualidade de água para águas de selagem (TABELA 3.4):

TABELA 3.4: Qualidade da água para águas de selagem segundo fabricantes de bombas.

GRANDEZA	VALOR
Concentração de abrasivos	< 50 mg/l
Sólidos suspensos	< 360 mg/l
pH	> 5,5
Sólidos dissolvidos	< 500 mg/l
Dureza	< 200 mg/l
Cloretos	< 100 mg/l
Sulfitos	< 50 mg/l
Sulfatos	< 100 mg/l

FONTE: SPRINGER, 1993. p. 197

iii.) O próximo ponto a ser considerado para o sistema proposto de recirculação é a água dos chuveiros do feltro.

O melhor método de manuseio de água para de chuveiro de feltro é a minimização de seu volume pelo uso de chuveiros de alta pressão e baixo volume. Economias substanciais de água são possíveis com a aplicação de tais equipamentos.

A TABELA 3.5 abaixo indica uma possibilidade de 85% de redução em volume de água de chuveiro.

TABELA 3.5: Análise de um sistema de chuveiros de feltro representativo.

1. Chuveiro de limpeza de rolo prensa	1.020 l/min
2. Chuveiro de umidificação de feltro	390 l/min
3. Chuveiro de limpeza de tela de baixa pressão	150 l/min
4. Chuveiro de lubrificação de feltro	110 l/min
TOTAL	1.670 l/min
Recomendação para correção da situação acima	
1. Chuveiro de limpeza de feltro de alta pressão e baixo volume	150 l/min
2. Chuveiro de lubrificação de feltro modificado	20 l/min
3. Chuveiro de limpeza de rolo prensa de alta pressão	80 l/min
TOTAL	250 l/min
REDUÇÃO: $(1.670 - 250)/1.670 \times 100 = 85\%$	

FONTE: SPRINGER, 1993. p. 202

iv.) Um outro passo consiste no máximo uso da água branca clarificada, isto é, aquela tratada por qualquer sistema de remoção de sólidos, tais como peneiras, filtros, flotores, etc. (ver item 3.12 deste trabalho). Essa água poderia ser usada em todos os chuveiros lavadores de máquina que podem suportar sua qualidade. Essa água poderia também ser empregada nos chuveiros lavadores de tela, na caixa de entrada, etc. Tais aplicações pressupõem a produção, bem controlada, de água branca clarificada com baixo teor de sólidos suspensos. Recomenda-se a proteção dos chuveiros com telas internas, para que se evitem entupimentos.

3.12. Alternativas de tratamento da água branca alcalina

O fechamento ótimo de circuito depende do tipo de equipamento usado para a clarificação e reuso de água branca, do arranjo e performance dos equipamentos, das estratégias de controle, e do conhecimento da química da fabricação do papel.

Cinco tipos diferentes de equipamentos para clarificação de água branca, comumente encontrados em fábricas de papel, são: peneiras inclinadas, tanques de sedimentação, filtros de tambor, flotadores e filtros de disco (SPRINGER, 1993).

A peneira inclinada é um equipamento muito rudimentar, não sendo muito eficiente na remoção de material suspenso, e seu efluente clarificado só pode ser empregado para diluição da polpa.

Os tanques, ou clarificadores por sedimentação operam a partir dos mesmos princípios empregados pelo tratamento de água. A água branca é primeiramente tratada com coagulante de modo que haja a floculação da matéria suspensa, que é então sedimentada em tanques equipados para remoção contínua de lodo. Esse tipo de equipamento é muito mais eficiente do que os filtros, particularmente para águas brancas com alto teor de material não fibroso (carga inorgânica). No entanto, os sedimentadores raramente são utilizados nas indústrias modernas devido ao grande tempo de detenção necessário para a clarificação da água branca e à considerável perda de calor durante o processo.

O filtro de tambor consiste de um cilindro oco giratório revestido por uma tela. Esse cilindro permanece semi imerso na suspensão e ao seu interior é aplicado vácuo. Assim, forma-se uma manta de lodo sobre a superfície do tambor que é removida por uma chapa que o tangencia, conhecida como quebra-vácuo. A água branca clarificada é removida do interior do cilindro. O filtro de tambor não é tão eficiente como o filtro de disco, seu atual substituto.

Os flotadores são baseados no princípio de que partículas sólidas subirão à superfície de um líquido se este for aerado. Portanto, neste tipo de equipamento, o ar é misturado com a água branca de forma que bolhas de ar livres são produzidas quando a pressão é reduzida. Tais bolhas se fixam aos flocos causando a sua flotação à superfície. A fibra flotada é então removida. Em geral, os flotadores tem a vantagem de requerer pequeno espaço devido ao seu baixo tempo de detenção hidráulico. No entanto, eles não funcionam bem em águas contendo uma grande porcentagem de material não fibroso e apresentam alto custo operacional.

O filtro de discos contém, conforme o próprio nome sugere, discos paralelos recobertos por telas, dispostos verticalmente, semi imersos em um tanque de água branca. Todos os discos são interligados em seu centro por um eixo único, que é uma tubulação por onde escoar a água branca clarificada. O funcionamento do filtro de disco é semelhante ao do filtro a tambor a vácuo. Apesar de sua maior eficiência de remoção em relação aos outros equipamentos supracitados, o filtro de disco apresenta limitações de clarificação para águas brancas com alto teor de carga inorgânica.

A TABELA 3.6 apresenta as vantagens e desvantagens dos três principais tipos de clarificadores de água branca.

TABELA 3.6 - Vantagens e desvantagens comparativas entre si de vários sistema de clarificação

PARÂMETRO	SEDIMENTAÇÃO	FILTRAÇÃO	FLOTAÇÃO
Espaço requerido	grande	muito pequeno	pequeno
Tempo de detenção	grande	muito pequeno	pequeno
Sensibilidade a variações de processo	pequena	pequena	grande
Controle e manutenção requeridos	pequenos	pequenos	grandes
Eficiência de remoção de sólidos com fibra curta	grande	moderada	grande
Eficiência de remoção de sólidos com inorgânicos	muito grande	moderada	moderada
Material suspenso na água clarificada, mg/L	10 - 100	10 - 300	10 - 50
Custo de implantação	pequeno	grande	moderado
Custo de operação	pequeno	moderado	grande
Consumo de eletricidade	muito pequeno	pequeno	moderado
Consumo de produtos químicos	pequeno	pequeno	grande

FONTE - ELVERS, 1991. p. 642

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. A conversão na RIPASA S.A. Celulose e Papel

A conversão para o processo alcalino é um período de transição no qual uma fábrica com colagem ácida aprende a fazer papel alcalino (ORMEROD, 1989).

A organização RIPASA S.A. Celulose e Papel é composta por sete parques florestais, que fornecem quase a totalidade de madeira para o sua produção de celulose, e quatro fábricas, sendo que duas fabricam papel cartão, uma fábrica papéis especiais e uma, a RIPASA I, em Limeira, produz celulose e papel para impressão e escrita. Nesta última, teve lugar o projeto de pesquisa aqui proposto.

Atualmente a RIPASA I opera com duas máquinas de papel (MP's), a máquina de papel 1 (MP1) em colagem ácida, e a máquina de papel 2 (MP2) em colagem alcalina.

Como a RIPASA I é uma planta integrada, ou seja, produz celulose e papel, parte do efluente gerado nas máquinas de papel, denominado água branca, é retornado à fábrica de celulose.

A primeira tentativa de conversão para o processo alcalino foi feita em 1992, na MP2, quando então as duas máquinas ainda produziam papel ácido. Durante o teste observou-se severa

formação de incrustação nos equipamentos de produção de celulose, cuja causa foi atribuída à precipitação de carbonato de cálcio.

A segunda tentativa de conversão ocorreu em setembro de 1996, também na MP2. Todavia, dessa vez o circuito de água foi mantido aberto, ou seja, a água branca foi enviada diretamente à estação de tratamento de efluentes, ao invés de ser retornada à fábrica de celulose. Tal situação permanece até hoje, uma vez que do ponto de vista do processo produtivo o teste foi bem sucedido. No entanto o despejo de água branca e o correspondente aumento do consumo de água fresca fez com que a empresa decidisse por pesquisar formas de tratamento e posterior reuso da água branca alcalina.

A TABELA 4.1 abaixo, apresenta as características químico-físicas e óticas do carbonato de cálcio empregado na RIPASA I.

TABELA 4.1 - Características químico-físicas e óticas do carbonato de cálcio utilizado na colagem alcalina na RIPASA I.

CARACTERÍSTICAS	VALORES
CaCO ₃ (%)	> 98,5
MgCO ₃ (%)	0,34
SiO ₂ (%)	0,2
Al ₂ O ₃ (%)	0,14
Fe ₂ O ₃ (%)	0,1
Tamanho médio (MICRA)	2,5
Área superficial (m ² /g)	6,5
Alvura (%)	97,4

A TABELA 4.2 a seguir, apresenta os valores médios das receitas de fabricação de papel da RIPASA I.

TABELA 4.2 - Valores médios das receitas de fabricação de papel da RIPASA I.

CARACTERÍSTICAS	MP1	MP2
Gramatura média (g/m ²)	75	63
Velocidade média (m/min)	800	1050
Refugo (%)	20	20
Carga mineral (%)	18	15
Amido interno (kg/ton)	9,5	8,5
Amido externo (kg/ton)	22	25
Cola (kg/ton)	1	1
Agente de retenção (g/ton)	400	500
Alvejante (kg/ton)	8,0	4,5
Corante (g/ton)	50	40
Sulfato de alumínio (kg/ton)	3	3
Soda	-	2
Resina de resistência a umidade (kg/ton)	1,5	1,0
Cinzas (%)	20	18

4.2. Caracterização das águas brancas

Com exceção da alcalinidade, condutividade e dos sólidos, todos os outros métodos analíticos foram realizados em um espectrofotômetro marca HACH, modelo DR2000. Estes experimentos foram conduzidos de acordo com as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 20th Edition.

As amostras foram coletadas nas canaletas de saída das máquinas de papel, localizadas à saída do tanque 18, na máquina de papel 1, e à saída do tanque 211, na máquina de papel 2 (vide FIGURAS 5.11 e 5.12), por serem estes os tanques que recebem a água branca efluente das

máquinas. Cada amostra é, na verdade, a composição de três amostras coletadas, uma em cada turno, ao longo de 24 horas. O período de caracterização das águas brancas se estendeu por dois meses e meio.

As determinações conduzidas e respectivas metodologias são apresentadas TABELA 4.3 abaixo:

TABELA 4.3 - Parâmetros de caracterização das águas brancas e respectivas metodologias Standard Methods.

DETERMINAÇÃO	METODOLOGIA STANDARD METHODS
Concentração de surfactante	5540 C
Concentração de sílica	4500-Si D
Dureza	2340 C
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5220 D
Condutividade (Micronal B331)	2150 B
Concentração de alumínio	3500-Al D
Concentração de sólidos	2540 C, D, E

4.3. Ensaio em reator de filtração de fluxo contínuo

A instalação utilizada para o experimento de filtração em fluxo contínuo é composta de filtro de mantas para clarificação da água branca sintética.

O filtro, ou adensador de lodos, é composto de dois cilindros concêntricos, sendo o externo destinado à recepção de água branca, e o interno, provido de mantas sintéticas não tecidas, enroladas sobre a parede externa deste, provida de diversos orifícios para passagem da água filtrada.

Na FIGURA 4.1 está representado o esquema simplificado da instalação utilizada. As FIGURAS 4.2 e 4.3 representam fotografias da instalação.

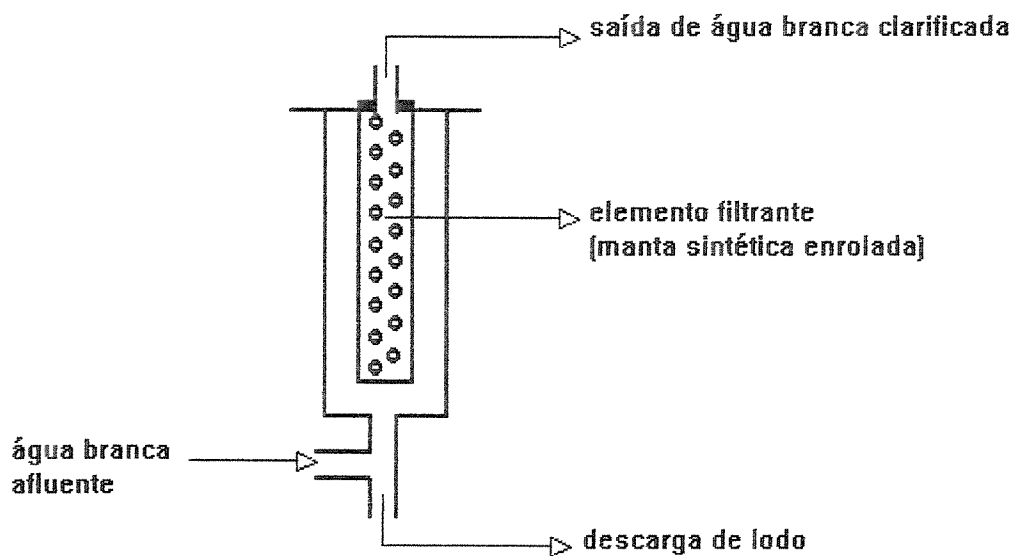


FIGURA 4.1 - Adensador de lodos com uso de mantas sintéticas

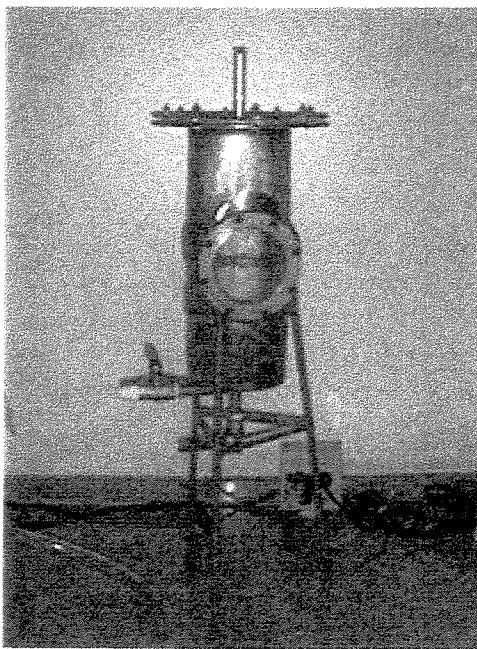


FIGURA 4.2 - Fotografia do adensador de lodos

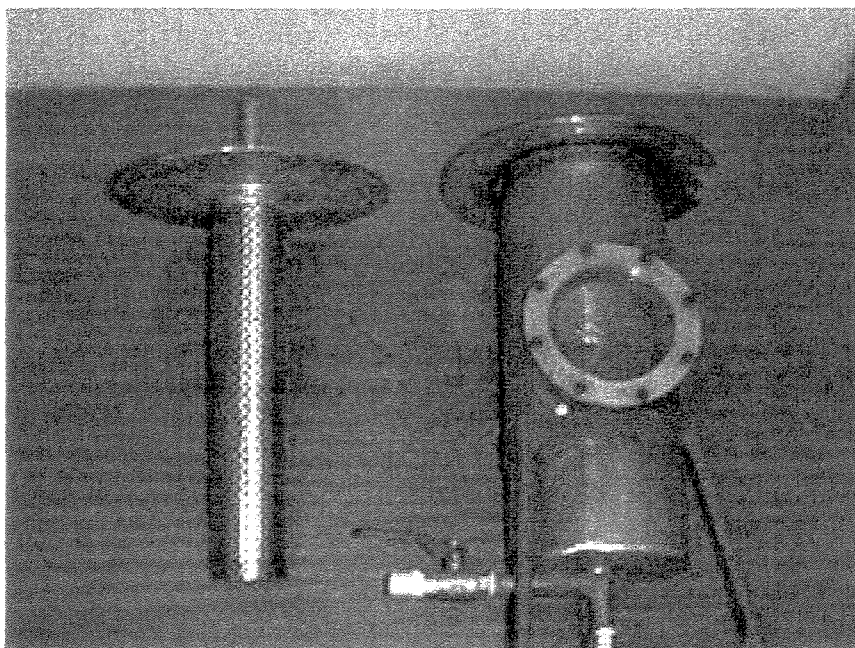


FIGURA 4.3 - Fotografia da carcaça do adensador de lodos (direita) e seu elemento filtrante (esquerda)

