

VALÉRIO ARAÚJO FROSSARD

**PRÉ-IMPREGNAÇÃO DE CAVACOS DE EUCALIPTO COM
EFLUENTES SETORIAIS NA POLPAÇÃO KRAFT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

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

T

F938p
2010

Frossard, Valério Araújo, 1971-
Pré-impregnação de cavacos de eucalipto com efluentes
setoriais na polpação Kraft / Valério Araújo Frossard.
– Viçosa, MG, 2010.
x, 55f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Cláudio Mudado Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográfica: f. 50-55.

1. Madeira - Química. 2. Cavacos. 3. Eucalipto - Aspectos
ambientais. 4. Polpação alcalina por sulfato. 5. Indústria
de celulose. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD. 634.9813

VALÉRIO ARAÚJO FROSSARD

**PRÉ-IMPREGNAÇÃO DE CAVACOS DE EUCALIPTO COM
EFLUENTES SETORIAIS NA POLPAÇÃO KRAFT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 01 de Julho de 2010

Prof. José Lívio Gomide
(Co-orientador)

Prof.(a). Ann Honor Munteer
(Co-orientador)

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Orientador)

À Deus;

À minha grande companheira e amada esposa Amanda;

Às minhas queridas filhas Isabel e Cecília;

À minha incentivadora mãe, Dibe;

Às minhas irmãs Valéria e Poliana.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, em especial a visionária equipe do LCP (laboratório de celulose e papel) pela iniciativa e realização do curso de mestrado profissionalizante em Tecnologia de Celulose e Papel.

À Cenibra - Celulose Nipo-Brasileira, por mais esta oportunidade e pelo apoio financeiro. Ao Chiba San e Eli, pela indicação e confiança a mim depositada.

Ao professor Orientador Cláudio Mudado pelas informações e constante disponibilidade.

Aos mestres, pela boa vontade na doação das informações.

Aos grandes colegas de trabalho, Beatriz, Cleide, Deílson, Gegê, Leandro, Leonardo, Márcio, Silvano, Wálaston e Waldo cujo companheirismo, sugestões e ajuda foram indispensáveis para realização deste trabalho.

Pela costumeira disponibilidade e ajuda da equipe do laboratório de pesquisa da florestal (Cenibra).

Aos alunos do LCP, Leonard de Almeida Batista, Gustavo Resende, Rodrigues, Roberta Bhering e Karla Brandão Franco, pelo apoio nos testes de biotratabilidade.

Aos colegas do curso Flávio Paoliello, Júlio, Flávio Correa e Leonardo Pimenta.

Aos Professores Co-orientadores José Lívio Gomide e Ann Munteer.

Finalmente, a todos que contribuíram de alguma forma para realização deste projeto de vida.

BIOGRAFIA

Valério Araújo Frossard, filho de Valfrido Frossard e Dibe Araújo Silva, nasceu em 30 de abril de 1971 em Coronel Fabriciano Minas Gerais.

Casado com Amanda A. B. Frossard, pai de Isabel e Cecília, residente na cidade de Timóteo-MG.

Concluiu o ensino médio no Colégio Municipal de Timóteo, com o curso técnico em Química. Em 1998 concluiu a graduação em Administração de empresas e Ciência contábeis, pela Universidade do leste de Minas - UNILEST.

Ingressou na Cenibra Celulose Nipo Brasileira em 1994, atuando no laboratório de pesquisa e desenvolvimento.

Em 2000 ingressou no programa de pós graduação *lato sensu* em tecnologia de celulose e papel pela Universidade Federal de Viçosa - UFV; concluído em 2003, apresentando como seminário e monografia o tema “Fechamento de circuitos em plantas de branqueamento de celulose kraft”.

Em Agosto de 2008 ingressou no programa de pós-graduação em ciência agrária, na área de Tecnologia de Celulose e Papel, pela Universidade Federal de Viçosa. Concluindo os requisitos necessários para obtenção do título de *Magister Scientiae* em julho de 2010.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 IMPORTÂNCIA DA IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS	3
2.2 TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DO CAVACO	4
2.3 PRINCIPAIS MECANISMOS DE IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS	5
2.4 VARIÁVEIS ASSOCIADAS À MADEIRA QUE AFETAM A IMPREGNAÇÃO. 6	
2.4.1- Espécie de madeiras.....	6
2.4.2 - Efeito da densidade da madeira	7
2.4.3 - Estrutura capilar e anatômica da madeira.....	8
2.4.4 - Efeito da lignina.....	9
2.4.5 - Efeito do teor de extrativos	10
2.4.6 Desacetilação na madeira de eucalipto.....	10
2.4.7. Teor de umidade dos cavacos	11
2.4.8. Presença de ar nos cavacos	11
2.5 VARIÁVEIS ASSOCIADAS AO PROCESSO QUE AFETAM A IMPREGNAÇÃO.....	12
2.5.1 - Efeito do tempo e temperatura.....	12
2.5.2 - Efeito do pH	13
2.5.3 - Efeito da granulometria dos cavacos	14
2.6 VANTAGENS DA REUTILIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	15
2.7 EFEITO DOS ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (ENP)	16
2.8 BIOTRATABILIDADE DO EFLUENTE NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO. .	17
2.8.1 Tratamento biológico (estudo de caso)	18

3 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 MATERIAL	19
3.1.1 Coleta e preservação dos cavacos	19
3.1.2 Coleta e caracterização dos efluentes setoriais	19
3.1.3 Determinação do volume de efluente combinado	21
3.1.4 Coleta e caracterização do efluente para o biotratamento	22
3.1.5 Determinação do volume de efluente para o biotratamento.....	23
3.2 MÉTODOS.....	24
3.2.1 Caracterização física e classificação dos cavacos.....	26
3.2.2 Caracterização química da madeira.....	27
3.2.3 Pré-tratamento dos cavacos	27
3.2.4 Cozimentos	28
3.2.5 Ensaio de biotratabilidade	30
3.2.5.1 Sistema de tratamento.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA SEM A PRÉ-IMPREGNAÇÃO.....	31
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA APÓS PRÉ-IMPREGNAÇÃO.....	34
4.3 AVALIAÇÃO DO COZIMENTO ANTES E APÓS A PRÉ-IMPREGNAÇÃO ..	38
4.3.1 Efeito da pré-impregnação dos cavacos no licor preto fraco.....	40
4.4 EFEITO DA PRÉ-IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS NA QUALIDADE DA POLPA.....	42
4.5 TRATABILIDADE DO EFLUENTE COMBINADO	44
5.CONCLUSÕES	49
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Alteração dos principais componentes da madeira sob tratamento térmico.	13
Figura 2 - Fluxograma dos pontos de coleta dos efluentes setoriais.....	20
Figura 3 - Representação esquemática do experimento.....	24
Figura 4 - Rampa de cozimento	29
Figura 5 Representação Esquemática do Sistema de Tratamento Laboratorial ...	30
Figura 6 - Álcali efetivo consumido e rendimento depurado dos cozimentos após pré-impregnação com efluente combinado.	40
Figura 7 - Teor de rejeitos dos cozimentos após pré-impregnação com efluente combinado.....	40
Figura 8 - Sólidos secos no licor preto fraco (base sólidos secos) antes e após pré-impregnação dos cavacos.....	41
Figura 9 - Teor de cloreto e potássio no licor preto fraco (base sólidos secos) antes e após pré-impregnação dos cavacos.....	42
Figura 10 - Viscosidade antes e após pré-impregnação dos cavacos com efluente setorial combinado.	43
Figura 11 - Ácidos hexenurônicos de polpa com e sem pré-impregnação de cavaco.....	44
Figura 12 - Sólidos suspensos totais avaliados nos reatores 1 e 2.....	45
Figura 13 - Remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) avaliada nos Reatores 1 e 2.....	46
Figura 14 - Carga da Demanda Química de Oxigênio (DQO) avaliada nos Reatores 1 e 2.....	47
Figura 15 - Micrografias do lodo biológico preliminar (a, b, c), Reator 1 (1a, 1b, 1c) e Reator 2 (2a, 2b, 2c). Ampliação 100X	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de produção para determinação do efluente composto.	20
Tabela 2 - Caracterização do efluente combinado utilizado na pré-impregnação.	21
Tabela 3 - Caracterização do efluente para biotratabilidade	22
Tabela 4 - Dosagens dos efluentes utilizados nos reatores no ensaio de biotratabilidade.	22
Tabela 5 - Dados de produção e vazão para cálculos de composição dos efluentes para biotratamento.	23
Tabela 6 - Identificação das amostras de pré-impregnação.....	25
Tabela 7 - Métodos de análise para madeira, polpa e efluentes	26
Tabela 8 - Condições de cozimento utilizadas no digestor MK	29
Tabela 9 - Caracterização da madeira sem pré-tratamento (referência).....	34
Tabela 10 - Caracterização dos carboidratos, grupos ácidos, lignina e extrativos da madeira após pré-impregnação com efluente combinado.....	35
Tabela 11 - Caracterização dos compostos inorgânicos da madeira após pré-impregnação com efluente combinado.....	36
Tabela 12 - Caracterização dos efluentes antes do biotratamento.	44

RESUMO

FROSSARD, Valério Araújo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Pré-impregnação de cavacos de eucalipto com efluentes setoriais na polpação kraft.** Orientador: Cláudio Mudado Silva. Co-orientadores: José Lívio Gomide e Ann Honor Mountheer

Uma maior eficiência na etapa de polpação requer uma eficiente fase de impregnação do licor nos cavacos. Conciliando esta necessidade ao reaproveitamento de água numa fábrica de celulose, este trabalho tem o objetivo de avaliar um efluente setorial capaz de impregnar os cavacos de *Eucalyptus* num sistema não pressurizado antes do cozimento. No estudo da pré-impregnação dos cavacos, foi utilizada uma composição de efluentes de água branca da linha de secagem e filtrado alcalino do branqueamento, variando a temperatura entre 85 e 95°C, com tempos de retenção de 60 e 90 minutos. A relação licor:madeira foi fixada em 4:1. Todos os cavacos após pré-impregnação passaram por uma etapa de cozimento no digestor laboratorial MK, objetivando $kappa\ 17 \pm 0,5$. O cozimento sem impregnação foi considerado como referência. O cozimento com a melhor eficiência foi escolhido para os testes ambientais em um estudo de caso, onde foi avaliada, em laboratório, a biotratabilidade do filtrado. Os grupos acetila, também responsáveis pelo consumo de álcali no digestor, reduziram de 2,15% para 1,35% após pré-impregnação dos cavacos. O pré-tratamento promoveu uma redução do consumo de álcali efetivo em 1,24% com conseqüente aumento do rendimento depurado em 0,97%. Com a reutilização do efluente, não foi observada variação do teor de cloreto e potássio no licor preto fraco. Nos cavacos impregnados houve aumento da concentração de sódio em três vezes, todos os resultados comparados a referência. Os demais elementos não processáveis (ENP) não apresentaram variações significativas nos cavacos. A composição do novo efluente gerado com a lixívia dos cavacos promoveu um aumento na carga hidráulica da estação de tratamento de efluentes em 5,5% e uma redução de 12,1% na remoção de DQO. As análises microscópicas e de sólidos suspensos totais não indicaram presença efetiva de toxicidade ao novo efluente produzido.

ABSTRACT

FROSSARD, Valério Araújo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2010. **Pre-impregnation of eucalyptus chips with effluents the process kraft pulping.** Advisor: Cláudio Mudado Silva. Co-advisors: José Lívio Gomide and Ann Honor Mounteer

Better pulping efficiency requires good chip liquor impregnation. This study aims at the evaluation of the use of effluents to impregnate Eucalyptus wood chips in a non-pressurized system prior to cooking. In the study, it was used a mixture of alkaline bleaching stage effluent and whitewater from pulp drying machine to pre-impregnate the chips. The pre-impregnation temperature varied between 85 and 95°C, with retention times of 60 and 90 minutes. The liquor:wood ratio was fixed at 4:1. All the chips after the pre-impregnation went through a stage of cooking in the MK laboratory digester aiming at kappa 17 ± 0.5 . The cooking essay that presented the best performance was chosen for the environmental tests in a case study, where it was evaluated the biottractability of the filtrate. Acetyl groups, also responsible for alkali consumption in the digester, reduced from 2.15 to 1.35% after the pre-impregnation. The pre-impregnation resulted in a reduction in the effective alkali consumption of 1.24%, and an increase in pulp yield of 0.97%. The use of effluent did not cause any variation on the chloride and potassium concentration in weak black liquor. The sodium concentration in the impregnated chips increased three times, all results were compared to the reference. The remaining non process elements (NPE's) showed no significant variations in the chips. The composition of the new effluent from wood chips pre-impregnation caused increase in the hydraulic load the treatment plant effluent by 5.5% and a reduction of 12.1% in COD removal. The microscopics analysis and total suspended solids did not indicated effective presence of toxicity in new effluent produced.

1 INTRODUÇÃO

A impregnação dos cavacos de madeira dentro do digestor é uma tecnologia bem conhecida e também considerada uma fase importante no processo industrial. Esta etapa objetiva maior eficiência na dissolução dos constituintes químicos da madeira, promovendo assim a separação das fibras de celulose.

Esta nova possibilidade de impregnação permite a lixiviação de parte dos compostos indesejáveis ao cozimento, conciliado a reutilização do efluente, que atualmente é enviado diretamente à estação de tratamento.

Na polpação os efeitos de uma pré-impregnação estão mais evidenciados na redução do álcali efetivo, devido à maior penetração do licor branco no cavaco, o que propicia um cozimento menos drástico e conseqüentemente um maior rendimento.

A impregnação dentro do digestor promove a difusão dos fragmentos de compostos dissolvidos da madeira para fora da estrutura dos cavacos, em contra fluxo com os íons ativos de cozimento que continuam a penetrá-los. O transporte e remoção desses fragmentos dissolvidos de constituintes da madeira são realizados com trocas de licores.

Em toda literatura consultada não foi encontrado estudo que utilizasse pré-impregnação dos cavacos em vasos ou tanques atmosféricos.

A técnica de impregnação dos cavacos fora do digestor promove a remoção do sistema de parte dos compostos (grupos acetila, extrativos, dentre outros) indesejáveis ao processo de cozimento, pois estes demandam um maior consumo de álcali e uma maior temperatura, causando conseqüentemente perda de viscosidade e rendimento.

Outra vantagem é o reaproveitamento de todo o filtrado alcalino, que antes era enviado para estação de tratamento. Com a pré-impregnação, este filtrado será reutilizado juntamente com a água branca da secagem formando o efluente combinado impregnante.

O filtrado proveniente das torres de extração alcalina do branqueamento possui elevado residual de sódio.

A utilização desse efluente na impregnação dos cavacos promove o reaproveitamento deste elemento que, após cozimento é enviado para área de recuperação juntamente com o licor preto e reaproveitado no ciclo de sódio.

