

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ELETRODISSOLUÇÃO DE ALUMÍNIO EM POLPA CELULÓSICA
PROVENIENTE DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS CARTONADAS
MULTICAMADAS.

Fernando Luiz Neves

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, Área de Concentração em Controle Ambiental.

São Carlos- SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

N518ea

Neves, Fernando Luiz.

Eletrodissolução de alumínio em polpa celulósica proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas multicamadas / Fernando Luiz Neves. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

109 f.

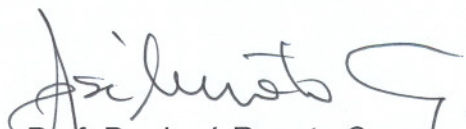
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Tecnologia de outros produtos orgânicos. 2. Reciclagem. 3. Embalagem cartonada. 4. Eletroquímica. 5. Meio ambiente. I. Título.


CDD: 668 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **FERNANDO LUIZ NEVES** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 09 DE MARÇO DE 2009.


BANCA EXAMINADORA:



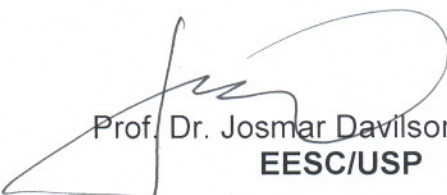
Prof. Dr. José Renato Coury
Presidente, PPG-EQ/UFSCar



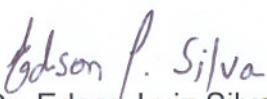
Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo
co-orientador, PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. José Mangolini Neves
IPT/SP



Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso
EESC/USP



Prof. Dr. Edson Luiz Silva
PPG-EQ/UFSCar



Prof^a. Dr^a. Mônica Lopes Aguiar
PPG-EQ/UFSCar

**A minha esposa Quele e a meus
filhos Vitória e João Marcos.**

AGRADECIMENTOS

Grande é o Senhor e digno de toda gratidão! Te agradeço, ó Deus, pela oportunidade que me deste de passar pela vida e pela capacidade que me deste para vencer os desafios que ela me oferece.

Deixo aqui os meus sinceros agradecimentos a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

À minha família, nas pessoas de minha esposa Quele e meus filhos Vitória e João Marcos que tantas vezes tiveram compreensão cedendo seu precioso tempo.

Aos meus pais que me instruíram e me incentivaram durante todo o tempo.

À Tetra Pak nas pessoas de Paulo Nigro, Fernando von Zuben e Nelson Findeiss que de forma visionária acreditam que o conhecimento e o desenvolvimento de novas tecnologias criarão nosso futuro.

Ao Prof. Dr. José Renato Coury, pela valiosa orientação, paciência, constante estímulo e amizade.

Ao Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo pela valiosa co-orientação e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. José Carlos Gubulim pela co-orientação nos momentos iniciais do trabalho.

Aos Prof. Dr. José Teixeira Freire, ao Prof. Dr. Demerval José Mazzini Sartori e à Prof^a. Mônica Lopes Aguiar pelo apoio e incentivo.

Aos colegas e amigos que em algum momento deram sua contribuição a este trabalho: Edy Merendino, Juliana Seidel, Sandra Villalobos, Daniel Rezende, Valéria Michel, Marcos Costa, Cleber Sene e Mário Cerqueira.

Aos amigos do IPT em especial ao Prof. Dr. José Mangolini Neves e à Marisa.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a eletrodissolução de alumínio presente em polpa celulósica proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas multicamadas, também conhecidas como longa vida, com o objetivo de reduzir o diâmetro das partículas de alumínio para valores abaixo de 300 μm .

Em uma primeira etapa, o processo foi estudado em escala de bancada usando um reator eletroquímico com anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (DSA[®] Ti/Ti_{0,6}Ru_{0,3}O₂ – De Nora do Brasil) e catodo de titânio sem revestimento aplicando densidades de corrente de 250, 320 e 700 A/m². Verificou-se nesta etapa que a eletrodissolução ocorre com cinética de primeira ordem atingindo eficiência eletroquímica de 88 a 92 % após 500 minutos de tratamento. A partir de análises de diâmetro das partículas de alumínio na polpa por microscopia óptica foi possível medir a área total ocupada pelas partículas que foi quantificada pela eficiência de imagem que nesta primeira etapa atingiu patamares de 74 a 88%. No estudo em escala de bancada, as amostras de polpa celulósica foram tratadas durante 60, 180, 480 e 960 minutos para as três densidades de corrente estudadas. Pôde-se verificar que após 60 minutos de tratamento não foram detectadas partículas acima de 300 μm .