As dimensões do adensador de lodos são apresentadas na TABELA 4.4 abaixo:

TABELA 4.4 - Dimensões do adensador de lodos

DIMENSÃO	VALOR
Diâmetro da carcaça (cm)	14,5
Comprimento da carcaça (cm)	37,5
Diâmetro do elemento filtrante (cm)	6,5
Comprimento do elemento filtrante (cm)	36,0
Volume do adensador (l)	6,2
Diâmetro das válvulas (pol)	0,5

As mantas empregadas, cujas características são apresentadas na TABELA 4.5, foram cortadas em 36 cm de largura e 60 cm de comprimento, de forma a totalizar 3 voltas em torno do elemento filtrante.

A FIGURA 4.4 representa uma fotografia das mantas antes de serem cortadas.

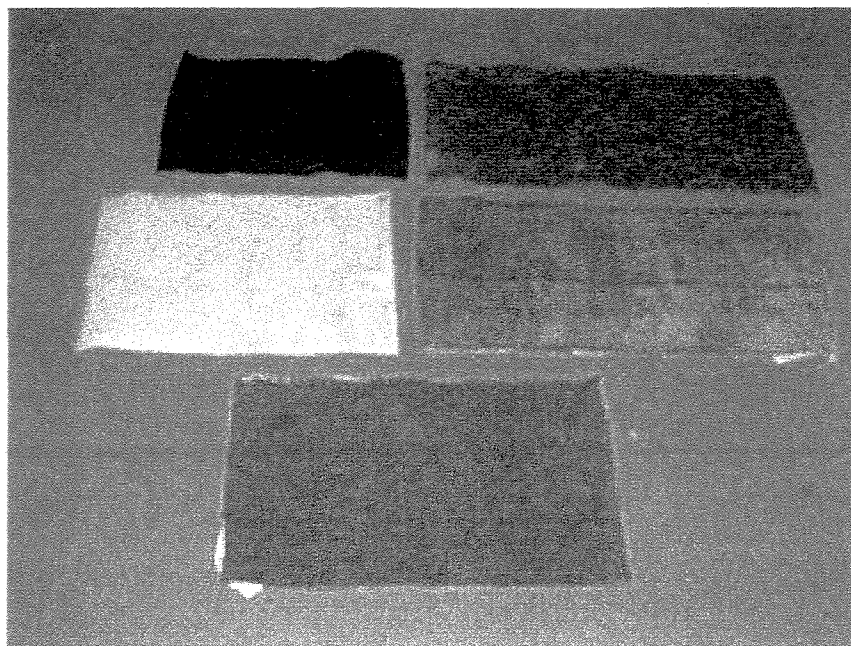


FIGURA 4.4 - Fotografia de 5 das 6 mantas empregadas no ensaio

TABELA 4.5 - Características físicas das mantas utilizadas no adensador de lodos.

Característica	Mantas:	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Cor		Cinza Clara	Cinza Escura	Preta	Branca	Verde	Rajada
Massa específica do fio (g/cm^3)		---	---	0,9835	1,1237	1,2031	1,1215
Massa específica da manta (g/cm^3)		---	---	0,1151	0,1235	0,1081	0,1713
Porosidade (%)		90	90	88,29	89,01	91,02	84,72
Diâmetro médio dos poros (μm)		100	100	45,09	42,43	37,81	29,58
Superfície específica (m^2/m^3)		---	---	10388	10360	9500	20662
Permeabilidade (mm/s)		4,0	4,0	7,16	7,01	7,33	1,31
Gramatura (g/m^2)		150	300	---	---	---	---
Espessura (mm)		1,50	2,80	---	---	---	---

Ao adensador de lodos foi acoplada uma bomba centrífuga marca DANCOR, modelo CAM W-4-½-NE-T, com potência igual a ½ cv. Essa montagem é representada nos esquema e fotografias seguintes, respectivamente FIGURA 4.5 e FIGURA 4.6.

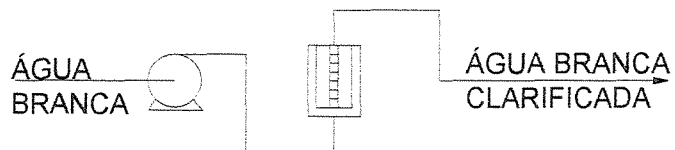


FIGURA 4.5 - Montagem do equipamento de teste

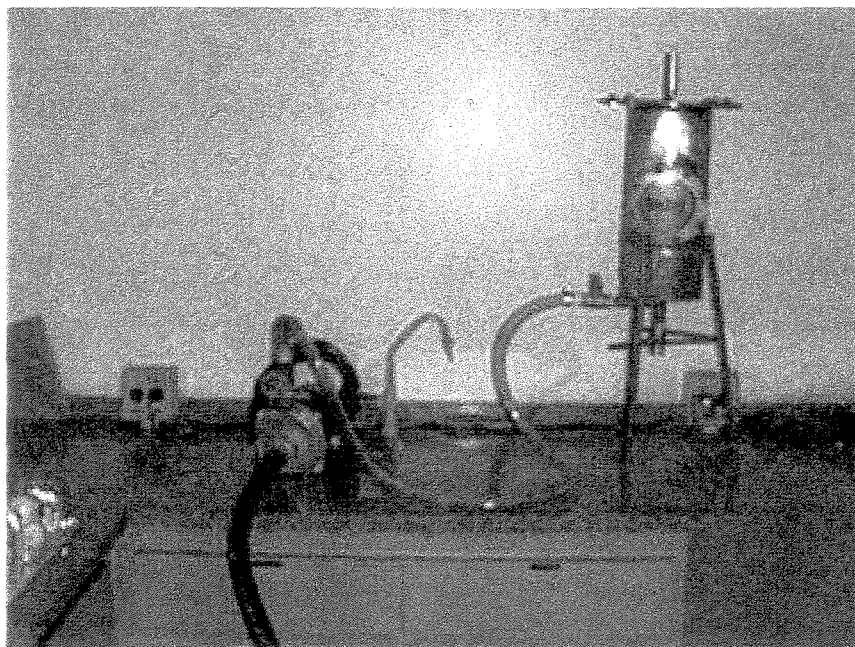


FIGURA 4.6 - Fotografia da instalação

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. – Caracterização das águas brancas

5.1.1. pH

O pH da água branca resultante do processo de colagem ácida é mantido entre 6,0 e 8,0 devido ao efeito tamponador do meio, já descrito no item 3.8 deste trabalho. A carga mineral utilizada na colagem ácida não pode ser carbonato de cálcio, pois este reage em meio ácido sendo consumido e liberando gás carbônico. O carbonato de cálcio, através de sua reação com a água (hidrólise do íon carbonato), faz com que o meio permaneça básico. Para manter esse meio básico, na colagem alcalina também é adicionado bicarbonato formando assim o tampão $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$.

Atualmente, a RIPASA vem utilizando os dois tipos de colagem, o que permitirá fazer uma comparação entre a água branca da máquina de papel 1, que trabalha em colagem ácida, e não ocasiona problema nos filtros do branqueamento, e a água branca da máquina de papel 2, que trabalha com colagem alcalina, e vem apresentando o problema supracitado.

Os valores de pH em função do número da amostra determinados ao longo de 2 meses para as respectivas águas brancas são apresentados nas TABELA 5.1 e FIGURA 5.1. Tais valores

de pH são das amostras coletadas nas saídas das máquinas de papel (tanques 18 e 211). O pH na caixa de entrada da máquina de papel 1 é igual a 4,5 e o da máquina de papel 2 é igual a 8,6. Esses valores são controlados pelo processo e mantidos constantes.

TABELA 5.1: Valores de pH das águas brancas efluentes das respectivas máquinas de papel: 1, colagem ácida; 2, colagem alcalina.

Amostra	pH da máquina de papel 1 colagem ácida	pH da máquina de papel 2 colagem alcalina
01	7,2	8,3
02	6,4	9,4
03	7,4	8,9
04	7,2	8,8
05	7,0	7,4
06	7,1	8,0
07	-	7,9
08	7,9	7,9
09	7,5	7,5
10	6,4	8,2
11	7,0	7,5
12	7,8	7,8
13	7,1	7,5
14	7,8	7,5
15	6,5	7,7
16	7,2	8,5
17	-	7,7
18	7,4	8,2
19	6,8	7,8
20	6,4	7,0
21	6,7	7,5
22	-	8,0
23	6,7	7,8
média	7,1 ± 0,5	7,9 ± 0,6

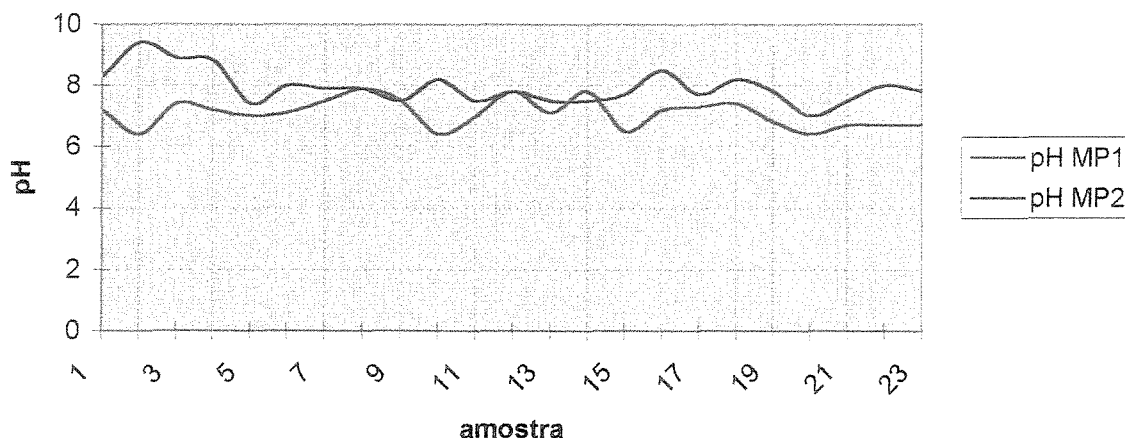


FIGURA 5.1 - Valores de pH para máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)

Observa-se que, conforme o esperado, os valores de pH para a água branca efluentes da máquina de papel 1 são menores do que os respectivos valores de máquina de papel 2, já que esta opera em colagem alcalina e aquela em colagem ácida.

Mesmo assim, a diferença entre as médias dos valores de pH das águas brancas efluentes das duas máquinas de papel não são significativamente diferentes, o que pode sugerir que a tecnologia eventualmente empregada para clarificação da água branca pode ser a mesma para as duas máquinas, independentemente o processo de colagem utilizado.

A diferença entre os valores para pH de entrada e os de saída se dá em função da adição de outros componentes ao sistema de água branca, tais como bicarbonato de sódio, corantes, caulim, carbonato de cálcio, alvejantes, etc.

5.1.2. Sólidos

Para as águas brancas conduziram-se quatro tipos de determinações de sólidos: sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos dissolvidos totais (SDT) e sólidos dissolvidos fixos (SDF). Os resultados dessas determinações, conduzidas ao longo de 2 meses, estão demonstrados nas TABELAS 5.2 e 5.3 e nas FIGURAS 5.2 e 5.3.

Conduziram-se também as determinações de sólidos em dois tipos de amostras: na amostra bruta (bt), e na amostra acidificada (ac) com ácido nítrico a pH 3,0. O carbonato de cálcio dissocia-se em meio ácido; portanto, a diferença entre a amostra bruta e a acidificada mostra a contribuição de carbonato e bicarbonato de cálcio em cada tipo de sólidos.

TABELA 5.2: Quantidades de sólidos determinados na água branca da máquina de papel 1, onde SST = sólidos suspensos totais; SSF = sólidos suspensos fixos; SDT = sólidos dissolvidos totais; SDF = sólidos dissolvidos fixos; bt = amostra bruta; ac = amostra acidificada.