Outros benefícios imensuráveis em laboratório podem ser obtidos com a imersão total dos cavacos no impregnante. Esta imersão pode promover uma limpeza nos cavacos com a remoção de areia e finos, como consequência, a redução da depreciação das peneiras da depuração marrom e redução do teor de sólidos no licor. Pode remover também, juntamente com a lixívia, contaminantes leves como plástico e borracha provenientes do pátio de madeira.

Outro benefício com a lavagem dos cavacos é a provável redução no consumo de água de lavagem no branqueamento em função de uma melhor qualidade de polpa marrom produzida. Espera-se uma maior homogeneidade do número kappa da polpa após descarga do digestor.

No estudo do pré-tratamento dos cavacos com efluentes provenientes de branqueamento, dois inconvenientes podem ser citados. O efeito dos elementos não processáveis (ENP) no sistema de recuperação química, principalmente cloreto e potássio e a tratabilidade do novo efluente produzido. Neste último, pode haver comprometimento da estação de tratamento de efluente com o aumento da carga hidráulica, aumento de compostos recalcitrantes e possível aumento da toxicidade.

Com a técnica de pré-impregnação, os compostos orgânicos lixiviados da madeira não serão mais enviados para queima na caldeira, juntamente com o licor preto. Estes compostos serão enviados para o efluente, onde deverão ser degradados na estação de tratamento de efluentes.

Este estudo teve por finalidade avaliar os efeitos relacionados à pré-impregnação dos cavacos com o reaproveitamento de efluente setorial, aos possíveis ganhos de rendimento e redução do álcali efetivo no digestor. E por fim, avaliar os impactos do novo efluente gerado à estação de tratamento biológico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 IMPORTÂNCIA DA IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

Para um bom desempenho na polpação é ideal que o cavaco esteja o máximo possível impregnado antes de elevar a temperatura para atingir a fase de deslignificação principal ou massiva no digestor.

A grande vantagem de uma eficiente impregnação nos cavacos é o ganho de seletividade, que significa alta deslignificação com baixa degradação de carboidratos. Pode ser medida tanto pela relação rendimento depurado/número kappa ou viscosidade da polpa/número kappa.

O consumo de álcali (hidroxilas) pela madeira já inicia em temperatura ambiente e vai aumentando conforme aumenta a temperatura ou a concentração de hidroxilas. Quanto mais álcali efetivo a madeira consumir antes da fase de deslignificação, maior poderá ser a perda de rendimento que ela sofrerá. Uma parte das hemiceluloses é degradada já na fase de impregnação dos cavacos e posteriormente, durante a fase de elevação da temperatura para se alcançar a temperatura de cozimento.

Praticamente metade do álcali efetivo é consumida antes que as reações de intensa deslignificação tenham começado. Só a fase de impregnação dos cavacos no digestor representa uma perda de rendimento entre 5 a 10% base madeira original. Essa perda de rendimento é proporcional ao aumento da temperatura de impregnação.

Vários compostos da madeira se perdem por causa das reações que acontecem quando estes são atacados pelas soluções alcalinas. Esses compostos são tão sensíveis ao álcali que se não forem removidos na fase de impregnação, o serão em fases subseqüentes do cozimento.

Uma eficiente impregnação de cavacos, melhor distribuição da carga alcalina e extração/troca de licores contaminados com constituintes ou componentes dissolvidos da madeira, baixas temperaturas ao longo do cozimento e eficientes lavagens da polpa permitem uma maior retenção de hemiceluloses, menor consumo energético de vapor e maiores rendimentos em produção (FOELKEL,1977)

Trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de reduzir o custo de produção, buscando uma redução da carga alcalina, aumento de rendimento e melhoras nas características do produto final.

A pré-impregnação tem sido estudada como uma das alternativas possíveis, em que um tratamento prévio no cavaco poderia proporcionar estes ganhos.

2.2 TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DO CAVACO

Várias técnicas são utilizadas para facilitar a impregnação do licor no interior do cavaco. A tecnologia de impregnação dos cavacos dentro do digestor já é bem conhecida. A impregnação alcalina é a mais empregada e pode também ser feita em vasos pressurizados adicionais ao digestor.

Uma técnica muito utilizada é aplicação de vapor nos cavacos, expelindo o ar do interior da madeira. Segundo MALKOV *et al.* (2002), a pré-vaporização claramente conduz uma melhora na impregnação dos cavacos, onde o vapor aquece a madeira e elimina o ar do seu interior. Tem sido demonstrado que uma boa vaporização não implica em apreciável condensação de água no interior dos cavacos e quando o cavaco estiver coberto por líquido, a vaporização leva a uma alta absorção do líquido.

SOUZA (2003) cita que em realidade industrial o sistema é misto, ou seja, a madeira contém água e ar em seus vazios, sendo necessário um agente externo que equilibre o sistema e favoreça uma perfeita impregnação. Nestes casos o sistema normalmente utilizado é a pré-vaporização dos cavacos que promove a remoção do ar e eleva o teor de umidade.

BRIT *apud* D'ALMEIDA (1988) A pré-vaporização promove um cozimento mais uniforme através da impregnação com vapor condensado, onde o ar é deslocado por molhamento, promovendo um aumento na densidade do cavaco.

Uma tecnologia pouco aplicada é o uso do licor verde, que não conseguiu se firmar como uma operação industrial de sucesso, em parte porque as fábricas sempre possuem limitações em suas áreas de caustificação e forno de cal, ou ainda, pela ineficiência na filtração desse licor verde.

BAN *et al.* (2003) realizaram experimentos de impregnação do cavaco para verificar a sorção de sulfetos na madeira, utilizando o licor verde. Obtiveram bons resultados de concentração de sulfeto no cavaco com baixo tempo de retenção, baixa concentração de licor verde, porém sob elevadas temperaturas. Os efeitos no cozimento não foram relatados.

Outra técnica, sugerida por MOREIRA (2006) é a lixiviação ácida dos cavacos fora do digestor para remoção dos metais presentes no cavaco, objetivando redução no consumo de químicos no branqueamento e elementos não processáveis (ENP).

A Hidrotermólise em água surge como uma tecnologia ambientalmente amigável, em que a água é o reagente necessário para processar a matéria-prima. Uma seqüência de tratamentos pode começar com um estágio hidrotermal suave, em que os extrativos são removidos, as hemiceluloses são solubilizadas e a celulose é retida quase quantitativamente na fase sólida com alteração limitada da lignina (GARROTE *et al.*, 1999).

2.3 PRINCIPAIS MECANISMOS DE IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS

Segundo MALKOV *et al.* (2001) o transporte para os vazios do cavaco é realizado por dois mecanismos principais. O primeiro, por penetração, que se refere ao fluxo de líquido para os vãos cheios de ar no cavaco de madeira, sob gradiente de pressão.

O segundo mecanismo refere-se à difusão de íons solúveis ou de outros através da água sob a influência do gradiente de concentração.

A difusão necessita de água e atinge seu ótimo quando a madeira está saturada. A penetração se dá através dos vasos, parênquima e lumens das fibras (folhosas), traqueídeos via pontuações (coníferas).

De acordo com MIMMS *et al.* (1993) a cinética da impregnação da polpação kraft é complexa e pode ser dividida em etapas: transporte de íons de licor de cozimento para a superfície do cavaco; difusão dos íons para o interior do cavaco; reações químicas entre íons e os componentes da madeira; difusão dos produtos das reações do licor para o exterior do cavaco; transporte dos produtos de reação para o licor de cozimento.

A primeira e a segunda etapa representam a fase inicial da polpação, onde o licor penetra nos vazios do cavaco, chegando ao interior do mesmo por difusão, a penetração é um mecanismo físico, já a difusão é um mecanismo físico-químico.

D'ALMEIDA (1988) afirmou que em perfeitas condições, o fenômeno da impregnação possibilita o transporte dos agentes químicos pelas paredes da fibra até o local de reação, a lamela média, onde a lignina está altamente concentrada.

2.4 VARIÁVEIS ASSOCIADAS À MADEIRA QUE AFETAM A IMPREGNAÇÃO.

2.4.1- Espécie de madeiras

As principais espécies para produção de celulose mundial são o pinus (conífera) e o eucalipto (folhosa), com maior tendência de crescimento de consumo para o eucalipto. Uma vez que os países nórdicos, maiores produtores de celulose de fibra longa, estão cada vez mais restritos a disponibilidade de madeira, o eucalipto será a matéria prima para indústria de celulose no futuro.

Do ponto de vista operacional, a espécie da madeira é avaliada quanto a sua capacidade de penetrabilidade de líquidos para o interior dos cavacos.

BRITT apud D'ALMENDA (1988) afirmou que as folhosas são superiores em relação às coníferas, considerando as diferenças químicas, a estrutura morfológica e o sistema de condução de líquidos.

Segundo BUSNARDO *et al.* (1979) a superioridade das folhosas no processo não é apenas pelo menor teor de lignina, mas pela presença de vasos que permitem a penetração de líquidos e do fluxo para o interior da madeira.

2.4.2 - Efeito da densidade da madeira

Segundo WHER (1991) madeiras de densidade alta podem produzir cavacos com dimensões não uniformes e também dificultar a impregnação dos mesmos pelo licor de cozimento, levando ao incremento do consumo de reagentes químicos durante a polpação, aumentando o teor de rejeitos e reduzindo o rendimento do processo. Apresentam também maior teor de extrativos e lignina.

SILVA JÚNIOR (1995) e BARRICHELO *et al* (1979) observaram que madeiras de densidade básica elevada apresentam fibras mais espessas, com menor volume parenquimático e menor frequência de vasos, os quais podem estar obstruídos por tilos e dificultar com isso a impregnação dos cavacos. Concluíram também, que madeiras de densidade mais elevadas apresentam desvantagens durante a penetração do licor, sendo mais acentuado este efeito nas folhosas que nas coníferas.

Porém SHIMOYAMA (1990) estudou madeiras com alta densidade e não constatou nenhuma relação entre a densidade básica e a composição química da madeira.

GARCIA (1995) descreve que a densidade é resultado do conjunto de características anatômicas e químicas da madeira, porém não está quantificada a influência individual desses parâmetros sobre a densidade da madeira, o que pode justificar os resultados divergentes obtidos em diferentes pesquisas.

FONSECA *et al.* (2001) avaliaram em madeiras de eucalipto a influência da densidade na fase de impregnação do licor e constataram uma elevação no consumo de álcali com o aumento da densidade.

Conseqüentemente uma redução no rendimento. Para cada acréscimo de 30kg/m³ na densidade da madeira é necessário uma elevação de 0,9% na carga de álcali. Observaram ainda, que utilizando uma mistura de madeiras com baixa e alta densidade este efeito é minimizado.

Segundo LANNA *et al.* (2001) cozimentos com madeiras de densidades mais baixas apresentam menores consumos de álcali durante o cozimento.

MONFIENSKI *et al.* (2003) realizaram estudos com diferentes espécies de *Eucalyptus* e não encontraram correlações bem definidas entre a densidade básica da madeira e a demanda de carga de álcali ou o rendimento do processo .

GOMIDE *et al.* (2006) comentaram que a densidade da madeira representa o somatório de diversas características da madeira e nem sempre é possível estabelecer correlações perfeitas entre os resultados da produção de celulose e esta característica da madeira.

2.4.3 - Estrutura capilar e anatômica da madeira

Estrutura capilar pode ser definida como pequenos orifícios existentes nas células vegetais para passagem de líquidos. A sua influência na impregnação está associada à velocidade de penetração e difusão no sentido longitudinal, tangencial e radial. A madeira apresenta uma estrutura muito complexa, devido às diferenças em relação as suas estruturas anatômicas e composição química, resultado da interação destes constituintes.

Segundo STONE *et al.* (1956), a velocidade de penetração é muito sensível aos diâmetros dos capilares individuais, ao contrário da velocidade de difusão, que é mais influenciada pela área de secção cruzada de todos os capilares. A penetração no sentido longitudinal acontece somente através dos poros maiores, como lúmen das fibras ligado em série às pontuações dos poros das membranas, ou através de vasos nos casos das folhosas.

No sentido transversal, a penetração é diferente, pois as paredes celulares são ineficientes para movimento de líquidos devido ao pequeno diâmetro de seus capilares.

BARRICHELO *et al.* (1979) descreveram que as fibras, os elementos de vasos, e os parênquimas são células presentes em madeiras de folhosas, as quais funcionam como tecido de suporte, armazenamento e auxiliam também no transporte de água e nutrientes do tecido vegetal.

A estrutura anatômica da madeira está ligada diretamente aos fatores de crescimento da planta, que por sua vez são resultados naturais do desenvolvimento natural do tecido da madeira.

Segundo KLOCK (1995) este tecido é constituído para encontrar as necessidades naturais da árvore, e consistem em células de sustentação mecânica, condução, armazenamento e secreção. Todas estas funções estão direta ou indiretamente ligadas à capacidade de penetração de líquidos para o interior da madeira.

2.4.4 - Efeito da lignina

A principal ação dos agentes químicos na indústria de celulose, tanto no digestor quanto no branqueamento, é de reagir com a lignina. A lignina é hidrofóbica, portanto, dificulta a absorção de água. A lignina é o elemento da madeira mais agravante na produção de celulose branqueada, sua hidrólise alcalina no digestor promove cor e os fragmentos condensados da cadeia remanescente na polpa são de difícil remoção no branqueamento.

Os reagentes químicos do licor são transportados até a lamela média, estas responsáveis pela ligação entre as fibras, onde se concentra a maior parte da lignina, técnicas de impregnação na madeira facilitam a difusão do licor até esta região.

BUSNARDO (1981) e GOMIDE *et al.* (2000) observaram que na fase inicial do cozimento praticamente não ocorre nenhuma deslignificação da madeira, sendo removida uma pequena fração de lignina solúvel em álcali em baixas temperaturas. Presume-se então que durante a impregnação a lignina não sofre alteração significativa.

2.4.5 - Efeito do teor de extrativos

SMOOK (1997) descreve que os extrativos compõem uma extraordinária diversidade de compostos e suas proporções na madeira também variam amplamente. Segundo o autor os extrativos são representados, principalmente por ácidos graxos e ácidos resinosos, sendo que alguns são removidos por água quente.

Estes compostos são indesejáveis ao processo de polpação por aumentarem o consumo de reagentes químicos, gerarem pitch em tubulações e equipamentos e absorverem ligninas e cargas durante o processo de fabricação do papel.

A impregnação é afetada pela presença de resinas no cerne de coníferas, extrativos e tilose nas folhosas (BUSNARDO *et al.*, 1979).

Segundo GOMIDE *et al.* (2006) madeiras com teores elevados de extrativos, podem apresentar menor rendimento na polpação, com perdas de até 4% no rendimento, devido exclusivamente a remoção dos extrativos.