Em uma segunda etapa, um reator piloto foi dimensionado tomando como parâmetros os resultados da etapa em bancada, mantendo-se o mesmo tipo de material para o anodo e catodo. Este sistema foi avaliado para densidades de corrente de 22 , 250 e 270 A/m² e os tempos de tratamento estudados foram de 120 e 420 minutos. O melhor resultado obtido foi com a aplicação de 250 A/m² durante 420 minutos que apresentou eficiência eletroquímica e de imagem de 60 e 72% respectivamente.

A resistência mecânica da polpa celulósica foi avaliada antes e após o tratamento eletroquímico e pôde-se perceber que o processo favoreceu o grau de refino. Os índices de rasgo, tração, arrebentamento, tração *zero-span* e alongamento, se comparados à polpa sem tratamento e refinada até o mesmo grau de refino da polpa tratada, tiveram efeitos ora positivo, ora negativo dependendo da densidade de corrente aplicada e do tempo de tratamento; no entanto, todos os valores obtidos para as propriedades mecânicas após o tratamento eletroquímico estão dentro da faixa aceitável ao mercado.

O consumo de energia foi avaliado tanto no experimento em bancada como no piloto e simulados para condições industriais otimizadas. Baseado nestas simulações e nos resultados obtidos, concluiu-se que uma planta que recicle 50 ton/dia de embalagens cartonadas multicamadas necessita de um potência de 655 kW para tratar por este processo toda a polpa celulósica obtida da reciclagem destas embalagens, considerando que o papel corresponde a 75% do peso da embalagem.

ABSTRACT

In this work we studied the aluminum electro-dissolution in cellulose pulp from milk and beverage cartons recycling. The objective for this research is to reduce the aluminum particles sizes to values below 300 μm .

In the first stage, the process was studied in lab scale using an electrochemical reactor anode made of Titanium recovered with ruthenium oxide (DSA[®] Ti/Ti_{0.6}Ru_{0.3}O₂- De Nora do Brasil) and cathode made of titanium without recovering. In this experiment in lab scale, the electro-dissolution of aluminum presented a first order kinetic reaching 88 to 92% of electrochemical efficiency after 500 minutes. From measurements of particles diameter by optical microscopy it was possible to calculate the total area occupied by the aluminum particles which was quantified by image efficiency. For the lab experiment the image efficiency reached values between 74 and 88%. This first study was conducted in three current density: 250, 320 and 700 A/m² and during 60, 180, 480 and 960 minutes. After 60 minutes no particles above 300 μm was detected.

In the second stage, a pilot electrochemical reactor was designed taking the lab reactor parameters and keeping the same material for anode and cathode. This system was evaluated for current densities of 22, 250 and 270 A/m² during 120 and 420 minutes. The best result was observed with the application of 250 A/m² during 420 minutes reaching electrochemical and image efficiency of 60 and 72% respectively.

The mechanical resistance for the cellulose pulp was evaluated before and after the electrochemical treatment and it was noted that it affected the freeness in a positive way. Tear, tensile, burst, zero span tensile index and stretch, if compared to non-treated and refined pulp to the same freeness, presented effects positive or negative depending on the current density applied and the treatment time. However, all the measurements for mechanical properties after the electrochemical treatment are in the acceptable level for paper market.

The energy consumption was evaluated for the lab and pilot experiment and optimized industrial conditions were simulated. Based on these simulations and on the experiments results, we can conclude that a plant that recycles 50 ton per day of milk and beverage cartons needs 655 kW of electric power to treat all the pulp extracted from these packages using the electrochemical process considering that paper represents 75% (w/w) of milk and beverage cartons composition.