Amostra	SST bt mg/l	SST ac mg/l	SSF bt mg/l	SSF ac mg/l	SDT bt mg/l	SDT ac mg/l	SDF bt mg/l	SDF ac mg/l
01	155,80	161,20	19,53	17,67	-	-	694	726
04	101,73	91,27	11,60	10,80	-	-	417	353
08	97,93	92,93	12,07	11,80	1107	1172	322	411
10	129,47	126,13	13,20	12,73	1072	1048	318	504
13	120,13	101,00	8,60	7,93	1140	1072	582	325
16	97,60	101,40	16,27	15,43	945	1029	451	339
19	119,27	112,87	21,87	20,73	1295	1290	434	558
23	180,20	178,20	38,10	35,80	1299	1183	524	357
média	125,27 ± 29,51	120,02 ± 32,59	17,66 ± 9,34	16,61 ± 8,74	1143 ± 136	1132 ± 100	468 ± 128	447 ± 141

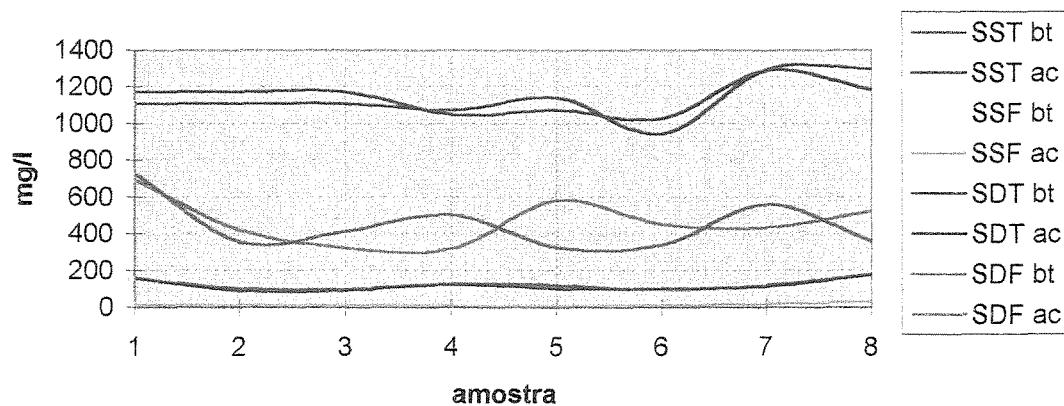


FIGURA 5.2 - Sólidos determinados na água branca da máquina de papel 1 (colagem ácida)

TABELA 5.3: Quantidades de sólidos determinados na água branca da máquina de papel 2, onde SST = sólidos suspensos totais; SSF = sólidos suspensos fixos; SDT = sólidos dissolvidos totais; SDF = sólidos dissolvidos fixos; bt = amostra bruta; ac = amostra acidificada.

Amostra	SST bt mg/l	SST ac mg/l	SSF bt mg/l	SSF ac mg/l	SDT bt mg/l	SDT ac mg/l	SDF bt mg/l	SDF ac mg/l
01	81,40	81,80	10,53	9,00	-	-	417	414
04	100,33	84,53	10,13	8,60	-	-	337	316
08	90,20	86,53	17,00	15,47	765	962	343	515
10	77,73	65,87	10,53	9,93	824	958	409	398
13	93,53	94,13	22,27	14,43	795	935	323	399
16	118,93	108,00	21,87	20,57	810	901	350	391
19	64,80	83,50	13,60	18,60	943	1092	360	578
23	110,00	84,30	18,60	12,60	697	813	453	598
Média	92,12	86,08	15,57 ±	13,65	806 ± 81	944	374	451
	± 17,65	± 11,86	5,07	± 4,45		± 81	± 46	± 100

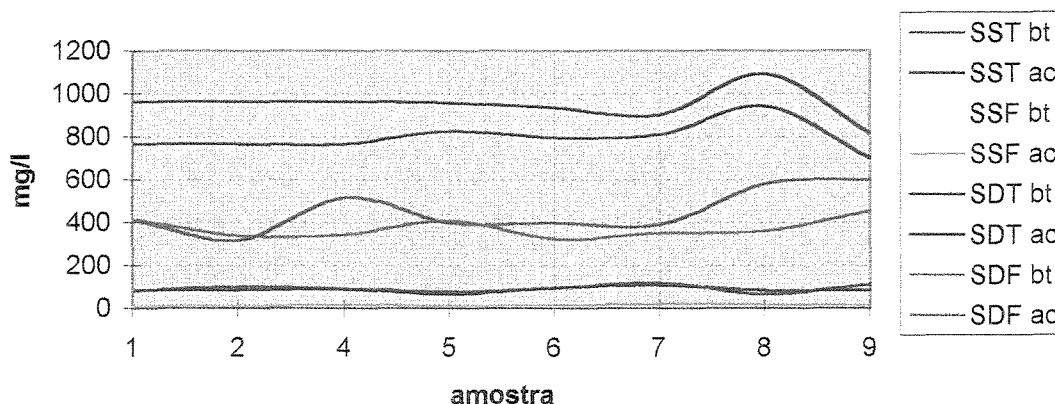


FIGURA 5.3 - Sólidos determinados na água branca da máquina de papel 2 (colagem alcalina)

Ambas as máquinas de papel apresentam basicamente uma carga constante de sólidos se considerados os respectivos desvios, com a maior quantidade de sólidos na forma de SDT. Observa-se que a máquina de papel 1 apresenta em média uma maior quantidade de todos os tipos de sólidos. Isto indica que o problema de incrustação ocorrido nos feltros do branqueamento, descrito no Capítulo 3 deste trabalho, não é devido a uma maior carga de sólidos, já que a água branca da máquina de papel 1 continua sendo retornada ao setor de branqueamento da fábrica, sem causar tal problema, mas sim a algum componente específico presente na água branca da colagem alcalina.

Com os dados apresentados na TABELA 5.2, considerando-se apenas as médias, pode-se calcular para a água branca alcalina da máquina de papel 2, a contribuição do carbonato em cada tipo de sólidos, através do método de acidificação. Pela diferença entre as concentrações de sólidos suspensos totais das amostras tais quais e acidificadas (92,12 mg/l - 86,08 mg/l) tem-se que 7% de tais sólidos são compostos por material dissociável em meio ácido, principalmente carbonato e bicarbonato de cálcio. Já para os sólidos dissolvidos totais (944 - 806) houve um acréscimo de 17% na amostra acidificada devido à dissociação do carbonato e ao conseqüente aumento da concentração de cálcio na forma ionizada.

Para a água branca da máquina de papel 1, nota-se que o método de acidificação não gera alterações significativas nos teores médios de sólidos. Verificam-se 4% de diferença entre as amostras de sólidos suspensos e 1% de diferença entre as amostras de sólidos dissolvidos. Esta porcentagem é calculada a partir da relação entre a diferença das médias dos teores de sólidos das amostras brutas e acidificadas, e as médias dos teores de sólidos das amostras acidificadas.

5.1.3. Surfactantes

Os surfactantes têm a propriedade de estabilizar emulsões e também sólidos suspensos, devido a suas propriedades de superfície. Entretanto, os surfactantes, principalmente os aniônicos, perdem essa propriedade em águas duras, ou com grande concentração de carbonato de cálcio, devido à precipitação do mesmo com o cálcio. Para se saber o comportamento dos surfactantes com o novo processo de colagem, determinou-se a concentração dos mesmos em ambas as águas brancas (TABELA 5.4 e FIGURA 5.4).

TABELA 5.4: Concentração de surfactantes nas águas brancas das máquinas de papel 1 e 2.

Amostra	Máquina de papel 1 - colagem ácida (mg/l)	Máquina de papel 2 - colagem alcalina (mg/l)
01	-	0,069
03	0,117	0,064
05	0,128	0,054
08	0,164	0,057
09	0,112	0,048
11	-	0,060
13	0,106	0,036
15	0,110	0,064
18	0,098	0,058
19	0,180	0,040
21	0,108	0,058
média	$0,125 \pm 0,028$	$0,055 \pm 0,010$

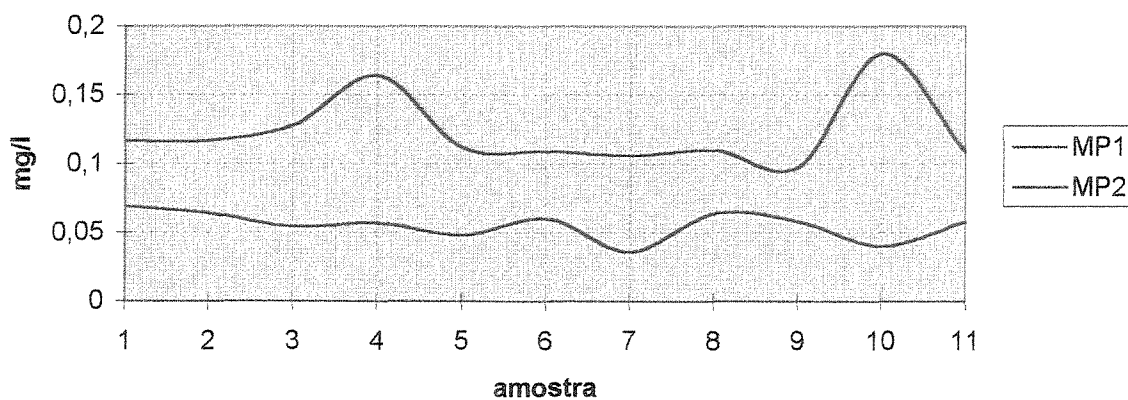


FIGURA 5.4 - Concentração de surfactantes nas águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)

Os resultados mostram que a concentração de surfactantes na colagem ácida é bem maior do que na colagem alcalina. Em razão do explicitado acima, a dosagem de surfactantes é diminuída na colagem alcalina.

Os surfactantes vêm principalmente dos componentes orgânicos da colagem, como cola, biocida e corantes.

Baseados nesses dados, observa-se que, devido à pequena concentração (da ordem de mil vezes menor do que a concentração de carbonato de cálcio), o surfactante não possui nenhum efeito de desestabilização ou precipitação do carbonato de cálcio.

5.1.4. Sílica

A sílica usada como aditivo na colagem de papel é a sílica coloidal, o que evita sua precipitação em meio básico. A determinação da concentração de sílica tem por objetivo a verificação de uma eventual relação entre a quantidade de sílica presente na água branca e a quantidade de sólidos suspensos e o conseqüente entupimento nos filtros do branqueamento. Os resultados da análise quantitativa de sílica estão na TABELA 5.5 e na FIGURA 5.5.

TABELA 5.5: Concentração de sílica nas águas brancas das máquinas de papel.

Amostra	Máquina de papel 1 - colagem ácida (mg/l)	Máquina de papel 2 - colagem alcalina (mg/l)
01	85,5	107,4
04	66,1	94,7
08	60,6	92,0
10	81,0	88,8
13	71,8	94,9
16	66,6	90,6
19	93,2	109,1
21	63,3	63,1
23	88,3	113,4
média	75,2 ± 12,0	94,9 ± 14,9

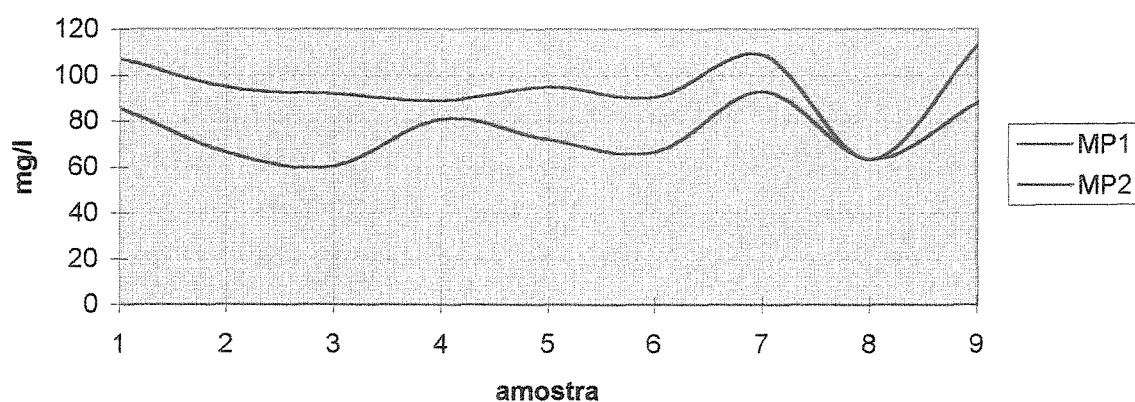


FIGURA 5.5 - Concentração de sílica nas águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)

Os resultados mostram que há uma maior quantidade de sílica na água branca da colagem alcalina, indicando assim que a sílica pode ter alguma participação no problema de incrustação, devido a uma possível precipitação em meio básico.

Recomenda-se uma melhor pesquisa sobre as reais influências da sílica em problemas de deposição e incrustação.

5.1.5. Demanda química de oxigênio (DQO)

As principais fontes de material orgânico nos aditivos tanto da colagem alcalina como na colagem ácida são: fibras, colas, o amido interno e externo e corantes. Os resultados da análise de DQO são apresentadas na TABELA 5.6 e na FIGURA 5.6.

TABELA 5.6: DQO das águas brancas das máquinas de papel 1 e 2.

Amostra	Máquina de papel 1 - colagem ácida (mg O ₂ /l)	Máquina de papel 2 - colagem alcalina (mg O ₂ /l)
01	327	332
04	196	328
08	236	268
10	215	279
13	232	227
16	169	252
19	196	226
21	134	214
23	272	239
média	220 ± 57	267 ± 44

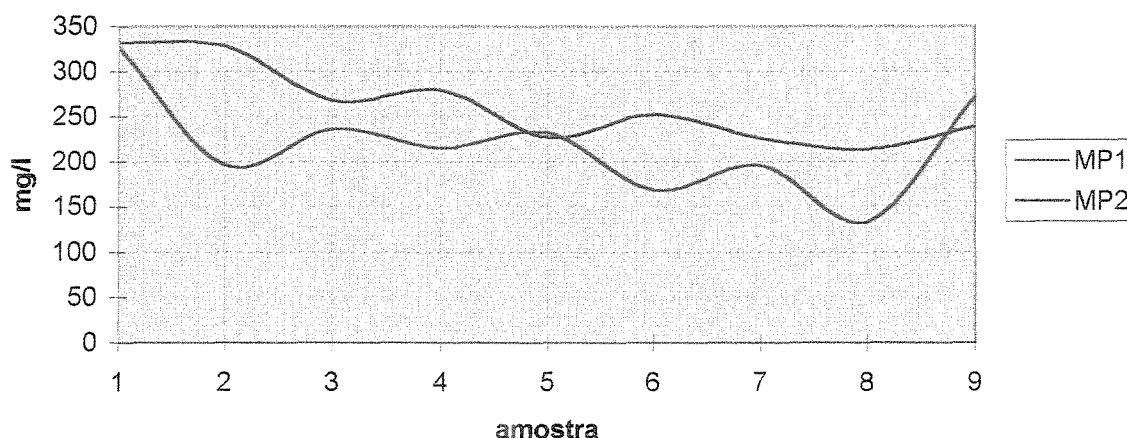


FIGURA 5.6 - DQO das águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)

As cargas orgânicas presentes nas águas brancas, provenientes principalmente do próprio conteúdo de fibras, em ambos os tipos de colagem são equivalentes, indicando que o problema gerado pela água branca da colagem alcalina no sistema de branqueamento não tem influência da carga orgânica presente nessa mesma água branca.