2.4.6 Desacetilação na madeira de eucalipto

O monitoramento do conteúdo de grupos acetil, através da técnica de desacetilação, é uma importante ferramenta no controle da eficiência da impregnação na produção de polpas alcalinas. Segundo ZANUTTINI *et al.* (2005) quando a madeira sofre uma ação térmica moderada ou uma ação química ácida ou alcalina, os grupos acetil são facilmente removidos. O mesmo autor sugere ainda, que é muito útil analisar o conteúdo e o perfil dos grupos acetil em madeira de eucalipto para determinação do nível de impregnação alcalina global.

A desacetilação é um parâmetro prático para a determinação da eficácia das impregnações em cavacos.

Através das análises de perfis de madeira de álamo, utilizando o micrótomo, ZANUTTINI *et al.* (2000) observaram que na impregnação dos cavacos com licor sob condição alcalina moderada, reações químicas como a desacetilação ocorrem durante a penetração.

Conforme GOMIDE (1979) a fase inicial no cozimento é que ocorre a desacetilação por completo, tal reação não consome álcali, entretanto, a neutralização do ácido acético formado, o consome.

2.4.7. Teor de umidade dos cavacos

A madeira estocada para celulose contém de 20 a 45% de umidade e quando seca ao ar apresenta aproximadamente 10% (BUSNARDO, 1979). Numa situação industrial, a movimentação dos cavacos no pátio, visa manter a madeira com um teor de umidade mais homogêneo.

Segundo GOMIDE (2000) apesar de não ser um fator limitante no processo de polpação kraft, conhecer os valores de umidade nos cavacos é fundamental para efetuar cálculos de ajuste no processo. O teor de umidade é importante para determinar corretamente o peso seco dos cavacos e calcular a quantidade dos reagentes de cozimento, e assim sua correta relação licor madeira (L:M).

FOELKEL (1977) relata que uma importante consideração a ser feita é o fato de que o fenômeno físico de entrada dos agentes de deslignificação no interior dos cavacos depende também do seu teor de umidade.

2.4.8. Presença de ar nos cavacos

Nos sistemas contínuos tradicionais o licor penetra nos cavacos à medida que a temperatura aumenta e o ar é expulso. A técnica de pré-vaporização é muito eficiente nesta função removendo o ar e elevando o teor de umidade para cerca de 60%, o que corresponde a cavidade cheia de água (D'ALMEIDA, 1988).

BUSNARDO *et al.* (1979) descreveram diversos modos de conseguir a completa impregnação com a retirada do ar, utilizando a técnica de pré-vaporização. Porém temperaturas elevadas (>120°C) iniciam o processo de pré-hidrólise dos carboidratos.

STONE *et al.* (1956) desenvolveram estudos de avaliação dos fatores que influenciam a penetração e difusão do licor nos cavacos, onde a presença de ar prejudica a penetração e a difusão de líquidos.

2.5 VARIÁVEIS ASSOCIADAS AO PROCESSO QUE AFETAM A IMPREGNAÇÃO.

2.5.1 - Efeito do tempo e temperatura

Na literatura os efeitos do tempo e da temperatura são considerados como variáveis de maior importância durante a fase de impregnação no digestor, porém o estudo de impregnação fora do digestor ainda é pouco abordado.

BUSNARDO (1981) fez referências diretas à fase inicial do processo de cozimento, relatando a influência e os valores do tempo e temperatura na zona de impregnação dos cavacos. Observou que a completa impregnação dos cavacos pelo álcali ocorre com 120 minutos a uma temperatura de 145°C.

GOMIDE *et al.* (2000) num estudo sobre a dissolução dos carboidratos observaram que os 60 minutos iniciais de cozimento a uma temperatura de 120°C correspondem a fase inicial do processo, isto é, a fase de impregnação.

D'ALMEIDA (1988 *apud* MACDONALD *et al.* 1969) afirmaram que a penetração se restringe ao período de aquecimento, estando completa ao atingir a faixa de 130 a 145°C, predominando a partir deste ponto a difusão.

A Figura 1 mostra o efeito da temperatura nos principais componentes da madeira sob tratamento térmico em condições (SUNDQVIST 2004).

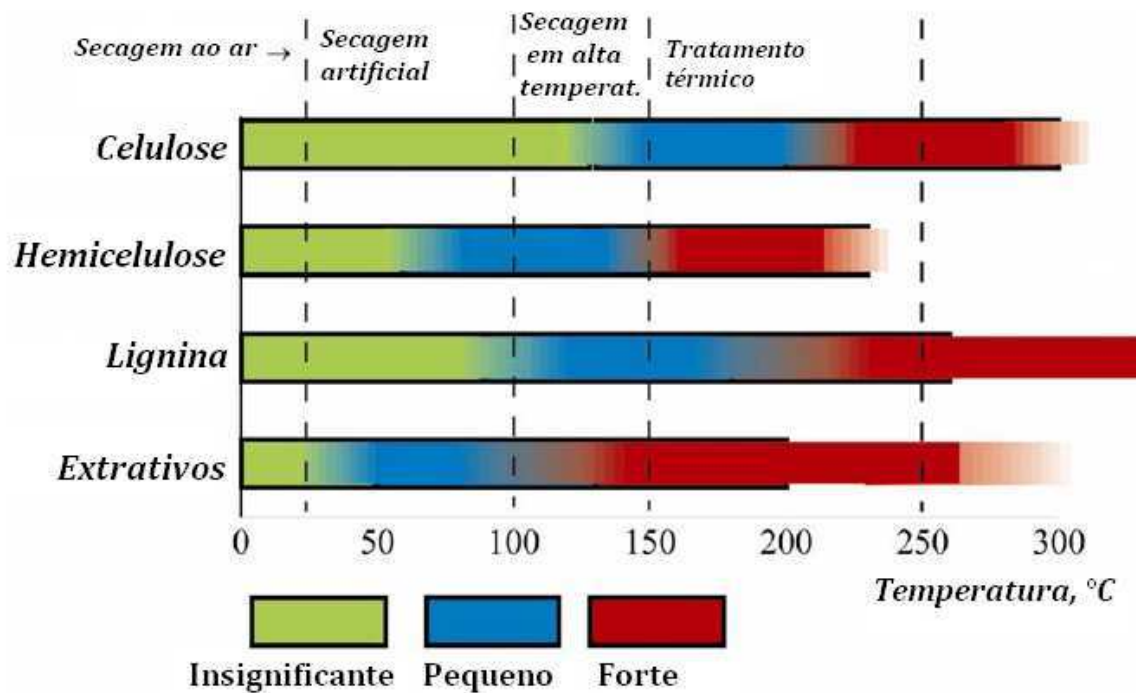


Figura 1- Alteração dos principais componentes da madeira sob tratamento térmico.

2.5.2 - Efeito do pH

A impregnação alcalina é um processo de difusão reativa em que uma frente móvel separa uma zona externa intumescida, submetida à reação, de uma zona interna intacta. Na impregnação alcalina de madeira de fibra curta, a zona de reação torna-se mais larga, e seu movimento, mais lento (ZANUTTINI, 2005).

De acordo com STONE (1956) soluções alcalinas penetram mais devagar que soluções ácidas. A velocidade de penetração no sentido longitudinal/transversal ocorre numa razão de 100:1 para coníferas e 10.000:1 para folhosas. Já a Difusão é mais efetiva em curtas distâncias, também envolvendo os capilares da parede celular e os poros maiores.

BORLEW *et al.* (1970) esclarecem que os resultados obtidos por STONE (1956), valem para solução neutra, em solução alcalina devido ao inchamento das fibras, a velocidade de difusão é praticamente a mesma em todas as direções.

2.5.3 - Efeito da granulometria dos cavacos

O comprimento dos cavacos foi considerado no passado a dimensão mais importante, porém estudos recentes mostram que a espessura exerce também influência marcante sobre o processo de impregnação dos cavacos e conseqüentemente, sobre a homogeneidade do processo de polpação kraft e qualidade da polpa celulósica obtida.

Segundo ALMEIDA (2003) o processo de impregnação de cavacos pelo álcali de cozimento ocorre por difusão e penetração. Quando por meio da difusão, o processo de impregnação ocorre na direção transversal, e por essa razão, a espessura dos cavacos é o parâmetro que pode restringir a penetração do licor de cozimento na superfície do cavaco, levando a maior geração de rejeitos e queda no rendimento depurado.

Quanto menores forem os cavacos, maior a superfície para entrada do licor. Entretanto, a produção de cavacos de dimensões muito pequenas não é totalmente favorável, devido à formação de finos, que são muito atacados pelo licor alcalino, aumentando sólidos suspensos no licor para evaporação. Material de dimensão muito pequena não é qualificado para a produção de celulose, pois consome muito licor alcalino, sofre extrema degradação no digestor e, com isso, prejudica o rendimento na conversão em celulose.

Um efetivo controle operacional dos picadores é fundamental para uma boa qualidade dos cavacos gerados, proporcionando menor variação no processo de polpação, com menor flutuação do número kappa da polpa produzida. Por isso, os cavacos são em geral produzidos de forma a terem dimensões que minimizem a geração de serragem (finos), mini-cavacos, lascas e cavacos espessos.

2.6 VANTAGENS DA REUTILIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

Segundo CARPINELLI (2007) o setor industrial é responsável por aproximadamente 25% do consumo de água no mundo e no Brasil 18%.

O setor industrial é intitulado como maior responsável pela poluição dos mananciais, já que seus resíduos, diferentemente do esgoto doméstico, em muitos casos, contêm substâncias químicas persistentes e difíceis de serem depuradas naturalmente ou tratadas depois de atingirem os corpos d'água. Por outro lado, é o setor que produz a maior renda por volume de água utilizada. No Brasil, o maior volume de água ainda é utilizado na irrigação (46%).

Segundo resumo executivo da Geo Brasil - Recursos Hídricos, a cobrança pelo uso da água passou a ser aplicada como instrumento de gestão com a Lei nº 9.433/97. Seu objetivo é reconhecer a água como bem econômico e dar ao usuário uma indicação de seu real valor, em função da quantidade e da qualidade existente e do uso a que se destina. Além disso, visa incentivar a racionalização do uso da água, além de obter recursos financeiros para o financiamento de estudos, programas, projetos e obras incluídos nos planos de gestão de recursos hídricos, como também para as despesas de implantação e custeio administrativo dos órgãos e entidades que integram o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

A abordagem jurídica abriu meios para cobrar uma taxa dos setores industrial, agrícola e de saneamento, cujas atividades provocam impacto sobre os rios.

No Brasil existem 144 comitês de rios estaduais e sete comitês de rios de domínio da União (Rios que cruzam mais de um Estado).

O comitê formado na bacia hidrográfica do Rio Doce, onde está localizada a fábrica da Cenibra é o CBH-Rio Doce. Este já está implementando mecanismos para cobrança pelo uso dos recursos hídricos.

2.7 EFEITO DOS ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (ENP)

Com intuito de preservar a área de recuperação química contra processos de incrustação e corrosão, o fechamento de circuitos e a reutilização de efluentes têm sido evitados nas fábricas de polpa celulósica.

A reutilização de efluentes no processo de polpação e branqueamento sempre traz à tona a questão dos ENP, indesejáveis principalmente pelo possível incremento de cloreto e potássio no sistema, comprometendo a segurança e eficiência das caldeiras de recuperação.

A identificação da concentração destes compostos é fundamental para o sucesso da reutilização dos efluentes na indústria de celulose.

EMUNDS *et al.* (2006) citaram que o acúmulo dos elementos não processáveis tais como cloreto, potássio, sílica, metais, etc. podem acarretar sérios problemas de incrustações e corrosão em caldeiras, tubulações, chuveiros lavadores e filtros.

Os principais efeitos dos ENP que dificultam a reutilização dos efluentes são o aumento da taxa de decomposição de agentes do branqueamento derivado do oxigênio, a formação de incrustações, o aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações, o acúmulo no sistema de recuperação e o incremento na geração de dregs e grits (TRAN *et al.*, 1990).

Portanto, o ideal é a otimização do uso dos efluentes por meio de tecnologias viáveis economicamente e ambientalmente. Além dos benefícios na qualidade da polpa produzida, redução do consumo de licor branco e recuperação de sódio, a reutilização dos efluentes setoriais na pré-impregnação dos cavacos por si só, torna-se viável, caso a cobrança pelo uso da bacia hidrográfica seja colocada em prática.

2.8 BIOTRATABILIDADE DO EFLUENTE NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO.

Na produção de celulose existe a formação de uma grande variedade de compostos que podem causar efeitos adversos aos organismos na estação de tratamento biológico. Constituintes naturais da madeira como fenóis, ácidos graxos e resinóicos presentes no licor, podem ser um dos responsáveis pela toxicidade.

Segundo SPERLING (1996) o principal efeito ecológico da poluição orgânica é o decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido.

Da mesma forma, no tratamento de efluentes por processos aeróbios, é fundamental o adequado fornecimento de oxigênio para que os microorganismos possam realizar os processos metabólicos conduzindo a estabilização da matéria orgânica.

Para que o efluente final seja lançado no corpo receptor devidamente tratado deve-se levar em consideração algumas ferramentas de controle do mesmo. Uma delas é o monitoramento dos microrganismos da ETE. O sistema de tratamento secundário aeróbio de efluentes é um processo biológico, onde principalmente as bactérias e protozoários oxidam a matéria orgânica, em um tanque de aeração, no qual o efluente é lançado. A eficiência do tratamento é diretamente dependente destes organismos. A natureza da microbiota presente é característica da temperatura, da idade do lodo, da saprobiedade, da quantidade de matéria orgânica biodegradável e da toxicidade do efluente, dentre outros (FURLEY et al, 2004).

Em laboratório, a biotratabilidade do efluente também pode ser determinada, utilizando reator por batelada seqüencial (RBS), na qual a biomassa encontra-se em suspensão, tal como ocorre no processo de lodos ativados. No entanto, todas as etapas do processo ocorrerão em um único tanque, quais sejam: oxidação biológica e decantação secundária, onde reação e separação tomam lugar em diferentes tempos.

Isto é conseguido através de ciclos de operação com durações definidas. Desse modo, o sistema RBS pode ser encarado como processo periódico, isto é, as condições do meio variam com o tempo (CYBIS, 1995).

2.8.1 Tratamento biológico (estudo de caso)

A estação de tratamento de efluentes (ETE) da Cenibra foi construída em 1988 e possui capacidade para tratar 132 milhões litros.dia⁻¹ de efluentes. Os efluentes gerados nas áreas de cozimento da madeira, lavagem e depuração da polpa, branqueamento e evaporação do licor negro são enviados à estação de tratamento, pois seu conteúdo em termos de matéria orgânica é elevado.

A unidade de branqueamento constitui-se na maior fonte de geração de efluentes líquidos, contendo altos teores de matéria orgânica, alta cor e, sobretudo, compostos organoclorados. Na Cenibra o branqueamento é constituído pelas Linhas 1 e 2, com as seqüências [DualD(EP)DPD] e [DHT(EP)DP], respectivamente.