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Resistência mecânica para polpa reciclada provenientes de embalagens longa vida e misturas com OCC.....	20
3.1	Normas Técnicas referentes aos ensaios de resistência mecânica no papel.....	49
4.1	Condutividade e pH em função do tempo de eletrólise para as três condições de densidade de corrente estudadas.....	59
4.2	Concentração de Al^{+3} na fase sólida e eficiência eletroquímica calculada pela equação 3.7	61
4.3	Distribuição dos tamanhos de partículas após o tratamento eletroquímico.....	62
4.4	Condições experimentais para as corridas em reator eletroquímico piloto.....	68
4.5	Distribuição de partículas após tratamento em reator eletroquímico piloto.....	70
4.6	Concentração de alumínio na polpa celulósica tratada em reator piloto.....	71
4.7	Resistência mecânica da polpa celulósica antes do tratamento eletroquímico.....	75
4.8	Resistência à tração <i>zero-span</i> para as amostras de polpa celulósica submetidas ao tratamento eletroquímico nas densidades de corrente de 250, 320 e 700 A/m ² ao longo do tempo.....	79
4.9	Resultados dos ensaios mecânicos aplicados à polpa celulósica antes (ST) e após (1,2,3,4) o tratamento eletroquímico em escala piloto.....	81
4.10	Consumo específico de energia para o experimento em bancada e estimativa de potência requerida para sistema industrial.....	94
4.11	Consumo específico de energia para o experimento em escala piloto e estimativa de potência requerida para sistema industrial.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Estrutura da celulose.....	06
2.2	Diferenças anatômicas entre coníferas e folhosas.....	07
2.3	Representação bidimensional da molécula de lignina.....	08
2.4	Estrutura das camadas da embalagem cartonada multicamada.....	10
2.5	Diagrama de blocos do processo de reciclagem de embalagens cartonadas multicamada.....	11
2.6	Esteira de alimentação de embalagens pós-consumo no processo industrial de reciclagem.....	12
2.7	Desagregação das embalagens cartonadas multicamadas.....	13
2.8	Tipos de rotores utilizados na desagregação de embalagens cartonadas multicamadas.....	13
2.9	Desagregador rotativo ou <i>Drum Pulper</i>	13
2.10	Produtos originados da reciclagem do polietileno com alumínio das embalagens cartonadas multicamadas por plasma térmico e termo moldagem: (a) Parafina, (b) alumínio, (c) telha reciclada, (d) móveis produzidos com placa reciclada.....	14
2.11	Produtos originados da reciclagem do polietileno com alumínio das embalagens cartonadas multicamadas por laminação, injeção e rotomoldagem: (a) capa de caderno produzida por processo de laminação do polietileno/alumínio, (b) canetas produzidas por injeção de polietileno/alumínio, (c) lixeiras produzidas por processo de rotomoldagem de polietileno/alumínio.....	15
2.12	Depurador de massa Grossa (a), hidrociclones (b) e peneiras pressurizadas (c).....	15
2.13	Ligações de pontes de hidrogênio nas moléculas de água e celulose (LIMA <i>et al.</i> , 1988).....	18
2.14	Tipos de curvas de polarização. 1) Controle por ativação; 2) controle por difusão; 3) controle combinado ativação+difusão.....	36
2.15	Convenções de polaridade e sentido de corrente em um reator eletroquímico.....	37
2.16	Esquema de conexão elétrica em um reator de placas paralelas monopolar.....	37
2.17	Esquema de eletrodos em um reator de placas paralelas bi-polar.....	38

2.18	Diagrama de solubilidade de espécies de alumínio em função do pH (BENSADOK <i>et al.</i> ,2008; HOLT <i>et al.</i> , 2002).....	43
3.1	Polpa celulósica coletada no processo industrial após a desagregação.....	44
3.2	Representação esquemática do reator eletroquímico de bancada. 1) Anodo estável de Ti/Ti _{0,7} -Ru _{0,3} O ₂ ; 2) catodo de Ti; 3) cuba para refrigeração do reator; 4) Agitador magnético; 5) fonte de corrente contínua.....	46
3.3	Reator eletroquímico de bancada em funcionamento com polpa celulósica.....	47
3.4	Esquema do reator eletroquímico de recirculação contínua em escala piloto. 1) Tanque de polpa celulósica; 2) Reator com anodo estável de Ti/Ti _{0,7} -Ru _{0,3} O ₂ e catodo de Ti; 3) Fonte de corrente contínua; 4) Bomba de recirculação e alimentação da polpa no reator; 5) Banho gelado com controle de temperatura; 6) Agitador.....	48
3.5	Reator eletroquímico de recirculação contínua em funcionamento.....	49
3.6	Microscópio óptico acoplado a microcomputador com software Image-ProPlus versão 4.5.....	53
4.1	Imagens de polpa celulósica obtidas em microscópio óptico com aumento de 50 vezes e binarizadas: 1) amostra típica pós- tratamento; 2) amostra típica sem tratamento.....	57
4.2	Distribuição de tamanhos de partículas de alumínio no papel antes do tratamento eletroquímico.....	58
4.3	Número de partículas por centímetro quadrado para cada classe de tamanho de partícula antes do tratamento eletroquímico.....	58
4.4	Eficiência eletroquímica da eletrodissolução de alumínio em função do tempo.....	61
4.5	Distribuição de tamanho de partículas após tratamento eletroquímico com densidade de corrente de 250 A/m ²	62
4.6	Distribuição de tamanho de partículas após tratamento eletroquímico com densidade de corrente de 320 A/m ²	63
4.7	Distribuição de tamanho de partículas após tratamento eletroquímico com densidade de corrente de 700 A/m ²	63
4.8	Eficiência de imagem para eletrodissolução de alumínio em função do tempo a 250, 320 e 700 A/m ² e 25 °C.....	64
4.9	Curva de cinética de primeira ordem e constantes eletroquímicas aparentes para processos com densidades de corrente aplicadas de 250, 320 e 700 A/m ² a 25 °C.....	66