Uma importante conclusão que se pode tirar é que o reuso de água branca no branqueamento tem, apesar das vantagens apresentadas no Capítulo 3 deste trabalho, um efeito prejudicial para o sistema de branqueamento pois o mesmo se baseia na oxidação química das fibras de celulose e da lignina remanescente. Então, se neste sistema for inserido um efluente que tenha uma carga orgânica além daquela representada pelo conteúdo de fibras de celulose não branqueada, haverá consumo excessivo de agentes oxidantes branqueadores, uma vez que a reação de oxidação em tela não é seletiva.

Como ilustração, considere o exemplo: no branqueamento ocorre uma oxidação mais branda do que a oxidação promovida durante a determinação da DQO, e supõe-se que apenas 50% da carga orgânica da água branca é quimicamente oxidável no sistema de branqueamento.

Nestas condições, um metro cúbico de água branca consome aproximadamente 133 kg (dados da máquina de papel 2) de oxigênio. E como a vazão deste descarte para o branqueamento é de 265m³/h, ao final de um dia tem-se o consumo de 850 toneladas de oxigênio, desperdiçados com a carga orgânica da água branca, que poderiam ser empregadas exclusivamente no branqueamento das fibras de celulose.

5.1.6. Condutividade

Os resultados obtidos na determinação de condutividade das águas brancas estão na TABELA 5.7 e FIGURA 5.7.

TABELA 5.7: Condutividade das águas brancas provenientes das máquinas de papel 1 e 2.

Amostra	Máquina de papel 1 - colagem ácida (μS)	Máquina de papel 2 - colagem alcalina (μS)
01	805	1105
03	832	1160
05	788	1070
08	757	1205
09	810	1090
11	880	1110
13	680	1030
15	710	870
18	760	970
19	810	1005
21	788	956
23	802	1105
média	785 ± 53	1056 ± 94

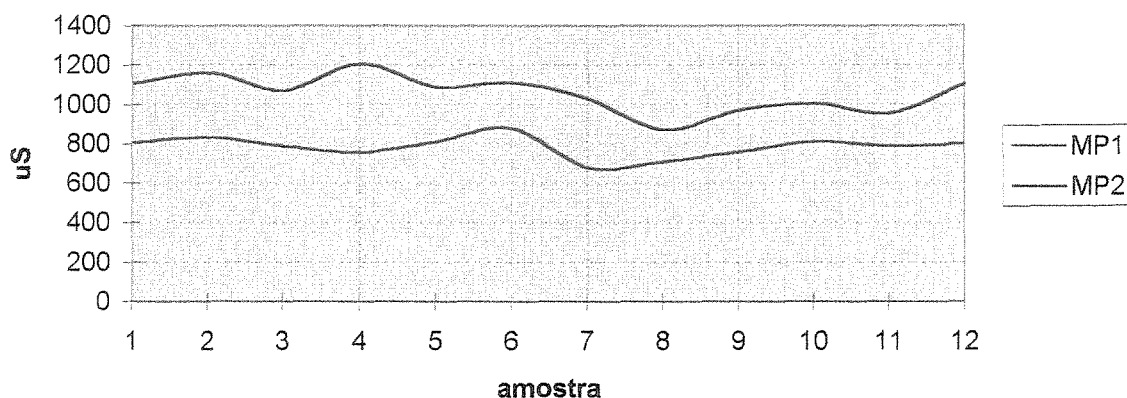


FIGURA 5.7 - Condutividade das águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)

A condutividade da água branca da colagem alcalina é maior que a da água branca ácida, o que demonstra que aquela possui uma maior quantidade de sólidos iônicos (inclusive íons hidroxila e hidrogênio, de concentração variável em função do pH) com o consequente aumento dos íons em solução.

Portanto, os dados da TABELA 5.7 e da FIGURA 5.7 confirmam a teoria de que o problema ocorrido no branqueamento não é devido a um possível acúmulo de sólidos dissolvidos ou suspensos, mas sim, a algum componente ionizável específico da água branca procedente da colagem alcalina.

5.1.7. Carbonato de cálcio

A principal fonte de cálcio e, conseqüentemente, da dureza também é o carbonato de cálcio precipitado que é o principal aditivo na colagem alcalina.

O carbonato de cálcio serve como pigmento, aprimorando as características finais de alvura, opacidade e receptividade à tinta. O carbonato de cálcio é pouco solúvel em água e apresenta a característica de tamponar o meio em pH alcalino, é solúvel em soluções ácidas, o que acontece pela adição de sulfato de alumínio, não devendo, portanto, ser utilizado em sistemas de colagem breu/sulfato de alumínio.

Nas águas alcalinas, é comum a precipitação de carbonato de cálcio, com conseqüente formação de incrustações, devido à baixa solubilidade do carbonato em meio básico. Na água branca alcalina o carbonato se apresenta em suspensão. Os resultados da análise de Ca, Mg e dureza estão apresentados nas TABELAS 5.8 e 5.9 e nas FIGURAS 5.8 e 5.9.

TABELA 5.8: Concentrações de íons cálcio e magnésio e dureza, com a amostra bruta (bt) e a amostra acidificada da máquina de papel 1.

Amostra	Mg (mg CaCO ₃ /l)		Ca (mg CaCO ₃ /l)		Dureza (mg CaCO ₃ /l)	
	bt	ac	bt	ac	bt	ac
01	3,0	-	43,8	-	46,8	-
03	3,0	-	40,8	-	43,8	-
05	3,4	-	37,6	-	41,0	-
06	3,0	-	40,0	-	43,0	-
08	3,4	-	40,8	-	44,2	-
09	2,8	3,2	37,8	46,4	40,6	49,6
11	3,0	3,2	37,0	50,8	40,0	54,0
13	4,0	3,6	54,0	54,0	58,0	57,6
15	3,6	3,2	36,0	67,8	38,8	71,0
16	2,4	3,2	66,2	71,6	69,8	74,8
18	3,8	2,6	39,6	58,0	42,0	60,6
19	3,0	4,2	44,2	54,0	48,0	58,2
20	3,4	3,6	55,8	58,0	58,8	61,6
21	3,0	3,4	47,4	58,2	50,8	61,6
23	2,8	3,4	66,0	71,8	69,0	75,2
média	3,2 ± 0,4	3,4 ± 0,4	45,8 ± 10,1	59,1 ± 8,7	49,0 ± 10,3	62,4 ± 8,6

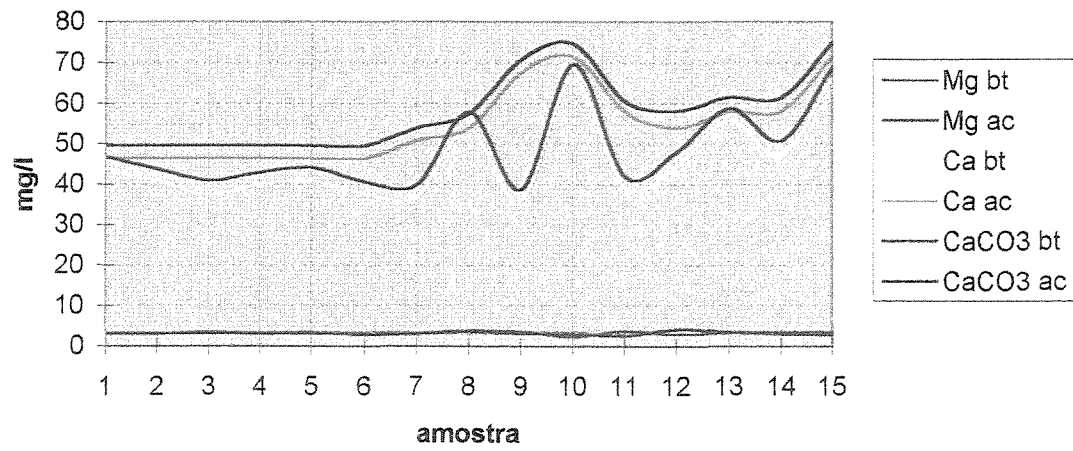


FIGURA 5.8 - Dureza (Ca e Mg) da água branca da máquina de papel 1 (colagem ácida)

TABELA 5.9: Concentrações de íons cálcio e magnésio e dureza, com a amostra bruta (bt) e a amostra acidificada da máquina de papel 2

Mg (mg CaCO ₃ /l)		Ca (mg CaCO ₃ /l)		Dureza (mg CaCO ₃ /l)	
bt	ac	bt	ac	bt	ac
5,6	-	76,2	-	81,8	-
5,2	-	72,4	-	77,6	-
5,0	-	42,4	-	47,4	-
5,0	-	59,6	-	64,6	-
5,2	-	63,6	-	68,8	-
7,6	7,6	81,0	82,0	88,6	89,6
8,3	8,3	104,3	104,0	112,7	112,3
12,3	10,3	86,0	87,0	98,3	97,3
8,7	7,7	85,0	88,7	93,7	96,4
4,5	5,2	80,8	82,8	85,4	87,9
7,4	7,1	82,5	83,7	89,9	90,9
8,3	8,7	82,7	86,7	91,0	95,3
8,0	8,3	86,0	87,0	94,0	95,3
5,3	6,0	81,3	90,3	86,7	96,3
8,3	8,7	86,3	89,3	94,7	98,0
7,0 ± 2,1	7,8 ± 1,4	78,0 ± 14,3	88,2 ± 6,2	85,0 ± 15,6	95,9 ± 6,7

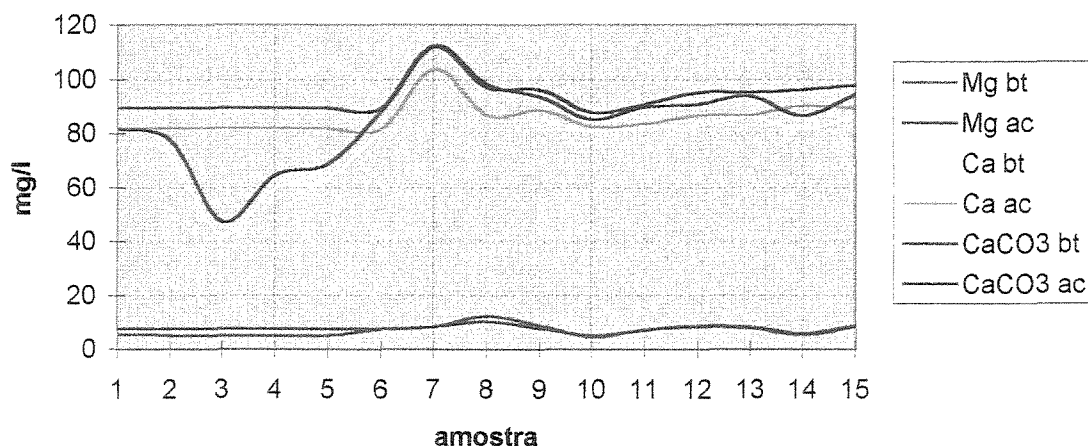


FIGURA 5.9 - Dureza (Ca e Mg) da água branca da máquina de papel 2 (colagem alcalina)

Como mostram as TABELAS 5.8 e 5.9 e as FIGURAS 5.8 e 5.9, os valores de dureza das máquinas de papel 1 e 2 não são elevados, ou seja, estão abaixo de 200 mg/l, o que indica que a maior parte do carbonato encontra-se em suspensão. O carbonato de cálcio que está em suspensão não é detectado pela análise.

A fim de se saber a quantidade de cálcio que se encontra em suspensão na água branca da colagem alcalina, também foi aplicado o método da acidificação a pH 3,0 nas determinações de cálcio, magnésio e dureza. Assim, a diferença entre a concentração média de carbonato de cálcio da amostra bruta e a concentração média de carbonato de cálcio amostra acidificada indica a quantidade de cálcio e magnésio que estão em suspensão na forma de carbonatos. De acordo com a TABELA 5.9, essa quantidade é de 10,9 mg/l.

5.1.8. Alumínio

O alumínio presente na água branca vem do sulfato de alumínio que é utilizado no processo de colagem do papel. Os íons Al em meio básico precipitam-se formando o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que poderiam estar causando o problema nos filtros do branqueamento. A TABELA 5.10 e a FIGURA 5.10 mostram o resultado da determinação da concentração de íons Al.

TABELA 5.10: Concentração de alumínio para as águas brancas das máquinas de papel 1 e 2.

Amostra	Máquina de papel 1 - colagem ácida (mg Al/l)	Máquina de papel 2 - colagem alcalina (mg Al/l)
01	0,11	-
06	1,04	0,12
11	0,50	0,06
16	0,46	0,11
23	0,37	-
média	$0,50 \pm 0,34$	$0,10 \pm 0,03$

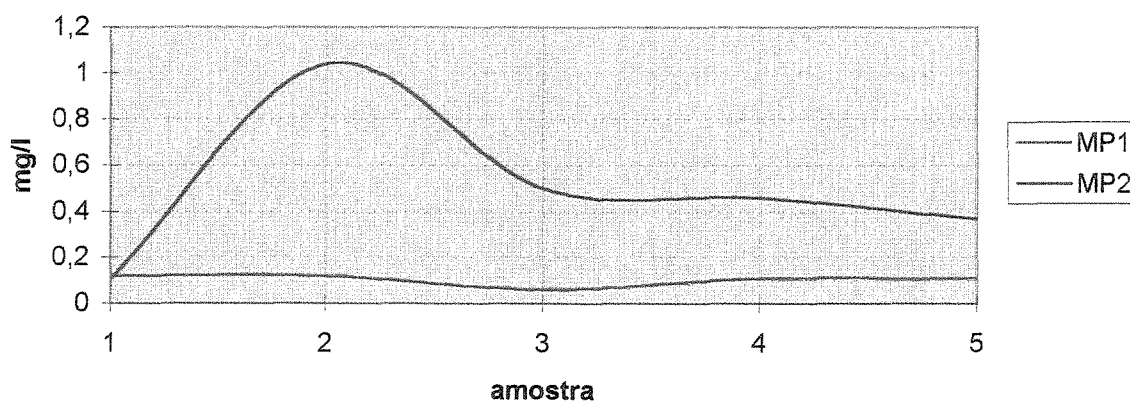


FIGURA 5.10 - Concentração de alumínio nas águas brancas da máquina de papel 1 (colagem ácida) e máquina de papel 2 (colagem alcalina)

Segundo a TABELA 5.10 e a FIGURA 5.10, a água branca da colagem ácida possui uma maior concentração de alumínio. A concentração encontrada no efluente da máquina de papel 1 foi de 0,5 mg/l.