Quando o efluente chega à estação de tratamento o pH é corrigido, em seguida é enviado para o decantador primário para a separação dos materiais sólidos. Passa pelas torres de resfriamento e antes de chegar aos tanques de aeração recebe o esgoto sanitário da fábrica e os nutrientes, para a depuração biológica. Após tratamento, o efluente é separado do lodo em decantadores, seguindo para descarte. O lodo resultante é desidratado e enviado 100% para as áreas de compostagem da empresa.

Os efluentes gerados nas áreas de manuseio da madeira, planta química, recuperação de produtos químicos e secagem da celulose possuem baixa quantidade de matéria orgânica. Os sólidos presentes nestes efluentes são decantados antes da mistura final dos fluxos, compondo o efluente geral da fábrica. A eficiência da estação de tratamento foi de 90% na remoção de DBO em 2009.

Os principais parâmetros de controle do efluente final na indústria, correspondem à consumo de água industrial, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SST), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), compostos organoclorados, expressos como haletos orgânicos adsorvíveis (AOX), teores de nitrogênio (N) e fósforo (P).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Coleta e preservação dos cavacos

Foram coletados aproximadamente 40kg de cavacos de eucalipto compondo uma mistura de clones da espécie *E. grandis* e *E. urophylla*, em julho de 2009 na saída do picador 6 da Cenibra - Celulose Nipo Brasileira. As toras provenientes deste picador foram previamente descascadas no campo. A classificação por tamanho e espessura foi realizada no laboratório. Para evitar a formação de bolor, os cavacos foram armazenados em sacos de polietileno e preservados com formaldeído, lacrados e armazenados sob refrigeração.

3.1.2 Coleta e caracterização dos efluentes setoriais

A Figura 2 mostra os pontos de coleta dos efluentes setoriais, onde foram coletados 40 litros das amostras: água branca coletada na secagem e filtrado alcalino do branqueamento, este último, proveniente da torre (EP). Os efluentes setoriais coletados foram armazenados sob refrigeração.

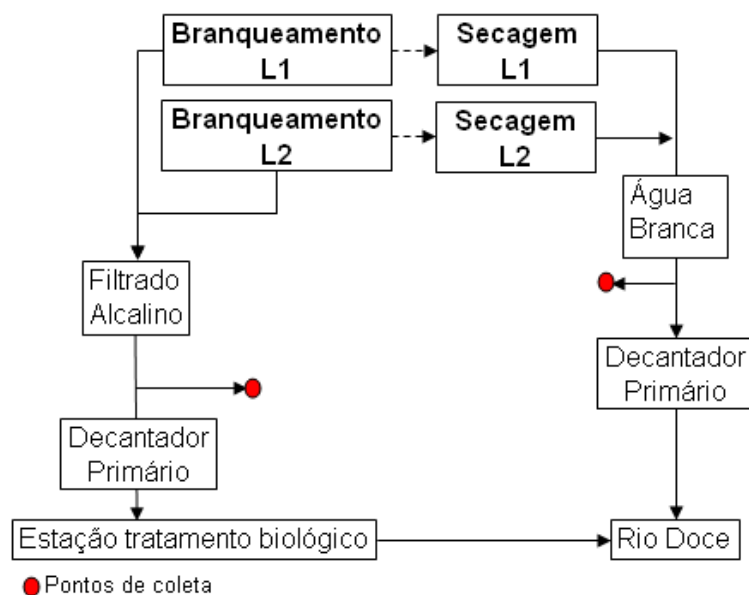


Figura 2 - Fluxograma dos pontos de coleta dos efluentes setoriais

Os dados para determinação da composição dos efluentes podem ser vistos na Tabela 1. Os efluentes foram misturados na proporção de 72% do filtrado alcalino e 28% de água branca, compondo o efluente denominado neste estudo como efluente combinado.

Tabela 1 - Dados de produção para determinação do efluente composto.

Dados de produção para determinação do volume de efluente combinado

*Consumo madeira, t.d ⁻¹	5018
*Vazão do efluente alcalino do branqueamento, m ³ .d ⁻¹	14400
*Vazão da estação de tratamento atual, m ³ .d ⁻¹	81452
Vazão necessária L:M 4:1, m ³ .d ⁻¹	20072
Vazão de água branca para completar L:M, m ³ .d ⁻¹	5672
Composição percentual de filtrado alcalino branqueamento, %	72
Composição percentual de água branca, %	28

Para caracterização físico-química dos efluentes, foram feitas as análises de pH, demanda química de oxigênio (DQO), condutividade, cor e metais. Os resultados da caracterização do filtrado podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização do efluente combinado utilizado na pré-impregnação

Cor real (mg L ⁻¹)	182
Condutividade (mS/cm)	2,77
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	821
pH	10,50
Mn (mg L ⁻¹)	0,009
Mg (mg L ⁻¹)	0,922
Cu (mg L ⁻¹)	0,102
Fe (mg.L ⁻¹)	0,035
Al (mg L ⁻¹)	0,115
Ca (mg L ⁻¹)	7,89
Na (mg L ⁻¹)	631
K (mg L ⁻¹)	21,4
Cloreto (%)	184
Insolúveis HCl como Si (mg L ⁻¹)	32,7

3.1.3 Determinação do volume de efluente combinado

O cálculo para determinação do volume necessário de efluente impregnante foi baseado no relatório de efluentes do DEMAQ/Cenibra, em médias diárias da produção da fábrica de janeiro a dezembro de 2009.

Considerando uma produção diária de 3.305 tsa.d⁻¹ de celulose, e um consumo de 5018 tsa.d⁻¹ de cavacos, são necessários aproximadamente 20.072m³.d⁻¹ de efluente para promover a impregnação dos cavacos a uma relação licor madeira igual a 4:1.

O estudo visa à utilização completa do filtrado alcalino do branqueamento, para maior reaproveitamento do sódio e compensação do *carry-over* a estação de tratamento biológico.

A disponibilidade do filtrado alcalino é de aproximadamente 14.400m³.d⁻¹, o que representa aproximadamente 72% do impregnante total. O restante foi completado com água branca da secagem.

3.1.4 Coleta e caracterização do efluente para o biotratamento

Foi coletado na entrada do reator biológico na estação de tratamento o efluente industrial e o lodo biológico utilizados no teste da biotratabilidade. A caracterização do efluente industrial pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização do efluente para biotratabilidade

DQO (mg.L ⁻¹)	1000
pH	6,56
Cor (mg.L ⁻¹)	607
Condutividade Elétrica (mS/cm)	2,16
Sólidos Suspensos Totais - SST (mg L ⁻¹)	197
DBO (mg L ⁻¹)	356

As análises ambientais foram realizadas somente na lixívia dos cavacos que após o cozimento apresentou a melhor eficiência em deslignificação.

Na composição dos reatores foram dosados 500 mL de efluente de entrada em cada reator, de acordo com a Tabela 4.

O biotratamento realizado somente com o efluente industrial foi identificado como Reator 1 (Referência), por retratar a condição atual do tratamento biológico da Cenibra. O Reator 2 foi destinado ao biotratamento do efluente combinado, composto pela lixívia, o efluente industrial e lodo biológico.

Tabela 4 - Dosagens dos efluentes utilizados nos reatores no ensaio de biotratabilidade.

REATOR	Composição
Reator 1	Referência - Efluente industrial (100%)
Reator 2	Efluente industrial (78%) + Lixiviado (22%)

3.1.5 Determinação do volume de efluente para o biotratamento

O cálculo para determinação do volume de efluente para o biotratamento foi baseado no relatório de efluentes do DEMAQ/Cenibra, em médias diárias da produção total da fábrica de janeiro a dezembro de 2009. A Tabela 5 mostra os dados de produção e vazão da Cenibra para determinação da composição dos efluentes tratados no estudo de caso.

A vazão atual da estação da Cenibra é de $81452 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, este valor acrescido do volume gerado da lixívia resulta num total de $100.210 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$. Deduzindo a vazão total de filtrado alcalino e da lixívia que acompanha os cavacos para o digestor obtém o volume do novo efluente gerado após a lixiviação, que foi de $85.210 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$. Isto representa um acréscimo na carga hidráulica da estação de tratamento em 5,5%.

O novo efluente lixiviado para o biotratamento é de $18.758 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$, o que representa 22% da nova vazão da estação de tratamento. O efluente industrial representa os 78%.

Tabela 5 - Dados de produção e vazão para cálculos de composição dos efluentes para biotratamento.

*Vazão estação de tratamento atual, $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	81452
*Vazão efluente alcalino do branqueamento, $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	14400
Vazão de água branca p/ completar L:M 4:1, $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	5672
Volume lixívia remanescente no cavaco após pré-impregnação, $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	1314
Vazão da estação de tratamento c/ novo efluente, $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	86210
Volume da carga hidráulica à estação de tratamento, $\text{m}^3.\text{d}^{-1}$	4758
Aumento da carga hidráulica à estação de tratamento, %	5,5
Composição percentual do novo efluente à estação de tratamento, %	22
Composição percentual de efluente industrial, %	78

* FONTE: RELATÓRIO EFLUENTE DIÁRIO DEMAQ/CENIBRA

3.2 MÉTODOS

Neste experimento foram realizadas 5 curvas de cozimento com 4 pontos em cada, para obtenção da equação e interpolação para kappa 17 \pm 0,5. Foi realizado triplicata de cada cozimento após confirmação do kappa 17, utilizando 600g secos de cavacos, totalizando 35 cozimentos. O delineamento simplificado de todo o experimental pode ser visto na Figura 3, onde é possível observar as condições do estudo da impregnação dos cavacos com efluente setorial combinado.

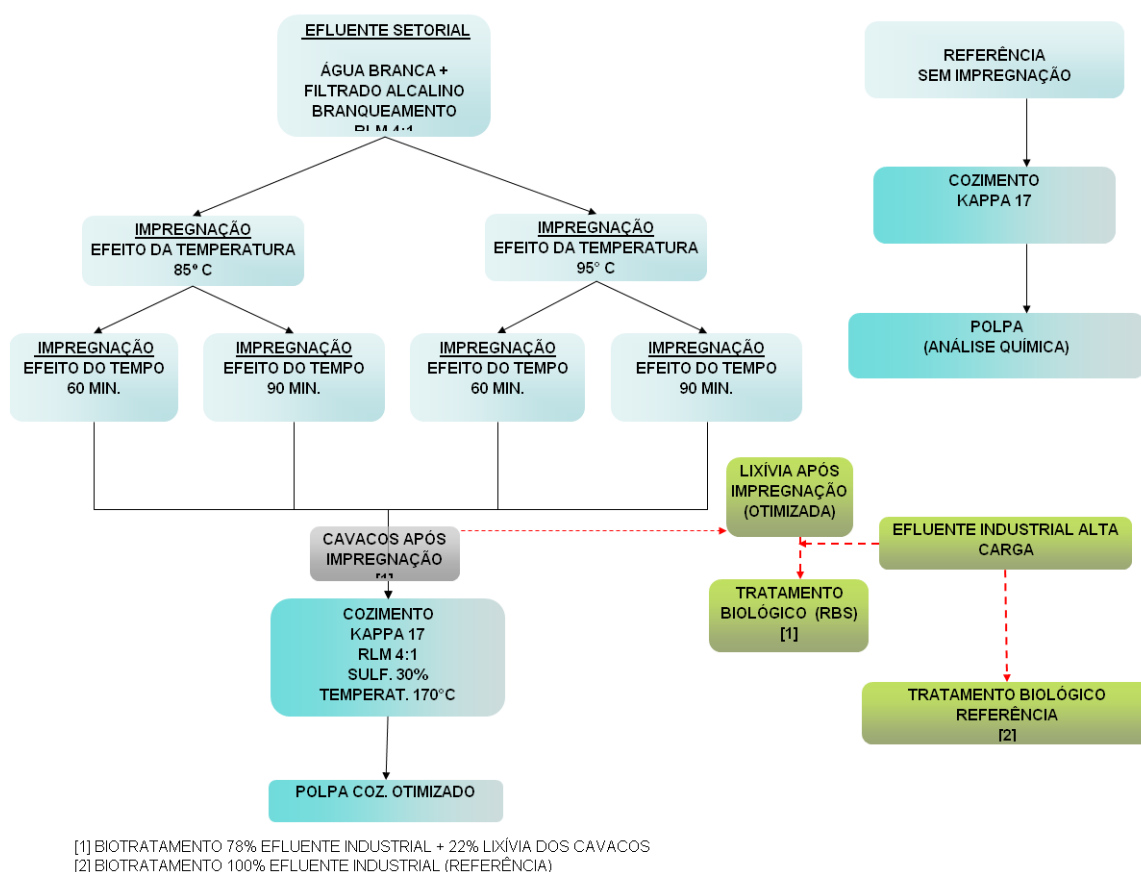


Figura 3 - Representação esquemática do experimento.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado no software Statistica®, através da análise de variância (ANOVA) e as médias dos tratamentos foram comparadas com as médias da referência pelo teste de Dunnett.

A estratégia de Dunnett é utilizada para comparar todos os níveis variáveis com um nível referência. Foram utilizadas três repetições para todo experimento, avaliando 2 temperaturas e 2 tempos de retenção, com quatro tratamentos (pré-impregnados) e uma referência, sendo obtidas nove observações com grau de liberdade igual a dez. As amostras foram identificadas no estudo podem ser vistas na Tabela 6:

Tabela 6 - Identificação das amostras de pré-impregnação

<u>Identificação da amostra</u>	<u>Condição</u>
Referência	(sem impregnação)
Impregnação 1	(85°C - 60 minutos)
Impregnação 2	(85°C - 90 minutos)
Impregnação 3	(95°C - 60 minutos)
Impregnação 4	(95°C - 90 minutos)

Após a pré-impregnação utilizando os efluentes combinados foram realizados os cozimentos.

Foi realizada para efeito de comparação, análise com amostra sem impregnação, identificada neste projeto como referência.

As normas aplicadas no estudo estão descritas na Tabela 7.

Exceto quando explicitamente descritos, os métodos de análises utilizados foram padrões TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper industry- 2000), Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 1998, e SCAN Test Standard of Scandinavian Pulp, 1994.

Tabela 7 - Métodos de análise para madeira, polpa e efluentes

PROCEDIMENTO	REFERÊNCIA
Determinação de cascas, nós e granulometria dos cavacos	TAPPI 265
Determinação de umidade e das densidades: a granel e aparente	TAPPI 258 om-94
Determinação da densidade básica	FOELKEL 1971
Preparação de madeira para análises químicas	TAPPI 264
Determinação de lignina insolúvel em meio ácido	GOMIDE (1986)
Determinação de lignina solúvel	GOLDSCHMID (1971)
Determinação de material solúvel em solvente orgânico	TAPPI 204 - cm-97
Determinação do número kappa	TAPPI 236
Determinação da viscosidade em solução de cuproetileno de amina	TAPPI 230
Determinação de consistência e teor de fibras	TAPPI 412
Análise dos licores branco, verde, branco oxidado, tq.	SCAN – N 2:88
Dissolução de smelt	
Determinação do teor de sólidos no licor preto	TAPPI 650 om-05
Determinação do teor de cinza e cinza insolúvel em ácido clorídrico	TAPPI 211
Determinação de cloreto	TAPPI 256
Determinação de metais	TAPPI 266 om-94
Análise de água e efluentes hídricos - determinação de OD e DQO	ST. MET. 4500-OC/5210 B e C
Determinação da DQO – método do dicromato por refluxo fechado	ST. MET. 5220D

3.2.1 Caracterização física e classificação dos cavacos

Os cavacos foram homogeneizados em betoneira de 580 L e posteriormente selecionados no classificador “CHIP CLASS”. Onde foram eliminados os finos e separados os cavacos de acordo com a espessura e tamanho retidos nas peneiras de 4 mm e 6 mm.

Foram removidos manualmente os contaminantes de cascas, nós e lascas, estes prejudiciais a qualidade da polpa cozida.

Como característica física da madeira foi realizada análise de densidade básica, determinada pelo método do máximo teor de umidade, conforme método desenvolvido por (FOELKEL, 1971).

3.2.2 Caracterização química da madeira

Após classificação dos cavacos, a madeira foi transformada em serragem, utilizando moinho tipo Valey.

Em seguida, a amostra foi classificada em peneira de 40 mesh, reservando para os testes a serragem retida na peneira de 60 mesh.

As análises foram realizadas após acondicionamento do material em sala aclimatizada a 25°C e 50% umidade relativa por 4 horas.

Como análises químicas da madeira foram feitas: teor de extrativos em tolueno:etanol (2:1) e solúveis em água quente, teor de lignina total (insolúvel por gravimetria e solúvel por ultravioleta), carboidratos, ácidos (acetil e urônicos) e teor de cloreto pelo método de cromatografia. O teor de metais foi realizado por espectroscopia por absorção atômica. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.2.3 Pré-tratamento dos cavacos

As etapas de pré-impregnação precederam todos os cozimentos, exceto a referência. Foram avaliados os efeitos do tempo e da temperatura no pré-tratamento dos cavacos com efluente setorial composto.

Foram utilizados 100 g de cavacos secos para realização da curva em mini-células no digestor laboratorial Hatto.

Determinado o kappa 17, foram realizadas as confirmações das impregnações e cozimentos no digestor MK.

Todo o volume lixiviado foi reservado para análise da tratabilidade do efluente.

O teor de metais e cloretos foi quantificado para verificar a entrada destes elementos no sistema e compará-los com os resultados do cavaco referência sem a pré-impregnação.

Foi comparado também, o efeito da pré-impregnação dos cavacos no teor de extrativos, carboidratos, lignina total, cloreto e ácidos (acetil e urônicos).

3.2.4 Cozimentos

Os cozimentos foram realizados imediatamente após a pré-impregnação dos cavacos.

A consistência foi determinada pela razão da massa seca de 600g pela massa úmida dos cavacos após impregnação, apresentando no estudo um valor médio de 52%. A consistência (industrial) na entrada do digestor foi de 60,2% ocorrida no período de janeiro a dezembro 2009. O volume de lixívia remanescente no cavaco após a pré-impregnação foi de $1.314 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

Foi utilizado licor branco sintético preparado no laboratório, obtido a partir de soluções de NaOH e Na_2S com concentrações de 150 e 120 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Foram utilizados valores de álcali efetivo de 12 a 15% para realização das curvas de cozimento. As condições realizadas durante o cozimento podem ser vistas na Tabela 8.

Após cozimento a polpa foi lavada exaustivamente com água desmineralizada em temperatura ambiente, em seguida desagregada em “hidrapulper” de 25L. As fibras individualizadas foram depuradas em depurador laboratorial VOITH dotado de placas com abertura de 0,203mm .

Após as curvas de cozimento houve interpolação para kappa $17 \pm 0,5$ dos resultados obtidos através da equação gerada. Determinado o álcali efetivo ideal, foram realizadas mais três repetições para confirmação do número kappa, utilizando desta vez 600 g secos de cavacos.

Na determinação da amostra referência, isto é, sem a pré-impregnação, foi empregado o mesmo princípio da curva citado anteriormente.

Foi recolhido amostra de licor negro após cozimento para determinação do teor de sólidos, cloreto e potássio.

Após cada cozimento foi determinada a quantidade de celulose absolutamente seca produzida. Após a depuração, os rejeitos foram separados e quantificados da polpa celulósica produzida.

O rendimento total do processo foi determinado considerando o rendimento depurado do cozimento, segundo relação da equação:

$$RD = (M_2 : M_1) \times 100$$

Onde:

RD = Rendimento depurado, %

M_1 = Massa seca cavacos, g (absolutamente seca)

M_2 = Massa seca de polpa depurada após cozimento kraft, g

Estes rejeitos foram então secos em estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ e a relação percentual entre peso seco de rejeito e madeira também utilizada no cozimento forneceu o teor de rejeitos. O rendimento depurado foi obtido pela diferença entre o rendimento bruto e o teor de rejeitos.

Para verificação da deslignificação e seletividade da polpa produzida, foram realizadas análises de número kappa e viscosidade.

Tabela 8 - Condições de cozimento utilizadas no digestor MK

Tempo até temperatura máxima (min.)	90
Tempo na temperatura máxima (min.)	60
Temperatura máxima ($^\circ\text{C}$)	170
Álcali ativo	Variável
Relação licor: madeira (RLM)	4:1
Sulfidez (%)	30

A Figura 4 mostra o tempo e temperatura que compõe a rampa de cozimento, utilizada em todo experimento. O tempo total de cozimento foi de 2h30min.

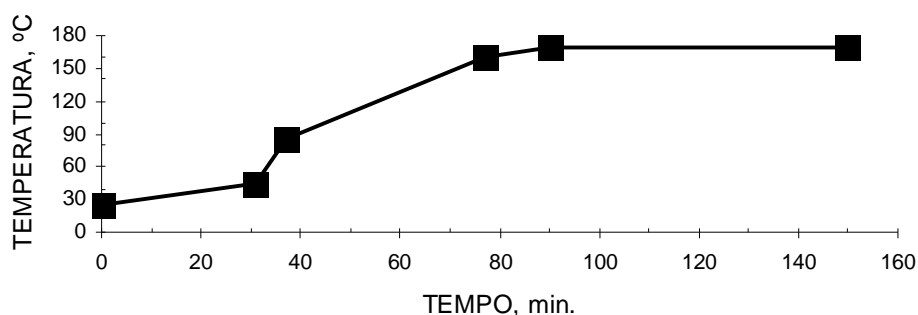


Figura 4 - Rampa de cozimento

3.2.5 Ensaio de biotratabilidade

Para verificar a biotratabilidade do novo efluente, foi simulado em laboratório o tratamento de efluente pelo sistema de lodos ativados, onde a amostra foi composta pelo licor proveniente da lixiviação dos cavacos misturado ao efluente geral do branqueamento industrial. A amostra de efluente, sem o filtrado lixiviado, foi considerada como referência.

O tratamento de efluente laboratorial proposto simulou o processo de lodos ativados existente na Cenibra.

Optou-se por estudar o processo de tratamento com alimentação intermitente, ou seja, em batelada, sendo os seguintes ciclos:

Enchimento, reação, sedimentação, esvaziamento (Retirada do sobrenadante) e reenchimento.

3.2.5.1 Sistema de tratamento

Em todas as etapas deste trabalho foram utilizados reatores biológicos com volume útil de 1,5 litros e operados em batelada (fluxo intermitente).

A temperatura foi controlada e mantida a 35°C por meio de um sistema de termostato digital Full Gauge, Modelo TIC 17, acoplado a resistências elétricas (Figura 5).

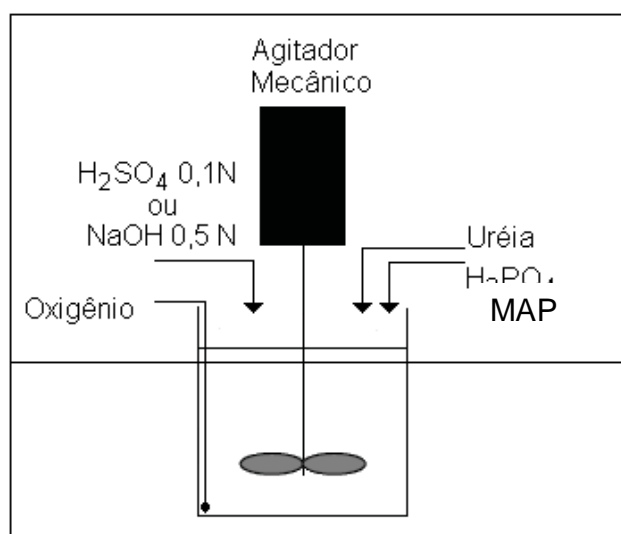


Figura 5 Representação Esquemática do Sistema de Tratamento Laboratorial

A necessidade de oxigênio da biomassa foi suprida através de um sistema de ar comprimido, e distribuidores que mantinham a alimentação de ar uniforme na totalidade dos reatores. A homogeneização do ar em cada reator foi realizada por pedras porosas, e a concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi mantida sempre acima de 2 mg.L^{-1} nos reatores.

O pH do efluente de entrada de todos os reatores foi ajustado entre 6,5 e 7,5 e a dosagem de nutrientes foi feita utilizando soluções de monoamônio fosfato (MAP) e Uréia na proporção de DBO:N:P igual a 100:5:1.

O ensaio de biotratabilidade foi constituído por 2 bioreatores e por 20 ciclos, sendo que estes últimos possuíam um tempo total de 12 horas. O tempo de detenção hidráulica (TDH) adotado para cada ciclo foi de 10 horas. Após a fase de aeração, o efluente foi transferido a uma proveta para permitir a decantação do lodo biológico. Após 2 horas de sedimentação, o sobrenadante foi retirado para análise (efluente tratado). O lodo biológico decantado foi retornado ao tanque de aeração, dando início ao ciclo subsequente com a alimentação de novo efluente.

Para o monitoramento dos sistemas de tratamento e avaliação dos ensaios foram realizadas análises de demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos totais (SST), além de observação microscópica do lodo biológico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA SEM A PRÉ-IMPREGNAÇÃO

A Tabela 9 mostra os resultados da composição química dos cavacos da madeira referência.

As glicanas representaram pouco menos da metade da constituição química da madeira, em média 46% do peso da madeira, enquanto as xilanas foram a fração dominante das hemiceluloses, representando 11,9%.

Os outros carboidratos, incluindo as galactanas, as mananas e as arabinanas constituíram menos de 3% do peso da madeira.

As arabinanas representaram a menor fração de carboidratos da madeira, constituindo apenas 0,3% da madeira. Na constituição química das xilanas foram determinados, além da unidade monomérica básica de xilose, também os teores dos grupos laterais conectados à cadeia básica, abrangendo os ácidos urônicos e os grupos acetila. Observou-se que os valores para acetil e ácido metilglucurônico estão acima dos valores normalmente encontrados na literatura.

ALMEIDA et al. (2000) em estudo de dissolução dos componentes químicos da madeira de eucalipto *grandis*, encontrou valores de 1,5% e 2,4% para acetil e ácido urônico, respectivamente.

Os ácidos urônicos, incluindo os glucurônicos e os galacturônicos, representaram uma fração significativa de 4,60% do peso da madeira.

A importância destes grupos das xilanas está relacionada com o consumo de álcali durante a polpação, com conseqüente hidrólise e dissolução, e com a transformação em ácidos hexenurônicos, indesejáveis nas operações de branqueamento.

O teor dos grupos laterais de acetila das cadeias de xilanas foi de 2,15%. A presença de grupos acetila nas xilanas constitui uma desvantagem tecnológica, pois, além de consumirem álcali durante o cozimento kraft, representam perda de rendimento, uma vez que são totalmente hidrolisados e solubilizados durante o cozimento (GOMIDE, 2000).

A madeira analisada apresentou 1,80 grupos laterais de acetila nas cadeias de xilanas para dez unidades de xilose. Em análise mais global da madeira demonstrou que o teor de hemiceluloses, incluindo seus grupos laterais, constituiu, em média, 21,35% do peso da madeira.

A lignina, com estruturas químicas menos resistentes à degradação e à solubilização, são determinadas como lignina Klason solúvel, como é característico das madeiras de folhosas. O valor de lignina solúvel encontrado foi de 3,97% e a lignina insolúvel foi de 27,4%.

SILVÉRIO (2006) comprovou que o uso do solvente tolueno:etanol é eficiente para remover mais de 95% do teor de extrativos em espécies de eucalipto. Portanto, foi utilizado este solvente para quantificação de ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeias longas, esteróides, compostos fenólicos e glicosídicos.

Os constituintes da madeira solúveis em água quente são principalmente sais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos. Foram encontrados 2,01% e 2,39% para extrativos em tolueno:etanol e água quente, respectivamente. Os valores dos extratos encontrados não diferiram dos valores médios observados na literatura.

Foram quantificados através das análises inorgânicas os principais elementos químicos que apresentam efeitos ao branqueamento e recuperação química

Pode-se verificar que o valor de 0,219 mg/kg para teor de cinza indica uma baixa concentração de sais inorgânicos na madeira analisada.

Os metais de transição ferro, cobre e manganês catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, tornando-se indesejáveis ao processo. As concentrações encontradas foram 29,1 mg/kg, 0,759 mg/kg e 9,54 mg/kg respectivamente, Os valores elevados de Fe e Mn em madeira são atribuídos às características edafoclimáticas da região do Rio |Doce (MG)

O elemento magnésio é considerado um agente estabilizante do peróxido de hidrogênio. A concentração de magnésio encontrada foi de 68,2 mg/kg e a relação Mg/Mn foi de 7,15, valor muito abaixo do indicado pela literatura. São considerados ideais, valores superiores a 30 para a razão Mg/Mn, acima do qual garante um bom desempenho do estágio de peróxido de hidrogênio atmosférico (DEVENYNS, 1994 apud. CARVALHO et al., 2008).

O cálcio e sódio apresentaram resultados de 153 e 122 mg/kg respectivamente.

Os elementos mais críticos para área de recuperação química são o cloreto e potássio os valores encontrados foram 353 e 354 mg/kg, respectivamente. A maior concentração destes elementos entra no sistema via madeira.