A diferença de concentração de alumínio entre as duas águas brancas (ácida e alcalina) se deve à diferença de dosagem de sulfato de alumínio entre os dois tipos de colagem, e à diferença de pH dos meios, que determina as formas de sulfato de alumínio presentes. Tal dosagem, como já explicitado no Capítulo 3 deste trabalho, é bem menor na colagem alcalina.

Pelas baixas concentrações de alumínio (da ordem de mil vezes menores do que as concentrações de carbonato de cálcio) encontradas nas duas águas brancas, pode-se deduzir que o sulfato de alumínio terá pouca influência na formação de depósitos e incrustações.

5.1.9 – Principais conclusões acerca da caracterização das águas brancas

A partir da caracterização das águas brancas, podem-se determinar os parâmetros de síntese da água branca sintética.

A determinação de pH confirmou a diferença de acidez ou alcalinidade natural quando se compara um processo de colagem alcalina a um processo de colagem ácida.

A determinação do teor de sólidos indicou que o problema de incrustação não é devido a uma maior carga de sólidos.

A pequena concentração de surfactantes e de alumínio, da ordem de mil vezes menor do que a concentração de carbonato de cálcio, sinalizou não possuir aquele e nenhum efeito de desestabilização ou precipitação deste.

Os resultados da determinação da concentração de sílica sugeriu que esta pode Ter alguma participação no problema de incrustação. Sendo assim, recomenda-se uma melhor pesquisa sobre as reais influências da sílica em problemas de deposição e incrustação.

Pela determinação da carga orgânica concluiu-se que esta pode causar um aumento do consumo de agentes oxidantes no processo de branqueamento, já que carga orgânica remanescente também consome oxigênio, cloro e peróxido destinados ao branqueamento das fibras celulósicas.

A diferença entre os valores para condutividade das águas brancas das máquinas de papel demonstrou ser o problema de deposição de sólidos devido a algum componente ionizável específico da água branca alcalina.

O carbonato de cálcio mostrou-se ser o componente de maior concentração nas águas brancas, o que reitera as suposições de sua forte contribuição nos problemas de deposição de sólidos no processo de colagem alcalina.

5.2. Ensaio em reator de filtração de fluxo contínuo

Foram testados 6 tipos de mantas de filtração no reator de Filtração em Fluxo Contínuo, a partir de água branca sintética preparada através da adição de celulose branqueada e carbonato de cálcio precipitado às seguintes concentrações, respectivamente, 1,3 g/l e 95 mg/l. Tais concentrações foram determinadas a fim de se obterem as seguintes características qualitativas da água branca simulada em laboratório:

- pH = 8,4;
- sólidos suspensos totais = 140 mg/l;
- sólidos dissolvidos totais = 1.255 mg/l;
- turbidez = 110 FTU.

Foram conduzidas 8 carreiras de filtração de 100 litros cada, para cada manta de filtração, totalizando 800 litros por manta.

A vazão da bomba foi mantida em 0,3 m³/h. Para esta vazão e para o tempo de filtração resultante para cada carreira de 100 l, ou seja, 20 min, não se observou colmatação de filtro, tampouco variação da perda de carga. Desta forma pode-se assumir uma taxa de filtração (m³/m².h) constante que, para a vazão acima e para as dimensões do elemento filtrante, equivale a 4,08 m/h.

As águas clarificadas resultantes dos ensaios de filtração nas mantas foram caracterizadas e os resultados são apresentados na TABELA 5.11.

TABELA 5.11: Concentração da carbonato de cálcio e de sólidos suspensos e dissolvidos totais da água branca filtrada em função da manta de filtração empregada.

MANTA	[CaCO ₃] (mg/l)	SST (mg/l)	SDT (mg/l)
M1 - Cinza clara	93	10	1.229
M2 - Cinza escura	88	08	1.163
M3 – Preta	75	18	1.012
M4 – Branca	70	11	1.171
M5 – Verde	65	12	859
M6 – Rajada	60	19	793
Água branca sintética	95	140	1255

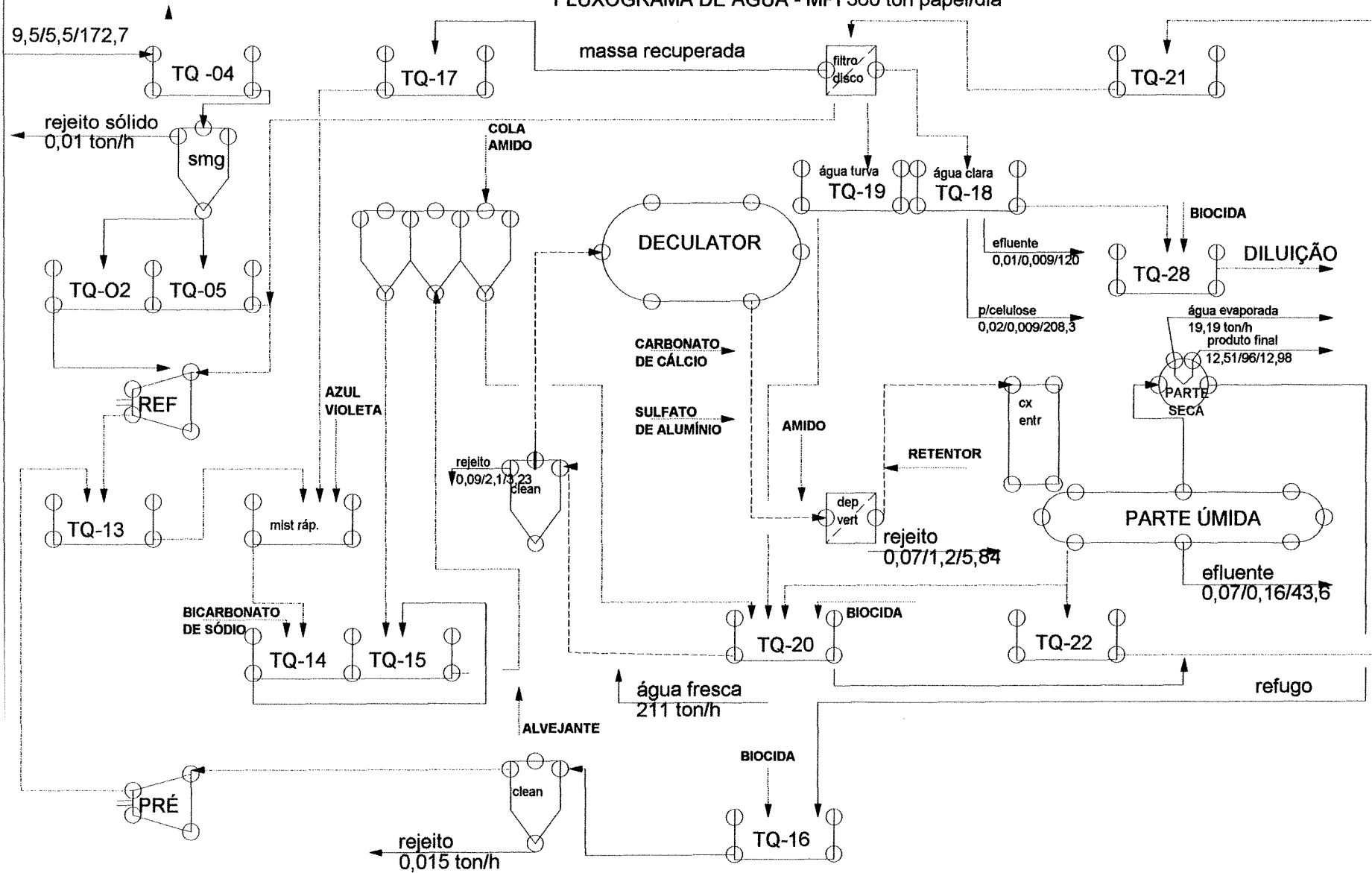
Observa-se que a manta mais eficiente na remoção de carbonato de cálcio e de sólidos dissolvidos totais correspondeu à manta rajada (M6), com um percentual de redução igual a 37%.

As propostas para o fechamento parcial do circuito de água branca em colagem alcalina e os cálculos de acúmulos no processo de fechamento do circuito de água branca serão feitos a partir da proposição do uso do reator de filtração em fluxo contínuo com o emprego da manta rajada (M6), levando-se em consideração os resultados obtidos e relacionados anteriormente.

5.3. Proposta para o fechamento do circuito de água branca em colagem alcalina

A FIGURA 5.11 e a FIGURA 5.12 mostram os circuitos de água branca das duas máquinas de papel da RIPASA I, diferenciando os circuitos primário, secundário e terciário.

FLUXOGRAMA DE ÁGUA - MPI 360 ton papel/dia

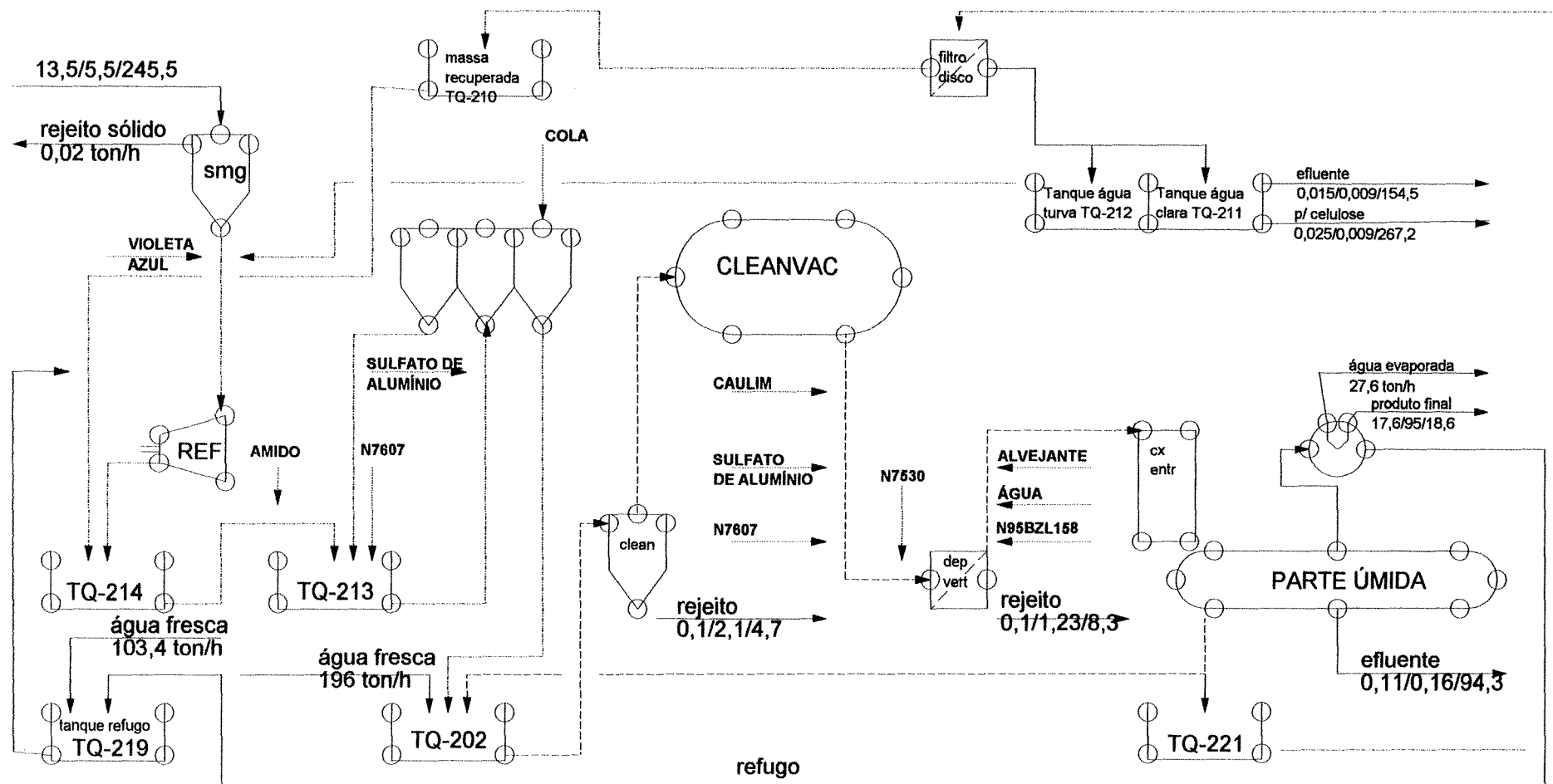


XX/XX/XX

vazão total (ton/h)
consistência (%)
vazão total de sólidos (ton/h)

circuito primário
circuito secundário
circuito terciário

FLUXOGRAMA DE ÁGUA - MP11 480 ton papel/dia



XX/XX/XX → vazão total (ton/h)
→ consistência(%)
→ vazão total de sólidos (ton/h)

→ circuito primário
→ circuito secundário
→ circuito terciário

Observe que para a MP1 saem, na forma de efluente, 120 toneladas de água branca por hora do tanque TQ-18 e 43,6 toneladas de água branca por hora da parte úmida da máquina de papel e, com a interrupção do retorno de água branca para celulose, a partir deste mesmo tanque TQ-18, mais 208,3 toneladas de água branca passam a ser lançadas por hora. Portanto, a geração total de efluentes da MP1 é de 371,9 toneladas por hora. Já a MP2 gera um total de 516,0 toneladas de efluente por hora. Isso faz com que o volume específico de efluente, expresso em litros de efluente por kg de papel produzido, seja de 24,79 l/kg para a MP1, que produz 15,00 toneladas de papel por hora, e de 28,80 l/kg para a MP2, que produz 20,00 tonelada de papel por hora, o que faz com que os respectivos circuitos de água branca sejam considerados pouco fechados, de acordo com a TABELA 3.3.

Observa-se que, para um circuito completamente fechado nas MP1 e MP2, o consumo de água seria respectivamente de 1,28 e 1,38 litros de água por kg de papel produzido, ou seja, apenas o necessário para reposição de água perdida por evaporação no processo de secagem da folha (19,19 ton/h para a MP1 e 27,6 ton/h para a MP2)

As tabelas a seguir (TABELAS 5.12 e 5.13), apresentam valores médios de consumo de água para alguns pontos específicos das máquinas de papel da RIPASA I.