Tabela 9 - Caracterização da madeira sem pré-tratamento (referência)

Densidade Básica (kg/m ³)	455
Densidade Aparente (kg/m ³)	459
Densidade a granel (kg/m ³)	159
Glicanas (%)	46,0
Xilanas (%)	11,9
Galactanas (%)	1,45
Arabinanas (%)	0,300
Mananas (%)	0,950
Lignina Solúvel (%)	3,97
Lignina Insolúvel (%)	27,4
Lignina Total (%)	31,3
Acetil (%)	2,15
Urônicos (%)	4,60
Extrativos álcool tolueno (%)	2,01
Extrativos água quente (%)	2,39
Extrativos totais (%)	4,40
Teor cinza (%)	0,219
Mn (mg/kg)	9,54
Mg (mg/kg)	68,2
Cu (mg/kg)	0,759
Fe (mg/kg)	29,1
Al (mg/kg)	1,26
Ca (mg/kg)	153
Na (mg/kg)	122
K (mg/kg)	354
Cloreto (mg/kg)	353
Insolúveis HCl c/ SiO ₂ (mg/kg)	1,10

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA APÓS PRÉ-IMPREGNAÇÃO

As Tabelas 10 e 11 mostram os principais resultados das análises químicas após a pré-impregnação dos cavacos tratados com efluente setorial (água branca e filtrado alcalino do branqueamento).

Os valores indicados por (*) representam o tratamento estatístico realizado pelo teste de Dunnett, onde os dados da referência são correlacionados com as demais variáveis, para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 10 - Caracterização dos carboidratos, grupos ácidos, lignina e extrativos da madeira após pré-impregnação com efluente combinado.

	Referência	Imprg. 1	Imprg. 2	Imprg. 3	Imprg. 4
Glicanas, (%)	46,0	47,6*	47,2*	47,0*	47,2*
Xilanas, (%)	11,9	11,1*	11,2*	11,1*	11,2*
Galactanas, (%)	1,45	1,70	1,75*	1,40	1,60
Arabinanas, (%)	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300
Mananas, (%)	0,950	0,950	1,05*	1,00	1,00
Lignina Solúvel, (%)	3,97	3,75*	3,88	3,77	3,84
Lignina Insolúvel, (%)	27,4	27,4	27,4	26,5	26,2*
Lignina Total, (%)	31,3	31,2	31,3	30,3*	30,0*
Acetil, (%)	2,15	1,50*	1,45*	1,50*	1,35*
Urônicos, (%)	4,60	4,50	4,50	4,45	4,55
Extrativos Álcool tolueno, (%)	2,01	1,37*	1,08*	1,25*	1,05*
Extrativos Água quente, (%)	2,39	3,71*	3,82*	3,64*	3,96*

(*) Diferente estatisticamente da Referência pelo teste Dunnett ($P < 0,05$)

As glicanas representaram um aumento de até 1,6% do peso da madeira após o tratamento com efluentes. Indicaram que todas as condições de impregnação em tempo e temperatura variaram estatisticamente com a amostra referência.

Já as xilanas apresentaram uma redução de aproximadamente 0,8% quando comparadas com a referência. Para as galactanas, somente houve variação estatística na impregnação 3. As arabinanas não apresentaram diferenças estatísticas após o tratamento dos cavacos com efluente combinado

Foi observada redução máxima de 1,3% no teor de lignina total. As impregnações 3 e 4 diferiram estatisticamente da referência, nestas impregnações a temperatura foi mais elevada, indicando possível influência deste parâmetro.

O efeito mais relevante no pré-tratamento dos cavacos foi na remoção parcial dos grupos acetila. Estes grupos reduziram de 2,15% para 1,35%. A queda do pH obtida na lixívia dos cavacos, também confirma a remoção destes grupos ácidos. A redução do pH foi de 10,5 do efluente composto para 5,5 após o pré tratamento dos cavacos.

A pré-impregnação não promoveu alteração dos ácidos urônicos, os valores obtidos não variaram quando comparados com a referência.

Foi observado uma redução de aproximadamente 1% no teor de extrativos em tolueno:etanol após o tratamento dos cavacos. Efeito oposto ocorreu com os extratos em água quente. Este aumento indica que a pré-impregnação com o efluente combinado pode ter causado degradação de algumas substâncias da madeira que passaram a ser solúveis em água quente. Todos os resultados de extrativos das impregnações realizadas foram significativamente diferentes da referência.

Tabela 11 - Caracterização dos compostos inorgânicos da madeira após pré-impregnação com efluente combinado.

	Referência	Imprg. 1	Imprg. 2	Imprg. 3	Imprg. 4
Teor cinza, (%)	0,219	0,329*	0,333*	0,338*	0,331*
Mn, (mg/kg)	9,54	8,83*	8,10*	8,61*	7,20*
Mg, (mg/kg)	68,2	61,7*	59,8*	61,4*	55,7*
Cu, (mg/kg)	0,759	1,09*	1,04*	1,29*	1,25*
Fe, (mg/kg)	29,1	30,6	29,4	37,6	29,3
Al, (mg/kg)	1,26	1,12*	0,758*	0,960*	0,773*
Ca, (mg/kg)	153	185*	195*	197*	188*
Na, (mg/kg)	122	471*	493*	468*	512*
K, (mg/kg)	354	218*	255*	235*	248*
Cloreto, (mg/kg)	353	321*	321*	322*	322*
Insolúveis HCl c/ SiO ₂ (mg/kg)	1,10	0,773*	0,565*	0,874*	0,721*

(*) Diferente estatisticamente da Referência pelo teste Dunnett (P < 0,05)

A Tabela 11 mostra um aumento no teor de cinza, indicando aumento na concentração de inorgânicos, principalmente ocasionado pelos elementos sódio e cálcio no cavaco após pré-tratamento com o efluente.

O pré-tratamento dos cavacos com o efluente combinado indicou vantagem para sua reutilização. Os resultados obtidos das análises de metais apresentaram algumas diferenças estatísticas comparadas à referência, porém as variações dos elementos avaliados foram na maioria positivas ao processo.

Os elementos manganês, ferro e cobre, dependendo das concentrações presentes na polpa, podem ocasionar sérios problemas durante os estágios de branqueamento que utilizam peróxido de hidrogênio e ozônio, promovendo uma rápida reação de decomposição destes compostos, formando radical hidroxila, promovendo um ataque não seletivo e degradação da celulose.

Os elementos cobre e manganês apresentaram diferenças estatísticas entre todas as condições de impregnação avaliadas comparadas a referência. O cobre aumentou de 0,75% para 1,29%. O valor encontrado para cobre apresentou um aumento significativo, porém a uma concentração inerte ao branqueamento. Nesta concentração o Cu é incapaz de formar radicais em reação com o peróxido de hidrogênio, evitando assim a decomposição dos carboidratos, celulose e hemicelulose (CARVALHO et al., 2008).

Houve uma redução do manganês durante as pré-impregnações, indicando uma redução de 9,54 mg/kg para 7,20 mg/kg o que é positivo, refletindo um pequeno aumento na relação Mg/Mn.

Não foi observada variação estatística nas concentrações de ferro.

O cálcio apresentou um aumento de 22,87% na concentração após o pré-tratamento dos cavacos. O aumento da concentração de cálcio pode ocasionar problemas principalmente em forma de incrustações nas plantas de evaporação e digestores. O cálcio, presente no ciclo do sódio (toda área de recuperação química excetuando-se o processo de calcinação do carbonato de cálcio) é considerado um ENP.

Uma grande vantagem econômica observada com a pré-impregnação dos cavacos foi o aumento do sódio em 319%, uma vez que este elemento faz parte do *makeup*, ou seja, da reposição de sódio da fábrica, com a injeção de NaOH no pré-branqueamento (COSTA et al., 2006).

O acréscimo na concentração de sódio nos cavacos após pré-tratamento é proveniente dos filtrados das torres de extração alcalina do branqueamento. Este elemento após o cozimento será extraído juntamente com o licor preto e enviado para área de recuperação, sendo reaproveitado no ciclo de sódio.

Outra vantagem observada com a pré-impregnação foi a redução em 30% do teor de potássio e 8,78% de cloreto com a utilização do efluente setorial combinado, apresentando diferenças estatísticas significativas comparadas com a referência.

O pré-tratamento dos cavacos promoveu uma redução de 35,5% no teor de sílica (SiO_2), reportado neste estudo como insolúveis em HCl. A redução do teor de sílica pode estar associada a uma melhoria na lavagem dos cavacos durante a impregnação, removendo contaminantes como areia.

4.3 AVALIAÇÃO DO COZIMENTO ANTES E APÓS A PRÉ-IMPREGNAÇÃO

As polpas de todos os cozimentos realizados apresentaram similaridade de número kappa, dentro dos limites pré-estabelecidos de $17 \pm 0,5$, o que possibilitou análises comparativas das suas características de polpação.

A criação das curvas de cozimentos para produção de celulose com kappa $17 \pm 0,5$ apresentou variação da carga alcalina, desde 13% até 14,5% como álcali efetivo. Demanda de altas cargas de álcali constitui-se uma característica altamente desfavorável, uma vez que provoca perda de rendimento, degradação mais intensa das cadeias dos carboidratos, sobrecarga da caldeira de recuperação e aumento do custo de produção.

Os principais resultados após cozimento (rendimento depurado, consumo de álcali e teor de rejeito) obtidos dos cavacos tratados com efluente setorial combinado, estão apresentados nas Figuras 6 e 7.

A condição de impregnação 4, comparada a referência, apresentou o melhor desempenho no estudo da pré-impregnação dos cavacos, com menor álcali efetivo para kappa 17 e conseqüentemente maior rendimento depurado. No processo kraft a degradação dos carboidratos é muito intensa e qualquer ganho de rendimento é sempre significativo, considerando que o volume de produção nas indústrias é muito alto.

Houve uma redução de 1,24% no consumo de álcali efetivo com conseqüente ganho de 1,0% em rendimento depurado.

Parte do ganho de rendimento pode ser explicada pela redução do teor de rejeitos, que promoveu o aumento da polpa celulósica produzida. O teor de rejeitos indica a presença de pequenos feixes de madeira que não foram separados durante o cozimento, seja por carência de álcali, temperatura, má impregnação ou característica física da madeira, podem representar prejuízos quando não retidos nas depurações marrom e branca, podendo chegar a contaminar o produto acabado.

Teores de rejeitos baixos promovem uma maior eficiência na depuração marrom e diminuição de resíduo sólido.

No parâmetro rendimento, o intervalo de confiança foi menor que 95%. Observa-se que a igualdade entre os níveis foi rejeitada para as impregnações 3 e 4, porque apresentaram rendimento superior quando comparadas a referência.

Os tratamentos realizados para álcali efetivo diferiram estatisticamente para todas as condições de tempo e temperatura quando comparadas com a referência ($P < 0,05$).

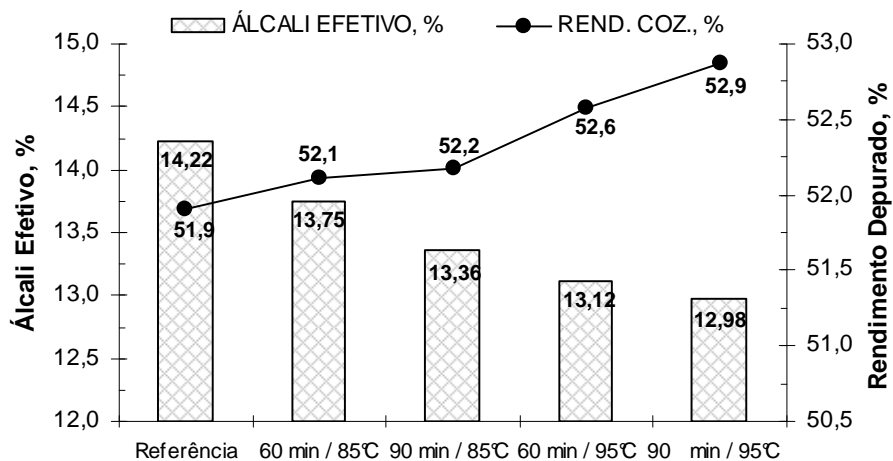


Figura 6 - Álcali efetivo consumido e rendimento depurado dos cozimentos após pré-impregnação com efluente combinado.

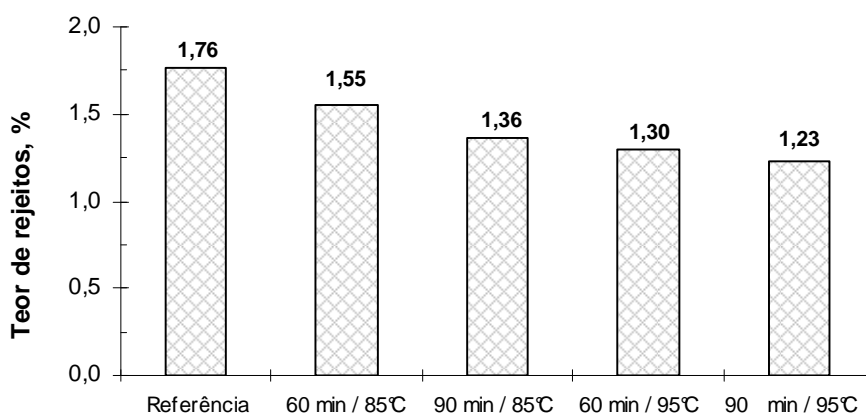


Figura 7 - Teor de rejeitos dos cozimentos após pré-impregnação com efluente combinado

4.3.1 Efeito da pré-impregnação dos cavacos no licor preto fraco

Foram realizadas as análises no licor preto fraco de teor de sólidos secos, cloreto e potássio.

Estas análises são de grande importância para área de recuperação química. Indicando a qualidade do material a ser evaporado e queimado nas caldeiras.

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para sólidos secos no licor preto fraco, base sólidos secos. Verifica-se que houve uma redução de 5,4% do teor de sólidos, indicando que a pré-impregnação melhorou a qualidade do licor preto a ser evaporado. Esta redução pode estar associada à menor degradação dos carboidratos e à remoção do teor de finos dos cavacos durante o pré-tratamento.

Os teores de potássio e cloreto analisados no licor preto fraco, não apresentaram diferenças estatísticas comparadas à referência. Os principais resultados podem ser vistos na Figura 9. Segundo TRAN *et al.* (1990) níveis normais de cloreto (Cl⁻) e potássio (K) são respectivamente menores a 7% e 5%, base sólidos secos do licor preto.

Portanto, os valores obtidos destes elementos no licor preto após pré-tratamento dos cavacos não inviabilizam a técnica de pré-impregnação dos cavacos com efluente setorial combinado.

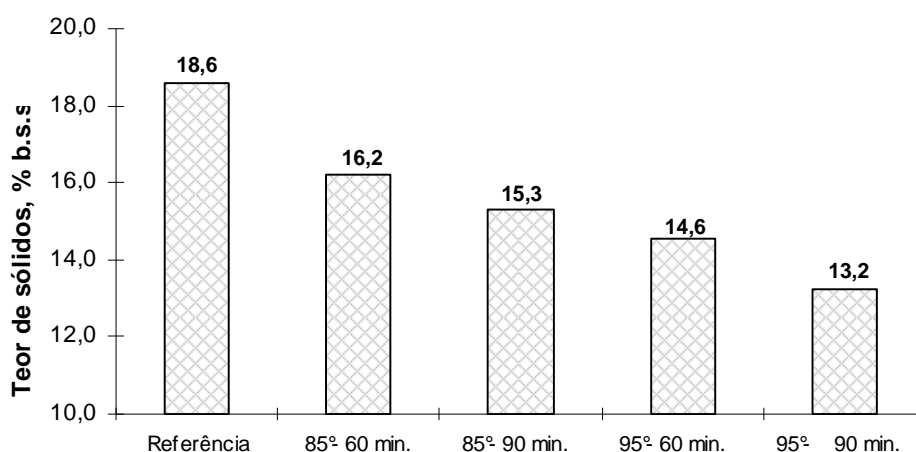


Figura 8 - Sólidos secos no licor preto fraco (base sólidos secos) antes e após pré-impregnação dos cavacos.