TABELA 5.12 - Consumo de água das bombas de vácuo para desaguamento da folha

CONSUMO DE ÁGUA (ton/h)	MP1	MP2
Água para selagem de bomba	60	100* + 15**
Descarte	10****	15***

* circuito fechado com torre de resfriamento

** referente à reposição com água fresca

*** perda por evaporação

**** perda por transbordos do canal de vácuo

TABELA 5.13 - Vazão de água dos sistemas de chuveiros das máquinas de papel

	MP1		MP2	
LOCAL	consumo médio (ton/h)	fluido	consumo médio (ton/h)	fluido
Duoformer/Mesa Plana				
Limpeza de tela	54 + 5 (INT)	AF/AQ	152 + 38 (INT)	ASC
Lubrificação de tela	15 + 5 (INT)	AC/AF	-	-
Lubrificação caixas sucção	20 (INT)	AF	47 (INT)	AF
Lubrificação de raspas	18	AC	68	AC
Limpeza interna de rolos	6	AF	12	AQ
Limpeza externa de rolos	8	AF	26	ASC
Destacadores	35 (INT)	AF	13 + 135 (INT)	ASC
Prensas				
Limpeza de feltros	23 (INT)	AQ	15 + 7 (INT)	AQ
Limpeza e lubrificação de margens de feltros	86	AQ	7 + 6 (INT)	AQ
Limpeza externa de rolos	25	AF	75	ASC
Limpeza interna de rolos	3 + 6 (INT)	AF	6	AF
Limpeza lubrificação raspas	48	AQ	32	AQ

INT = intermitente; AF = água fresca; AQ = água quente; ASC = água superclara (sucção da prensa); AC = água clarificada

O consumo total de água fresca para um suposto modelo operacional de processo com descarga zero deverá corresponder à somatória das seguintes vazões calculadas conforme dados extraídos das FIGURAS 5.11 e 5.12:

(i) vazão de água incorporada ao papel:

0,47 m³/h para a máquina de papel 1;

1 m³/h para a máquina de papel 2;

(ii) vazão de água perdida por evaporação:

19,19 m³/h para a máquina de papel 1;

27,6 m³/h para a máquina de papel 2;

(iii) vazão dos rejeitos dos cleaners e depuradores;

8,91 m³/h para a máquina de papel 1;

12,8 m³/h para a máquina de papel 2.

Considerando-se uma taxa de adição de água fresca para diluição de aditivos equivalente a 0,58 m³/ton de papel produzido (dado fornecido pela RIPASA) têm-se os seguintes potenciais teóricos de redução para as máquinas de papel.

Máquina de Papel 1

Consumo de água atual		= 374,20 m ³ /h
Perdas totais		= 28,57 m ³ /h
Consumo de água para diluição de aditivos	= 0,58 x 12,51	= 7,26 m ³ /h
Consumo de água proposto	= 28,57 + 7,26	= 35,83 m ³ /h
Potencial máximo teórico de redução	= (374,20 - 35,83)/374,20 x 100 = 90%	

Máquina de Papel 2

Consumo de água atual		= 531,40 m ³ /h
Perdas totais		= 41,40 m ³ /h
Consumo de água para diluição de aditivos	= 0,58 x 17,60	= 10,21 m ³ /h
Consumo de água proposto	= 41,40 + 10,21	= 51,61 m ³ /h
Potencial máximo teórico de redução	= (531,40 - 51,61)/531,40 x 100 = 90%	

Conforme item 3.11 deste trabalho, são recomendadas as seguintes etapas para o fechamento do circuito de água branca na colagem alcalina:

i) Sugere-se que o primeiro passo rumo ao fechamento de circuito seja o uso da água branca concentrada em fibras e em aditivos inorgânicos efluente das caixas de vácuo da mesa plana (veja FIGURA 3.2).

Para as máquinas de papel 1 e 2, isto representa uma diminuição do consumo de água em no máximo 46,3 m³/h e 94,3 m³/h, respectivamente. Tais vazões representam o atual lançamento de efluentes a partir das partes úmidas das máquinas.

Desta forma, recomenda-se à equipe técnica da Ripasa a condução de estudo visando a possibilidade de reuso do efluente supracitado.

ii.) O próximo item a ser considerado é o manuseio do grande volume de água de selagem empregada nas bombas de vácuo. Uma possibilidade seria o emprego de água branca clarificada nesta aplicação.

É importante observar que as águas brancas das duas máquinas de papel, conforme as determinações apresentadas no item 5.1 deste trabalho, e comparativamente à TABELA 3.6, não atendem, especificamente no parâmetro sólidos dissolvidos, aos limites estabelecidos estabelecidos pelos fabricantes de bombas, conforme demonstrado na TABELA 5.14 abaixo:

TABELA 5.14: Comparação entre parâmetros determinados das águas brancas das máquinas de papel e parâmetros de qualidade de água para selagem segundo fabricantes de bombas

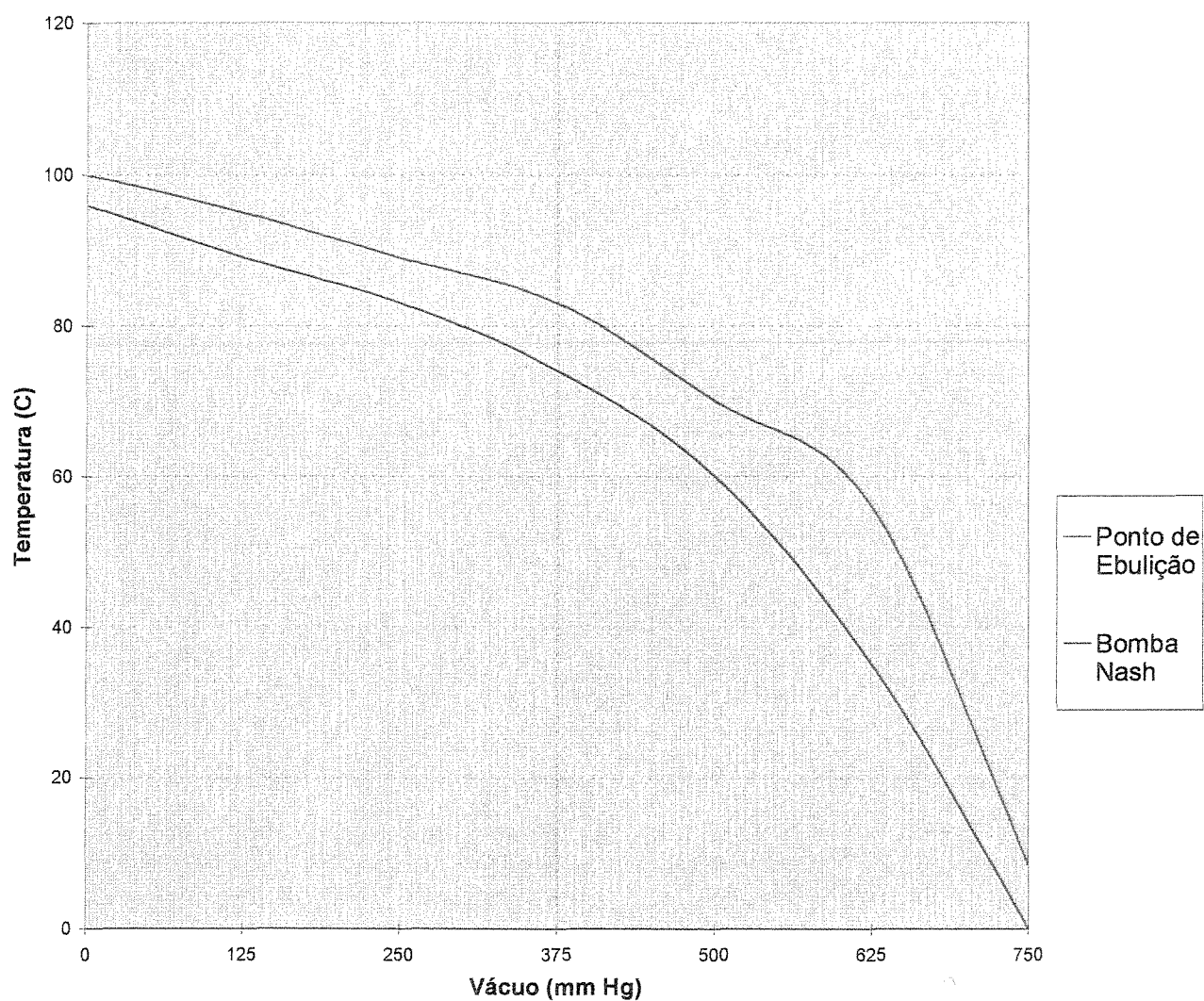
Grandeza	Máquina de Papel 1 - colagem ácida	Máquina de Papel 2 - colagem alcalina	Limite de concentração especificado pelos fabricantes
Sólidos suspensos (mg/l)	125,27	92,12	< 360
pH	7,1	7,9	> 5,5
Sólidos dissolvidos (mg/l)	1143	943	< 500
Dureza (mg/l)	49	85	< 200

Nem mesmo a água branca sintética filtrada atenderia ao padrão de sólidos dissolvidos, onde o menor valor obtido para os mesmos foi igual a 793 mg/l (>500 mg/l), para o caso da Manta M6 (veja TABELA 5.11).

Desta forma, pela incompatibilidade apresentada e, em virtude da grande quantidade de água envolvida, recomenda-se à Ripasa a manutenção do atual sistema independente de recirculação de água para as bombas de vácuo, sugerindo-se, no entanto, sua otimização, conforme descrição a seguir.

FIGURA 5.13 - Ponto de ebulição da água e vácuo médio de um anel de selagem de bomba em diferentes temperaturas

FONTE - SPRINGER, 1993. p. 198



A idéia básica em um sistema de recirculação é coletar a água de selagem de todas as bombas em um tanque localizado abaixo delas, resfriar esta água e retorná-la às próprias bombas. De acordo com a FIGURA 5.13, uma vez que vácuo menor é desenvolvido em altas temperaturas, uma alternativa viável de recirculação de água visando redução de perdas, poderia ser obtida pelo uso de água fresca nas bombas que requerem alto vácuo e, a seguir, o uso desta mesma água para prover água de selagem para bombas de menor vácuo.

A FIGURA 5.14 abaixo ilustra um sistema deste tipo. Uma outra alternativa seria o emprego de um sistema de recirculação onde a temperatura da água recirculada é controlada pela sua diluição, termostaticamente controlada, com água fresca.

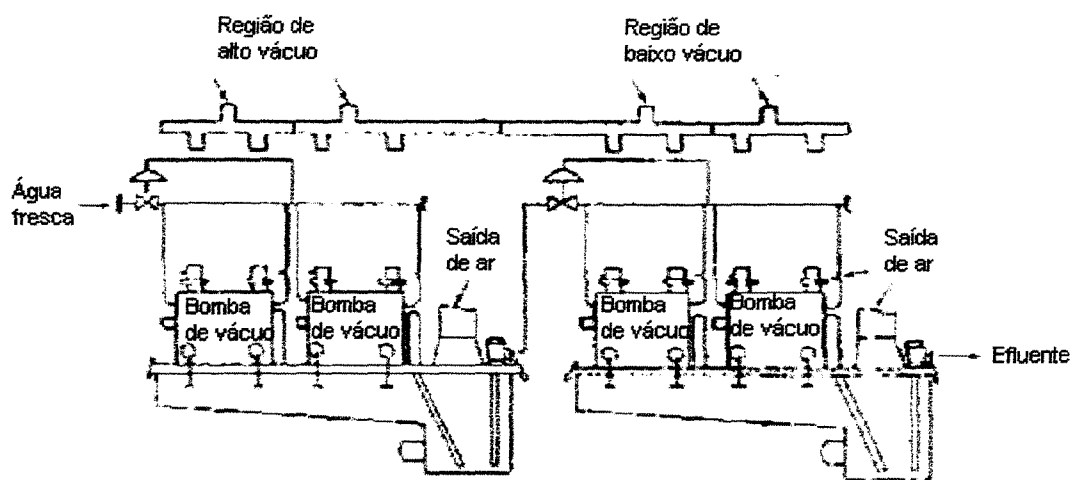


FIGURA 5.14 - Sistema de água de selagem de bombas de vácuo em cascata

FONTE - SPRINGER, 1993. p. 199

iii.) O próximo ponto a ser considerado para o sistema proposto de recirculação é a água dos chuveiros do feltro.

O melhor método de manuseio de água para de chuveiro de feltro é a minimização de seu volume pelo uso de chuveiros de alta pressão e baixo volume.

Pelos dados fornecidos pela equipe técnica da Ripasa tem-se que a vazão de água nos sistema de chuveiros de feltro da máquina de papel 1 é igual a 2.700 l/min, o que equivale, considerando-se a recomendação apresentada na TABELA 3.9, isto é, redução da vazão total a 250 l/min, a um potencial de redução equivalente a 91%

Já para a máquina da papel 2 tem-se que a vazão de água nos sistema de chuveiros de feltro é igual a 883 l/min, o que equivale, considerando-se a recomendação apresentada na TABELA 3.5, a um potencial de redução equivalente a 72%

Tal modificação de chuveiros (de baixa pressão para alta pressão) requer um completo redesenho do sistema de limpeza de feltro, o que pode resultar em redução do número de chuveiros, redundando em ainda maior economia de água.

Desta forma, recomenda-se à equipe técnica da Ripasa a condução de um estudo visando a otimização do sistema de chuveiros das máquinas de papel.

iv.) Um outro passo consiste no máximo uso da água branca clarificada, isto é, aquela tratada por qualquer sistema de remoção de sólidos. Essa água poderia ser empregada nos chuveiros lavadores de tela, na caixa de entrada, etc. Tais aplicações pressupõem a produção, bem controlada, de água branca clarificada com baixo teor de sólidos suspensos.