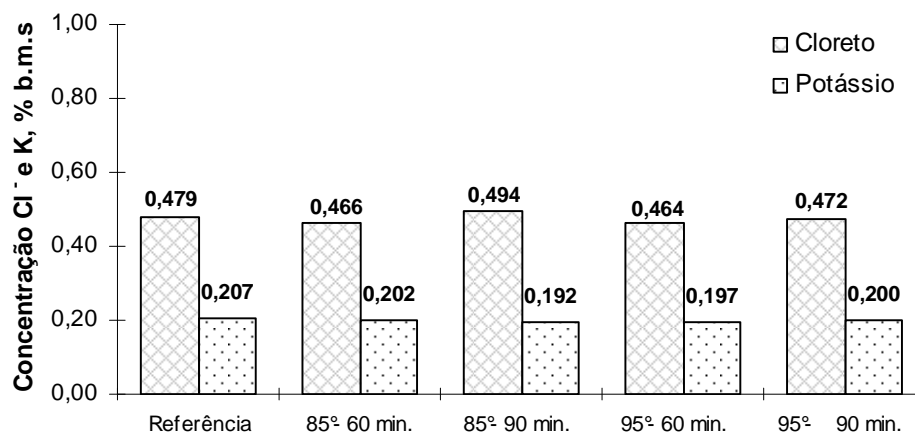


Figura 9 - Teor de cloreto e potássio no licor preto fraco (base sólidos secos) antes e após pré-impregnação dos cavacos.

4.4 EFEITO DA PRÉ-IMPREGNAÇÃO DOS CAVACOS NA QUALIDADE DA POLPA

Na Figura 10 pode-se observar ganho de 9,1 mPa.s de viscosidade para polpa proveniente da impregnação dos cavacos. Isto pode ser explicado pela diminuição da carga alcalina promovendo a redução da degradação das cadeias de celulose. Os valores obtidos de viscosidade para a melhor condição de pré-impregnação foram 47,3 mPa.s comparada com a referência 38,2 mPa.s.

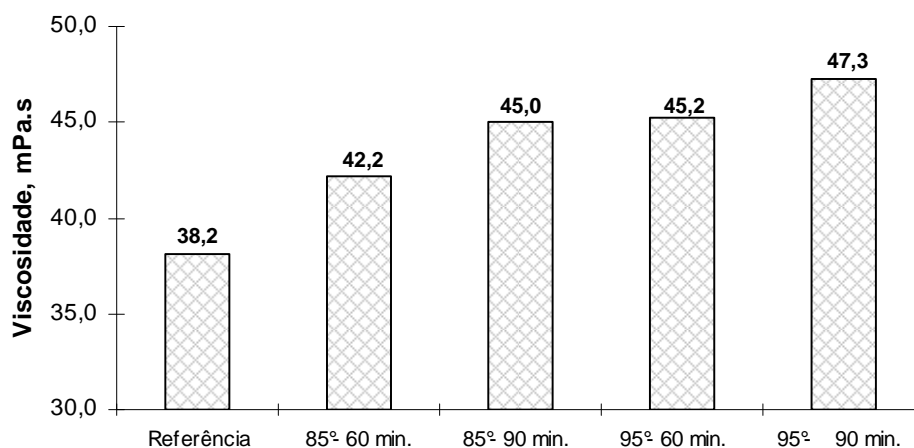


Figura 10 - Viscosidade antes e após pré-impregnação dos cavacos com efluente setorial combinado.

A Figura 11 mostra o efeito da pré-impregnação dos cavacos na formação dos ácidos hexenurônicos (HexA) após a análise das polpas do cozimento. Os valores encontrados para referência e a impregnação 4 foram 44,4 e 41,8 mmol/kg de polpa, respectivamente.

Foi observada uma pequena redução na concentração de HexA na polpa, indicando menor formação deste ácido após tratamento dos cavacos com efluente, provavelmente pela redução da carga alcalina utilizada nos cavacos impregnados.

Os ácidos hexenurônicos são formados durante a polpação alcalina pela modificação dos ácidos 4-O-metilglicurônicos, presentes nas xilanas. As condições de polpação que mais influenciam o conteúdo de ácidos hexenurônicos na polpa são o álcali ativo, a sulfidez e a temperatura (VENTORIM et al, 2008).

A redução do HexA, indica que o ganho de rendimento em função da pré-impregnação, pode não estar diretamente relacionado ao aumento de hemiceluloses.

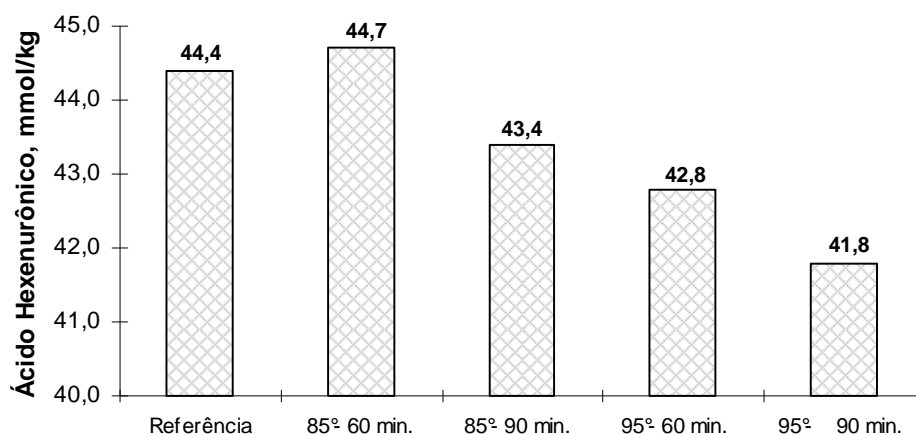


Figura 11 - Ácidos hexenurônicos de polpa com e sem pré-impregnação de cavaco.

4.5 TRATABILIDADE DO EFLUENTE COMBINADO

A caracterização dos efluentes para o biotratamento é apresentada na Tabela 12. Pode-se observar que os valores superiores de DQO e cor no lixiviado da impregnação em relação ao efluente utilizado no Reator 1, provocaram conseqüentemente um aumento desses parâmetros no efluente do Reator 2. Tal fato, aliado à baixa DBO₅ do lixiviado, indica uma queda na qualidade do efluente, quanto a sua biodegradabilidade, o que pode também acarretar efeitos negativos na qualidade final do efluente tratado.

Tabela 12 - Caracterização dos efluentes antes do biotratamento.

	pH	DQO, (mg L ⁻¹)	DBO ₅ , (mg L ⁻¹)	DBO ₅ / DQO	Cor, (mg L ⁻¹)	Condut. Elétrica, (mS cm ⁻¹)	SST, (mg L ⁻¹)
Lixívia	6,38	2898	264	0,10	9140	2,58	115
Reator 1 (ref.)	6,56	1000	356	0,36	607	2,16	197
Reator 2	6,45	1400	-	-	5070	2,5	135

Os dados referentes aos sólidos suspensos totais (SST) encontram-se na Figura 12. Percebe-se uma variação em torno de 1500 mg.L⁻¹ e 2000 mg.L⁻¹ nos dois reatores, alternando alguns picos de alta e baixa.

Em reatores biológicos por batelada, mesmo sob condições controladas, são consideradas normais tais variações, os picos podem ocorrer em função de alguns fatores como problemas de homogeneização, carência de nutrientes ou oxigênio.

A análise das variâncias dos resultados de SST nos dois reatores indicou igualdade dos dados obtidos ao nível de 5% de significância. Tal fato indica uma não toxicidade do lixiviado da impregnação à microbiota do sistema de lodos ativados.

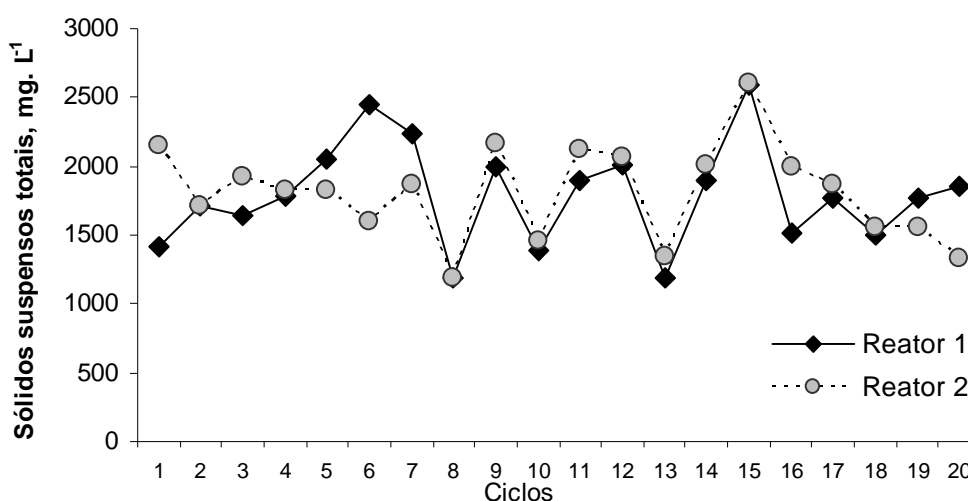


Figura 12 - Sólidos suspensos totais avaliados nos reatores 1 e 2.

Os dados referentes à remoção da demanda química de oxigênio (DQO) encontram-se na Figura 13. A relação entre a diferença de concentração do efluente bruto e a concentração do efluente tratado, na forma de remoção por biodegradação, válido para o parâmetro DQO, obtida no Reator 1 estiveram acima dos valores encontrados no Reator 2.

Tal fato foi confirmado também na análise das variâncias dos resultados ao nível de 5% de significância.

O processo de impregnação da madeira pode promover a remoção de compostos orgânicos, como, fenóis, ácidos graxos e resinóicos, estes de difícil degradação biológica, pelo sistema de lodos ativados.

Tal fato pode vir a diminuir o valor da fração biodegradável do efluente como evidenciado na Tabela 11, o que explicaria os valores de remoção de DQO do Reator 2 abaixo dos valores encontrados no Reator 1. Indicando possível aumento da carga orgânica recalcitrante enviada ao primeiro.

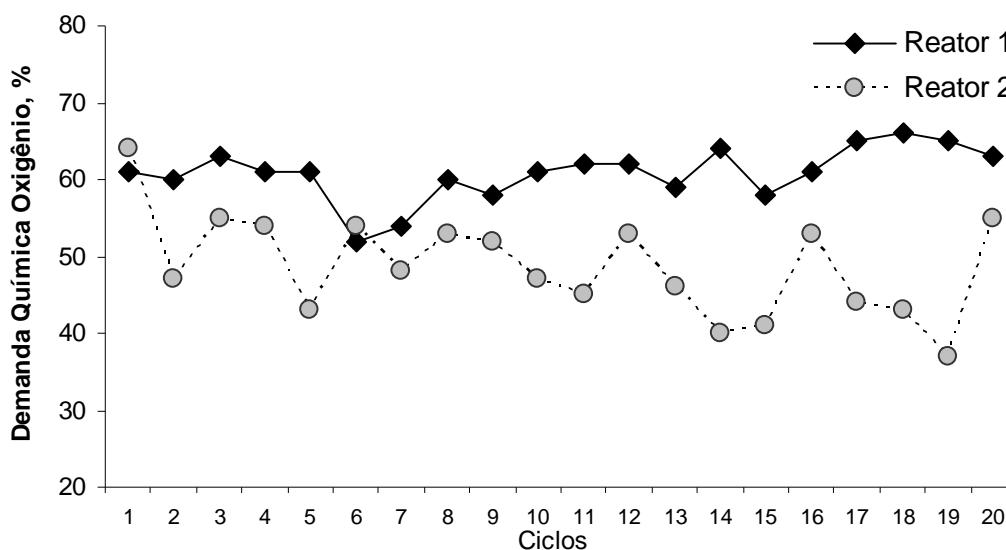


Figura 13 - Remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) avaliada nos Reatores 1 e 2.

Para o tratamento de efluentes oriundo da fabricação de celulose kraft branqueada, foi promulgada em 2008 nova deliberação normativa conjunta COPAM/CERH-MG, substituindo a do ano de 1986. O padrão para o parâmetro DQO foi alterado de $353\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ para $15\text{ kg DQO/ tonelada seca ao ar (tsa)}$ como média anual e para 20 kg DQO/tsa como média diária.

A Figura 14 mostra a carga de DQO/tsa obtida no estudo da biotratabilidade para os Reatores 1 e 2, considerando as condições de vazão e produção do estudo de caso.

O Reator 1 apresentou valores de cargas de DQO próximos aos obtidos industrialmente em 2009 (8,5 kgO₂/tsa).

O novo efluente tratado no Reator 2, apresentou aumento médio de 9 kgO₂/tsa após o biotratamento, comparado ao Reator 1 (referência). Este aumento indica possível comprometimento do cumprimento à nova legislação.

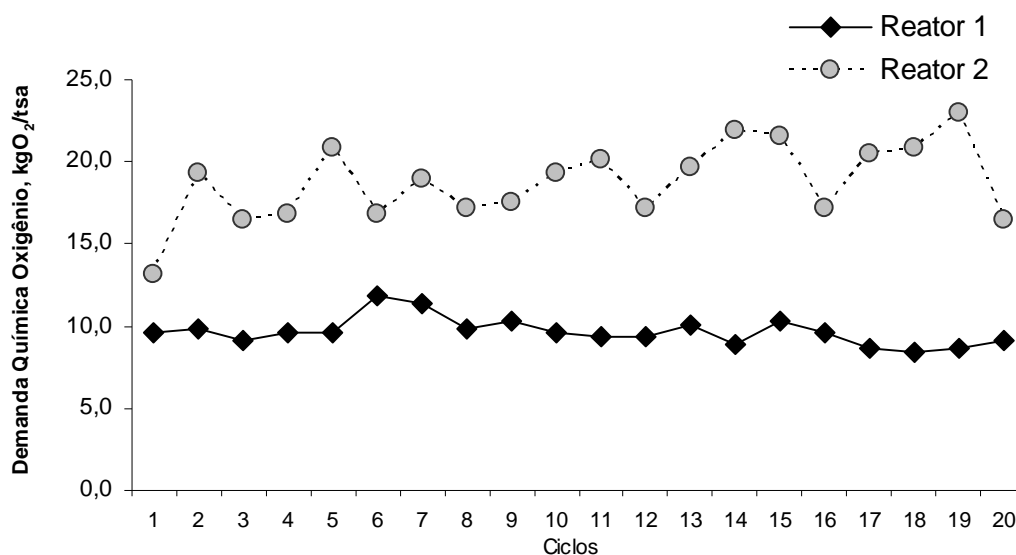


Figura 14 - Carga da Demanda Química de Oxigênio (DQO) avaliada nos Reatores 1 e 2.