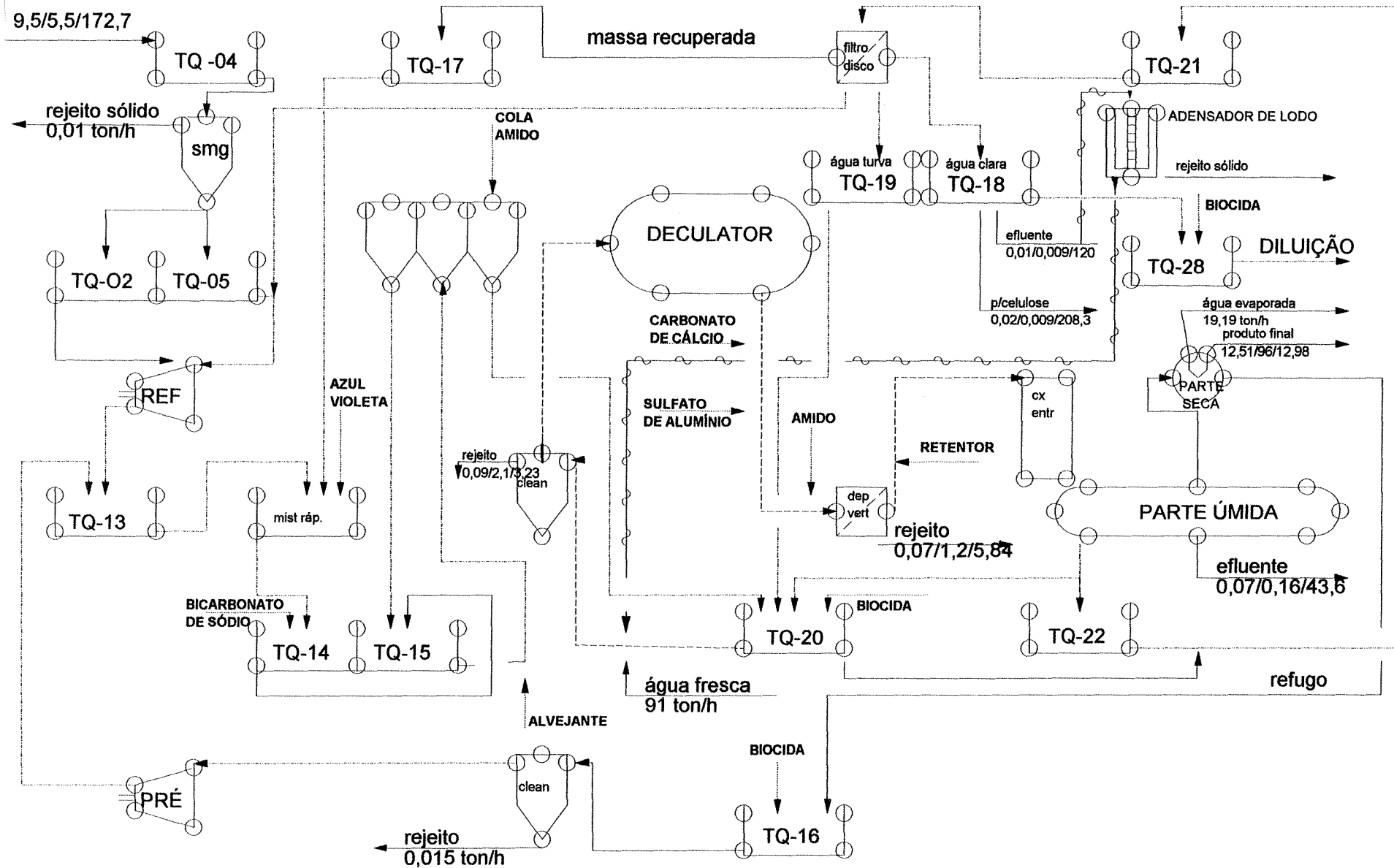
Apesar de todos os planejamentos para fechamento de circuito acima citados, a proposta final deste trabalho é a inserção de um adensador de lodo, obviamente em dimensões industriais, à saída de efluentes enviados para a fábrica de celulose do tanque 18 (máquina de papel 1) e do tanque 211 (máquina de papel 2), conforme demonstrado nos esquemáticos dos sistemas de água branca apresentados nas FIGURAS abaixo:

FIGURA 5.15: Fluxograma proposto de água - máquina de papel 1

FIGURA 5.16: Fluxograma proposto de água - máquina de papel 2

Observa-se desta forma um potencial de redução de consumo de água fresca de 208,3 m³/h, para a máquina de papel 1 (56%), e 267,2 m³/h, para a máquina de papel 2 (50%), se considerarmos somente o reuso da água branca efluente, e não daquela que retorna para a fábrica de celulose.

FLUXOGRAMA PROPOSTO DE ÁGUA - MPI 360 ton papel/dia



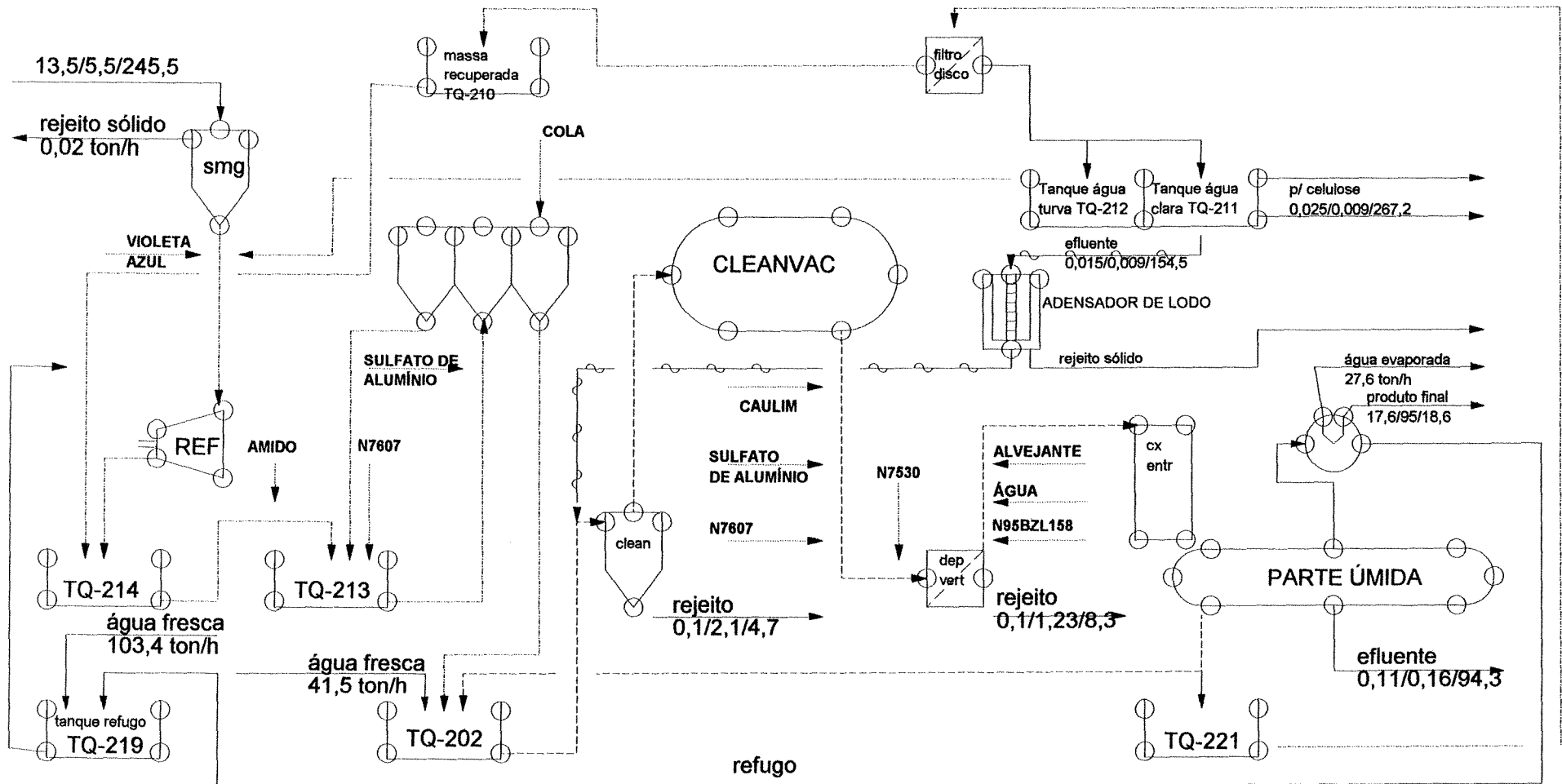
XX/XX/XX

vazão total (ton/h)
consistência (%)
vazão total de sólidos (ton/h)

— circuito primário
— circuito secundário
— circuito terciário

— circuito proposto

FLUXOGRAMA PROPOSTO DE ÁGUA - MPII 480 ton papel/dia



5.4. Cálculos de acúmulos de sólidos dissolvidos no processo de fechamento do circuito de água branca

Uma contabilização mais precisa do acúmulo químico pode ser desenvolvida da seguinte maneira. Um esquema simplificado para o fluxo de água por uma máquina de papel é mostrado na FIGURA 5.17.

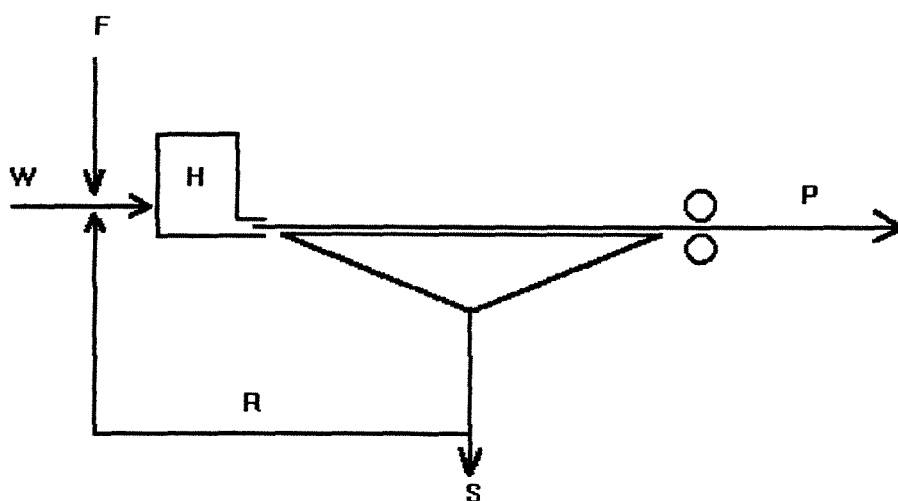


FIGURA 5.17: Esquema simplificado para o fluxo de água em uma máquina de papel

FONTE – ALEXANDER, 1977. p. 118

A água afluyente inclui os seguintes fluxos:

F = Água fresca adicionada diretamente ao processo de fabricação, juntamente com a água empregada para diluição de aditivos;

R = Água branca retornada ao sistema;

W = Água associada à polpa celulósica.

A água efluente inclui:

P = Água que sai na folha para secagem nos cilindros secadores;

S = Água branca efluente;

R = Água branca removida na tela mas ainda no sistema.

A água total é:

H = Fluxo de água na caixa de entrada, assumido constante.

Algumas definições básicas adicionais são:

r = Razão de reciclo. Relação mássica entre água branca retornada e fluxo na caixa de entrada:

$$r = R/H \quad (5.1)$$

Y = Fluxo mássico da espécie y entrando no sistema com os materiais novos.

$(y)_{I,r}$ = Concentração da espécie y na corrente I, na razão de reciclo r .

Por balanço de massa:

$$H = F + R + W = P + S + R \quad (5.2)$$

$$F + W = P + S \quad (5.3)$$

Qualquer espécie de sólidos dissolvidos terá a mesma concentração ao longo do sistema no equilíbrio (ALEXANDER, 1977), ou:

$$(y)_{H,r} = (y)_{P,r} = (y)_{S,r} = (y)_{R,r} \quad (5.4)$$

No equilíbrio, o fluxo mássico de saída do sistema de qualquer espécie y será:

$$Y = P(y)_{P,r} + S(y)_{S,r} \quad (5.5)$$

Aplicando-se 5.5 em 5.4 e rearranjando-se tem-se:

$$(y)_{H,r} = Y/(P + S) \quad (5.6)$$

Combinando-se as equações 5.1, 5.2 e 5.6 tem-se:

$$(y)_{H,r} = Y/[H(1 - r)] \quad (5.7)$$

A equação 5.7 relaciona a concentração na caixa de entrada de qualquer espécie ao seu fluxo mássico de entrada e à razão de reciclo.

O termo “fator de enriquecimento” é definido como a razão entre a concentração na caixa de entrada de uma dada espécie em um grau r de reciclo e a mesma concentração em um grau zero de reciclo. Isso pode ser expresso como:

$$EF_r = (y)_{H,r}/(y)_{H,r=0} = [1/(1 - r)] \quad (5.8)$$

$$(y)_{H,r} = [EF_r] [(y)_{H,r=0}] \quad (5.9)$$

A FIGURA 5.18 representa a curva da equação 5.8, o fator de enriquecimento como uma função da fração da água branca da máquina de papel sendo reciclada. Por definição, este fator de enriquecimento é igual a 01 com reuso zero, isto é, se não há reciclo de água na máquina de papel, os únicos sais da caixa de entrada são provenientes da simples adição de materiais não fibrosos.

À medida em que a água branca é recirculada, alguns sólidos dissolvidos retornam à caixa de entrada para uma segunda, terceira, quarta passagem, etc. Quanto maior a fração de água recirculada, maior a concentração equilíbrio resultante. O incremento no fator de

enriquecimento reflete isso. Como mostrado na FIGURA 5.18, $E_f = 2$ em $r = 0,50$, 4 em $r = 0,75$, 10 em $r = 0,90$, 20 em $r = 0,95$, chegando a 160 em $r = 1,00$.

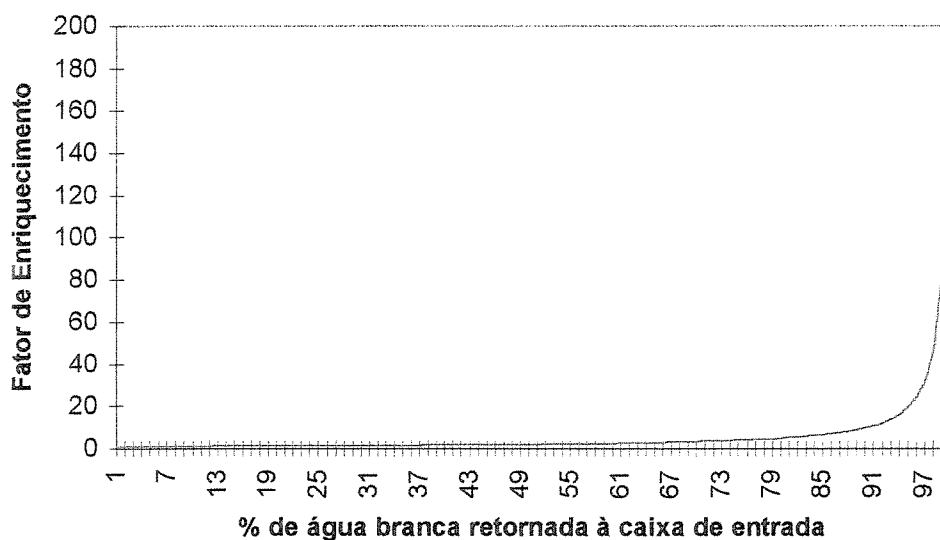


FIGURA 5.18 – Fator de Enriquecimento em função da porcentagem de água retornada à caixa de entrada

FONTE – ALEXANDER, 1977. p. 119

Uma análise da FIGURA 5.18 permite a previsão do incremento da concentração de sólidos dissolvidos conseqüente de um aumento na recirculação de água branca, com todas as outras condições permanecendo fixas. Sendo assim, se uma planta planeja fechar o seu sistema de 80% de recirculação ($EF_{0,8} = 5$) para 95% ($EF_{0,95} = 20$), a concentração de sólidos dissolvidos será aumentada por um fator de 4,0.

É aparente que a fração de reciclo pode ser variada através de uma ampla faixa sem alteração significativa na natureza química da água branca. A literatura mostra que o incremento da concentração de sólidos dissolvidos torna-se complicadora acima de aproximadamente 95% de fator de reciclo.

Abaixo são apresentados os cálculos para determinação das razões de reciclo r e dos fatores de enriquecimento para as máquinas de papel 1 e 2, baseados nos valores de balanço de água apresentados nas FIGURAS 5.11 e 5.12 e fornecidos pela equipe técnica da RIPASA:

Máquina de Papel 1:

Abertura do lábio	= 13 mm
Produção	= 12,98 t/h
Vazão na caixa de entrada	= 2.100 m ³ /h
Consistência na caixa de entrada	= 0,8%

$$R = 2.100 - 6 - 120 - 208 - 3 - 19 - 44 = 1.700$$

$$H = 2.100$$

$$r = R/H = 1.700/2.100 = 0,81$$

$$EF_r = 1/(1 - r) \Rightarrow EF_{0,81} = 1/(1 - 0,81) = 5,3$$

Máquina de Papel 2:

Abertura do lábio	= 7 mm
Produção	= 18,6 t/h
Vazão na caixa de entrada	= 2.600 m ³ /h
Consistência na caixa de entrada	= 1,1%

$$R = 2.600 - 5 - 154 - 267 - 8 - 28 - 1 - 94 = 2.043$$

$$H = 2.600$$

$$r = R/H = 2.043/2.600 = 0,79$$

$$EF_r = 1/(1 - r) \Rightarrow EF_{0,79} = 1/(1 - 0,79) = 4,7$$

Conforme estabelecido anteriormente, a seguir apresentam-se os cálculos para aumento da razão de reciclo levando-se em consideração o uso da manta M6, com potencial de redução de 37% em concentração de sólidos dissolvidos totais.

Para Máquina de Papel 1:

$$[\text{SDT}]_o = 1.143 \text{ mg/l (TABELA 5.2)}$$

$$\text{Redução de 37\%} \Rightarrow [\text{SDT}]_F = 720 \text{ mg/l}$$

$$[\text{SDT}]_o / [\text{SDT}]_F = 1.143 / 720 = 1,6$$

$$E_{Fo} = E_{F0,81} = 5,3$$

$$E_{Ff} = 5,25 \times 1,6 = 8,4$$

$$r = (E_F - 1) / E_F$$

$$r = (8,4 - 1) / 8,4 = 0,88$$

$$R = rH = 0,88 \times 2.100 = 1.850$$

$$R_{0,81} = 1.700; S_{0,81} = 3 + 6 + 120 + 208 + 44 = 381$$

$$R_F = R_{0,88} = 1.850 \quad \Rightarrow \quad S_F = 381 - (1.850 - 1.700) = 231$$

$$\text{Redução da geração de efluente} \Rightarrow 381 \rightarrow 231 = 39\%$$

Para Máquina de Papel 2:

$$[\text{SDT}]_o = 806 \text{ mg/l (TABELA 5.9)}$$

$$\text{Redução de 37\%} \Rightarrow [\text{SDT}]_F = 508 \text{ mg/l}$$

$$[\text{SDT}]_o / [\text{SDT}]_F = 806 / 508 = 1,6 \text{ mg/l}$$

$$E_{Fo} = E_{F0,79} = 4,7$$

$$E_{Ff} = 4,7 \times 1,6 = 7,5$$

$$r = (E_F - 1) / E_F$$

$$r = (7,5 - 1) / 7,5 = 0,87$$

$$R = rH = 0,87 \times 2.600 = 2.262$$

$$R_{0,83} = 2.166; S_{0,83} = 4,7 + 8,3 + 154,5 + 267,2 + 94,3 = 529$$

$$R_F = R_{0,87} = 2.262 \quad \Rightarrow \quad S_F = 529 - (2.262 - 2.166) = 433$$

$$\text{Redução da geração de efluente} \Rightarrow S_F = 529 \rightarrow 433 = 18\%$$

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no trabalho levaram a concluir que:

a) Os resultados obtidos nas determinações de sólidos e condutividade mostraram que há um maior teor de sólidos, dissolvidos e em suspensão, na água branca proveniente da Máquina 1. Já o efluente da Máquina 2 apresentou também um maior teor de sílica;

b) A água branca da colagem alcalina apresentou um maior teor de surfactante. Já a DQO se apresentou com significativas diferenças entre os efluentes;

c) Para melhor reutilização da água branca alcalina, será necessário o fechamento do sistema de circulação de água na fabricação do papel em três circuitos: primário, secundário e terciário. Para esse fechamento será necessária a implantação de alguns sistemas de tratamento, tais como: flotação, ultra filtração, troca iônica, ozonização, etc. A vantagem do circuito fechado é um melhor reaproveitamento dos aditivos e fibras de celulose, além de um consumo muito menor de água fresca, ambos gerando economia e melhorias ambientais;

d) Das mantas de filtração testadas observou-se que a manta mais eficiente na remoção de carbonato de cálcio é a manta rajada, com um percentual de redução de sólidos dissolvidos totais e de concentração de carbonato de cálcio igual a 37%;

e) Sugerem-se, como passos rumo ao fechamento de circuito: uso de água branca rica das caixas de vácuo da mesa plana e do “couch pit” no maior número possível de aplicações;

máximo uso da água branca clarificada (pós clarificador) nos chuveiros de tela, caixa de entrada, etc.; emprego de água branca clarificada nos anéis de água das bombas de vácuo; minimização do volume da água para chuveiro de feltro pelo uso de chuveiros de alta pressão e baixo volume; criação de um tanque de água limpa para toda a fábrica no qual toda água de refrigeração não contaminada é coletada da planta;

f) O uso da manta rajada, com potencial de redução de 37% em concentração de carbonato de cálcio, acarreta a redução das emissões de efluentes das Máquina 1 e Máquina 2 em 39% e 18% respectivamente, sem os problemas decorrentes do fechamento de circuito.

7. RECOMENDAÇÕES

Recomendam-se as seguintes proposições para o fechamento do circuito de água branca nas máquinas de papel:

a) A construção de um adensador de lodos piloto, de proporções semelhantes ao adensador de lodos de bancadas, para teste em planta.

b) O emprego da manta rajada, a que apresentou maior potencial de clarificação da água, no adensador piloto supracitado;

c) O uso de água branca rica das caixas de vácuo da mesa plana e do “couch pit” no maior número possível de aplicações

d) O máximo uso da água branca clarificada (pós clarificador) nos chuveiros de tela, caixa de entrada, etc.

e) O emprego de água branca clarificada nos anéis de água das bombas de vácuo; minimização do volume da água para chuveiro de feltro pelo uso de chuveiros de alta pressão e baixo volume

f) A criação de um tanque de água limpa para toda a fábrica no qual toda água de refrigeração não contaminada é coletada da planta;

g) A verificação da influência da sílica nos processos de deposição e incrustação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEL, S., Alkaline papermaking and rosin size. In: ALKALINE PAPERMAKING, 1985. **TAPPI Seminar Notes...** 1985.
- ALEXANDER, S.D., DOBBINS, R.J. The buildup of dissolved electrolytes in a closed paper mill system. **TAPPI Journal**. v.60, n.12, p. 117-120, Dec. 1977.
- CLARK, M., GUIDOTTI, P., HARTUNG, R. Newsprint mill recycles white water and derives energy from the sludge. **Paper Technology Journal**. p. 14-16, May. 1995.
- CORTESE, J. S. Organic deposit control in neutral/alkaline papermaking systems. In: NEUTRAL/ALKALINE PAPERMAKING, 1990. **TAPPI Short Course Notes...** 1990. p. 201-204.
- COURTNEY, S. M. Water system closure. **TAPPI Journal**. v. 62, n. 10, p. 47-50, Oct. 1979.
- CUNNINGHAM, G. W. Deposit control in alkaline papermaking systems. In: PIRA CHEMICAL NEUTRAL PAPERMAKING SEMINAR, 1, 1987, Slough. **PROCEEDINGS...** Surrey: Pira Paper and Board Division, 1987. v. 1.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

Cap. 4: Fundamentos da química aplicada ao tratamento de água. p. 69-100.

EICHINGER, R. **Stock additives**. p. 611-616

ELVERS, B., HAWKINS, S., RUSSEY, W. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**.

Weinheim, v. A18, p. 545-691, 1991.

FELÍCIO, C. Brasil começa a garantir a água do futuro. **Gazeta Mercantil**. p. A-1 e A-10, Out.

1996.

HAGEMEYER, R. W. History of neutral/alkaline papermaking. **SHORT COURSE NOTES...**

Tappi, 1990.

HAMM, U. Water circuits and effluent treatment. p. 640-645.

HELLER, P., SCOTT, W. E., SPRINGER, A. M. Potential operational problems under conditions

of complete water reuse. **TAPPI Journal**. v. 62, n. 12, p. 79-84, Dec. 1979.

HERNER, B., Neutral sizing systems allows fast, easy conversion for acid machines. **Pulp and**

Paper. p. 141, Jan. 1990.

HIGUCHI, K. New applications of Fibax. **Tappi Journal**. v.47, p. 62-65, Jul. 1993.

HUSBAND, R. M. Considerations of the conversion of the paper machines of the Ripasa paper

mill at Americana, Brasil, to alkaline processing with the PCC filler of Quimbarra S.A. **Poly-**

Pulp Technologies. Connecticut, Sep. 1996.

JANÉ, J. V. El encolado neutro y el uso del CO_3Ca como carga en el papel. **Investigación y Técnica del Papel**. v. 21, n. 80, p. 393-406, Apr. 1984.

LAWTON, W. G. Alkaline papermaking experience at Simpson Plainwell Paper Co. **TAPPI Journal**. p. 59-63, Apr. 1979.

LINDHOLM, G., JANTUNEN, E. Treatment and reuse of process water in pulp and paper industry, steps toward effluent free operation.

MAHER, J. E. The role of alkenyl succinic anhydride in alkaline papermaking. In: PAPERMAKERS CONFERENCE, **Proceedings...** TAPPI, 1982, p. 45-50.

MATTISON, R. J., BIER, T. H. Fiber recovery increases water reuse and reduces waste treatment costs. **TAPPI Journal**. v. 57, n. 4, p. 66-70, Apr. 1974.

MENDES, C. G. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. São Carlos: USP 1989. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 1989.

MORTON, J. Fundamentals of rosin sizing. In: ADVANCED TOPICS IN WET END CHEMISTRY SEMINAR, 1985. **TAPPI Seminar Notes...**, 1985.

ORMEROD, D. Control of deposits in alkaline papermaking systems. In: ADVANCED TOPICS IN WET END CHEMISTRY, 1989. **TAPPI Short Course Notes...**, 1989. p. 71-84.

PANCHAPAKESAN, B. White water reuse and savealls.

PANCHAPAKESAN, B. Closed white water system designs. In: PAPERMAKERS CONFERENCE, 1993, **PROCEEDINGS...** TAPPI, 1993. v.1, p. 219-226.

PENNIMAN, J. G. Calcium carbonate-alkaline size process offers benefits in paper manufacturing. **Paper Trade Journal**. v. 164, n. 15, p. 34-35, Aug. 1980.

PINHO, M. N., GERLADES, V. M., ROSA, M. J., AFONSO, M. D., FIGUEIRA, H., TABORDA, F., ALMEIDA, G., GANHO, R., CREUSEN, R., HANEMAAIJER, J., GAETA, S., AMBLARD, P., GAVACH, C., GUIZARD, C. Water recovery from bleached pulp effluents. **TAPPI Journal**. v. 79, n. 12, p. 117-124, Dec. 1996.

PIRES, F. S., KUAN, G. S. S., BENAZZI, R. C., BUGAJER, S. Preparação da massa. In: D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação do Papel**. São Paulo: SENAI IPT, 1988. p. 583-656.

RICKETTS, J. D. Considerations for de closed-cycle mill. **TAPPI Journal**. v. 77, n. 11, p. 43-49, Nov. 1994.

ROBERTS, J. C. (1990). Overview and theories of neutral and alkaline sizing. **SHORT COURSE NOTES...** TAPPI.

SCATOLINI, M. E. **Utilização de mantas sintéticas não tecidas na remoção de algas em águas para irrigação localizada**. Campinas: FEA, UNICAMP, 1998. Plano de pesquisa para exame de qualificação de doutoramento - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

- SIERKA, R.A., FOLSTER, H.G. (1994). The treatment of whitewaters by adsorption and membrane techniques. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENT CONFERENCE, 1994, **PROCEEDINGS...** TAPPI, 1994, v.1, p. 249-258.
- SOUSA, P. R. L. Tendências em colagem alcalina de papéis. **Pesquisa e Desenvolvimento – RIPASA**. Limeira, Fev. 1992.
- SPRINGER, A. M. **Industrial Environmental Control – Pulp and Paper Industry**. Atlanta: Tappi Press, 1993. Cap. 8: Possible process modifications in the stock preparation and paper machine areas. p. 194-223.
- VENTER, J. S. M. Approaches and principles of water recirculation in papermaking. **Paper Southern Africa**. v. 6, n. 5, p. 9-27, Sep. 1986.
- WALTER, J. Filtering recycled liquids in the paper mill. **APPITA Journal**. v.45, p. 296-300, Sep. 1993.
- WAY, O. W. Aditivos químicos no processo neutro/alcalino de fabricação de papel - uma revisão. In: 23º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1990, São Paulo. **ANAIS...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1990 p. 383-388.
- WEBB, L.J., The chemistry of neutral papermaking introductory background. **Pira Paper and Board Division**. Feb. 1987.
- WILEY, R. C., GOLDSBERRY, H. A., Planning a successful ASA conversion. In: NEUTRAL/ALKALINE PAPERMAKING, 1990 **TAPPI Short Course Notes...**1990.

Calidad y maquinabilidad, a través del control de la química de la parte húmeda. **NALCO**

Actualidad y Tecnología. N. 11, Fev. 1995.

Zero waste in the paper industry. **DEGREMONT News**. Rueil-Malmaison, n. 2, Jun. 1995.

Cobrança pela utilização dos recursos hídricos estaduais - minuta de anteprojeto de lei.

Membrane processing allows Stora Nymölla AB to go “green”. **TAPPI Journal**. v. 79, n. 12, p. 221-222, Dec. 1996.