No período de estabilização, o lodo não apresentou decantabilidade apreciável. Ao dar-se início ao estudo o lodo biológico apresentou melhoras, e a partir do terceiro ciclo mostrou boa decantabilidade nos dois reatores.

Apesar de tal fato, as análises microscópicas da microbiota não mostraram irregularidades (Figura 14). Foi observada no lodo inicial (a, b e c) a formação de flocos bacterianos, e a presença de protozoários e rotíferos.

Nos ciclos subseqüentes, a análise microscópica do lodo permitiu identificar uma boa formação de flocos, com baixa turbidez e a presença de protozoários e ausência de rotíferos no lodo biológico do reator 2 (2a, 2b e 2c).

Por sua vez, o Reator 1 (1a, 1b e 1c) indicou uma boa formação de flocos, presença de rotíferos e protozoários na totalidade dos ciclos.

A ausência de metazoários no Reator 2, não indica por si só, presença efetiva de toxicidade à microbiota do sistema de lodos ativados.

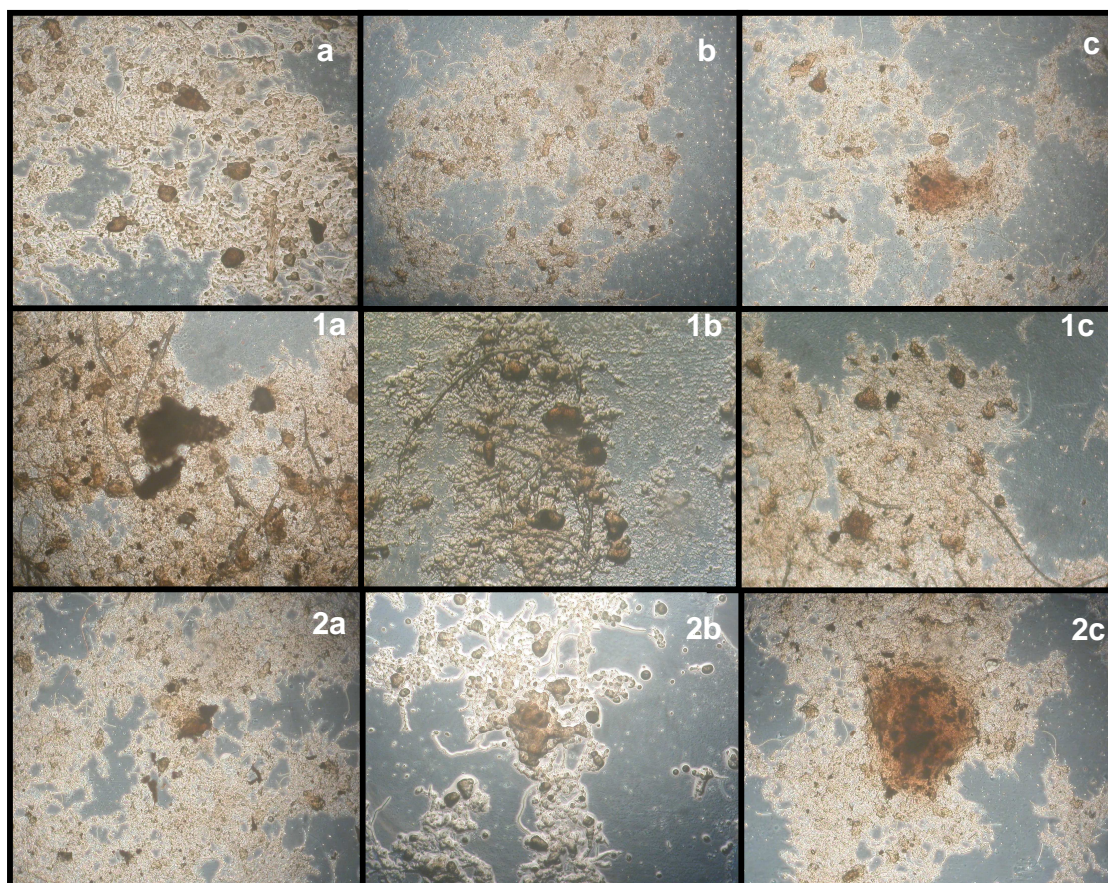


Figura 15 - Micrografias do lodo biológico preliminar (a, b, c), Reator 1 (1a, 1b, 1c) e Reator 2 (2a, 2b, 2c). Ampliação 100X

5.CONCLUSÕES

No estudo da pré-impregnação dos cavacos com o reaproveitamento de efluente combinado (branqueamento e secagem) pode-se concluir:

A impregnação 4 (95°C - 90 minutos), apresentou os melhores resultados, mostrando viável a sua aplicação, com benefícios diretos à linha de fibras sem comprometimento para área de recuperação química.

A pré-impregnação removeu parte dos grupos acetila e extrativos reduzindo a carga de álcali no digestor, propiciando um cozimento mais brando, promovendo o aumento do rendimento depurado e menor teor de rejeitos.

A diminuição da carga alcalina promoveu a redução da degradação das cadeias de celulose, preservando a viscosidade da polpa.

A reutilização do efluente combinado apresentou uma oportunidade econômica na recuperação do sódio. Os ENP não comprometeram a viabilidade técnica do uso do efluente combinado, excetuando o cálcio que apresentou um aumento de 22,87%.

Não foi observado aumento dos elementos cloreto e potássio no licor preto fraco.

A tratabilidade do novo efluente apresentou uma redução na remoção de DQO e um aumento da carga hidráulica em 5,5%.

A presença de flocos biológicos foi presenciada em todo o estudo.

As análises microscópicas e os valores obtidos de SST não indicaram uma presença efetiva de toxicidade do lixiviado da impregnação à microbiota do sistema, sendo identificada somente a ausência de metazoários no novo efluente.

Pode-se concluir que apesar de não ter sido identificada uma toxicidade capaz de depreciar o funcionamento dos reatores estudados, a queda da qualidade dos efluentes enviados à ETE acarretou na queda da qualidade do efluente tratado final. Deve-se então, monitorar os efeitos do lançamento destes efluentes no curso d'água, com o objetivo de identificar se este é capaz de assimilar as novas condições do efluente tratado final.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.M; GOMIDE, J.L; SILVA D.J. Dissolução dos constituintes químicos da madeira de eucalipto ao longo do processo kraft contínuo convencional e aditivado. Revista *Árvore*, v.24, n. 2, p.215-222, 2000.

ALMEIDA, F.S. Influência da carga alcalina no processo de polpação LoSolids® para madeiras de eucalipto. Dissertação (Mestrado) – ESALQ Universidade de São Paulo. 131p. Agosto 2003.

BAN, W; LUCIA, L.A. Kraft Green Liquor Pretreatment of Softwood Chips. 1. Chemical Sorption Profiles. American Chemical Society, jan. 2003.

BARRICHELO, L.E.G; BRITO, J.O.A. A madeira das espécies de eucalipto como matéria prima para a indústria de celulose e papel. Série divulgação Prodepef, n.45, p.1-145, 1976.

BORLEW, P.B; MILLER, R.L. chip tickness: a critical dimension in kraft pulping. Tappi, Atlanta, v.53, n.11, p.2107-2111, Nov. 1970.

BUSNARDO, C.A.; FOELKEL, C.E.B. Impregnação dos cavacos de *Eucalyptus Urophylla* pelo licor alcalino kraft durante o cozimento. I. Penetração. 12º Congresso Anual da ABCP. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 08 p. (1979).

BUSNARDO, C.A. Estudos sobre a deslignificação da madeira de *eucalyptus urophylla* de origem híbrida, pelo processo kraft para produção de celulose. Dissertação mestrado (Ciências florestais) UFV Viçosa MG, 186p. 1981

CARPINELLI, M. Em busca de uma gestão sustentável. Revista água – gestão e sustentabilidade Ano 1 n.1 Segmento, São Paulo, 2007

CARVALHO, M.G.V.S; EVTUGUIN, D.V; LOUREIRO, P.E.G. Utilização de peróxido de hidrogênio no estágio final do branqueamento ECF de pastas Kraft de *eucalyptus globulus* – Estudos de otimização. V Congresso iberoamericano de investigacion en celulosa y papel, Octubre 2008, Guadalajara, Jalisco, México,

CYBIS, L.F.; HORAN, N.J. Uso do pH, redox e O.D. para o controle da nitrificação e desnitrificação em reatores seqüenciais em batelada (RBS). 18o Congresso Brasileiro de Eng. Sanitária e Ambiental, Setembro, 1995, Salvador, Bahia.

COSTA M.M; COLODETTE, J.L; LANDIM.A; SILVA.C.M; CARVALHO, A.M.L. Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento de circuito de água. Revista Árvore, v.30, n. 1, p.129-139, fev.2006.

D'ALMEIDA, M.L.O. Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: IPT, 1988. Vol I.

EMUNDS, R.L; CARDOSO, M; MENDES, M.D. Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose kraft. Revista o papel, ago.2006.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M. A. M; BARRICHELO, L. E. G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. IPEF, Piracicaba, n.2/3, p.65-74, 1971.

FOELKEL, C.E.B. A penetração de licores de cozimento no interior da madeira. Química dos Processos de Produção de Celulose . TEC 331:T-7.. CENIBRA/UFV. 04 p. (1977).

FOELKEL, C.E.B O Processo de Impregnação dos Cavacos de Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento (2009).

FONSECA, S.M.; COSTA, M.M.; FONSECA, M.J.O.; SOUZA, E. O papel da densidade básica da madeira. Informativo técnico Cenibra, nº5, Ano1 – Junho 2001

GARCIA, C.B. Anatomia, composição química e propriedade de cinco madeiras paraguaias. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa. 126p. 1995.

GARROTE, G; DOMINGUES, H; PARAJO, J.C. Hydrothermal processing of ligno-cellulosic materials. Holz a. Roh-u. Werkst. 57: 191-202. 1999:

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. Ed. Lignins. New York, Wiley-Interscience, 1971. p.241-26

GOMIDE, J.L; OLIVEIRA, R.C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de Eucalipto. Revista Árvore, v. 3, n. 2, p.208-220, 1979

GOMIDE, J.L; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. O Papel 47(8):36-38, 1986.

GOMIDE, J.L; FANTUZZI NETO, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de Eucalyptus. O Papel 61(3): 62-68. (2000).

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L; OLIVEIRA, R.C; SILVA, C.M. Os Clones de Excelência de Eucalyptus no Brasil para Produção de Celulose. In. Congresso anual de celulose e papel ABTCP 39º ABTCP-TAPPI 2006 - São Paulo - Brasil.

KLOCK, U. Química da madeira. Curitiba: Fundação de Pesquisas do Paraná, Série Didática nº4, 1995, 65p.

LANNA, A.E.; COSTA, M.M; FONSECA, M.J; FONSECA, S.M; MOUNTEER, A; COLODETTE, J.L; GOMIDE, J.L. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's wood supply. In: 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Belo Horizonte-MG, Brasil, 2001, p159-167.

MALKOV, S; TIKKA, P; GULLICHSEN, J. Towards complete impregnation of wood chips with aqueous solutions. Paperi ja Puu – Paper and Timber Vol.83/Nº. 2001.

MALKOV, S. Studies on liquid penetration into softwood chips. Experiments, Models and applications. Tese de Doutorado. Helsinki University of Technology. 76 pp. (2002).

MIMMS, A; KOCUREK, M.J; PYATTE, J.A; WRIGHT, E.E - Kraft Pulping book, Tappi Press, Atlanta, 1993 203 p

MOKFIENSKI, A; GOMIDE, J.L; COLODETTE, J.L; OLIVEIRA, R.C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibras. In: Colóquio Internacional Sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Viçosa-MG, Brasil, 2003, p15-38.

MOREIRA, E. Efeito da lixiviação ácida de cavacos de eucalipto no processo kraft. Dissertação (Mestrado em Ciência florestal) Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, p.127. 2006.

SHIMOYAMA, V.R.S. Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em Eucalyptus SSP. Piracicaba, 1990. 93p. Dissertação (Mestrado) ESALQ – Universidade de São Paulo.

SILVA JÚNIOR, F.G; MUNER, J.C.G; VALLE, C.F. Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel. In: Congresso anual de celulose e papel ABTCP, 28., São Paulo, 1995. Anais. São Paulo: ABTCP, 1995. p.515 -529.

SILVÉRIO, F. O. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. Rev. Árvore, Dez 2006, vol.30, no.6, p.1009-1016.

SMOOK, G.A. Handbook for pulp & paper technologists .2 ed. Vancouver. Angus Wilde, 1997. 419p.

SOUZA, E. Variáveis que mais afetam na fase de impregnação dos cavacos na polpação alcalina. Monografia (especialização celulose e papel UFV), Viçosa Minas Gerais, 43p. 2003.

SPERLING, V.M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2ª Ed. FCO - Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243p.

STONE, J.E; FORDERRENTHER, C. Studies of penetration and diffusion into wood. Tappi, Atlanta, v40, n.7, p539-541 july 1956.

SUNDQVIST, B. Colour changes and acid formation in wood during heating. Tese doutorado, Luleå Universidade de tecnologia, Suécia 2004, 154p.

TRAN, H.N; BARHAM, D; REEVE, D.W. Chloride and potassium in the kraft chemical recovery cycle. Pulp Paper Canadian, v.91, n.5, pT185-190, 1990.

VENTORIM, G; CARASCHI, J.C; COLODETTE, J.L; GOMIDE, J.L. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. Quím. Nova [online]. 2009, vol.32, n.2.

WEHR, T.F.A. Variações nas características da madeira de E. grandis Hill ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimento kraft. Piracicaba, 1991. 84p. Dissertação (Mestrado) – ESALQ Universidade de São Paulo.

ZANUTTINI, M; CITRONI, M; MARTINEZ, M.J; MARZOCCHI, V. Chemimechanical pulping of poplar wood: pretreatment at low temperature. *Holzforschung* 52: 405-409.

ZANUTTINI, M; CITRONI, M; MARZOCCHI, V. Pattern of alkaline impregnation of poplar wood at moderate conditions. *Holzforschung* 54(6):636–639 (2000).

ZANUTTINI, M; CITRONI, M; MARZOCCHI, V; INALBON, C. Alkali impregnation of hardwood chips. *TAPPI Journal*, 4(2): 28 . 30. (2005).

ZANUTTINI, M; MARZOCCHI, V; MARZOCCHI, E.P; INALBON, C. M. Deacetylation consequences in pulping processes, Springer Verlag. 2005.