4.10	Eficiência eletroquímica em função da eficiência de imagem.....	67
4.11	Fração da área coberta por alumínio na polpa celulósica após tratamento eletroquímico em reator piloto obtida a partir de microscopia óptica com aumento de 50 vezes.....	71
4.12	Percentual da concentração inicial de alumínio presente na polpa celulósica em função do tempo de tratamento eletroquímico ($1-\eta$).....	72
4.13	Correlação entre eficiência eletroquímica e de imagem para o sistema piloto.....	73
4.14	Mapa de raio-x obtido por EDS para amostra de papel (a) sem tratamento, (b) experimento 3 (22 A/m^2 e 120 min), (c) experimento 4 (250 A/m^2 e 420 min).....	74
4.15	Curva de refino para polpa celulósica sem tratamento eletroquímico para os índices de tração e rasgo.....	77
4.16	Curva de refino para a polpa celulósica sem tratamento eletroquímico para o alongamento, índice de arrebentamento e tração <i>zero-span</i>	78
4.17	Resistência à tração <i>zero-span</i> em função do tempo de eletrodissolução para a polpa celulósica tratada a 250, 320 e 700 A/m^2	80
4.18	Comparação dos índices de tração experimentais e calculados pela curva de refino dado pela equação 4.3 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1, 2, 3 e 4.....	83
4.19	Comparação dos valores de alongamento entre os dados experimentais e os calculados pela curva de refino dados pela equação 4.7 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1,2,3 e 4.....	84
4.20	Comparação dos índices de rasgo experimentais e os dados da curva de refino calculados pela equação 4.4 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1, 2, 3 e 4.....	85
4.21	Comparação dos índices de arrebentamento experimentais e os dados da curva de refino calculados pela equação 4.5 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1,2, 3 e 4.....	86
4.22	Comparação das resistências à tração <i>zero-span</i> experimentais e os dados da curva de refino calculados pela equação 4.6 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1,2,3 e 4.....	87
4.23	Comparação da rigidez Taber para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1, 2, 3 e 4.....	88
4.24	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras sem tratamento (a), 22 A/m^2 e 120 min (b) e 250 A/m^2 e 420 min (c). Aumento de 1000x.....	89
A 1	Curva da condutividade de uma solução a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em mS/cm em função da concentração de Na_2SO_4 para soluções diluídas.....	108

- A 2 Curva da condutividade de uma solução a 25 °C em mS/cm em função da concentração de Na_2SO_4 para soluções concentradas.....109
- A 3 Curva da condutividade em função da temperatura de uma solução 1,5% de Na_2SO_4 em massa.....109

LISTA DE SÍMBOLOS

Unidades

A- Ampere, corrente elétrica
 atm – atmosfera, pressão
 C – Coulomb, carga elétrica
 g – grama, massa
 J – Joule, energia
 K- Kelvin, temperatura absoluta
 min- minuto, tempo
 m – metro, comprimento
 mol – moles, quantidade de substância
 N – Newton, força
 Pa – Pascal, pressão
 s - segundo, tempo
 S- Siemens, unidade de condutividade elétrica
 V – Volt, diferença de potencial elétrico
 W – Watt, potência
 Ω - Ohm, resistência elétrica

Variáveis de equações e constantes

* Unidades no SI

a_e - área específica, ou área do eletrodo por unidade de volume (m^2/m^3)

a_i - atividade da espécie i

A - área superficial total do eletrodo (m^2)

A_{Al} - área ocupada por alumínio na amostra (μm^2)

c_i - concentração da espécie i (mol/m^3)

C – concentração de Al^{+3} (mg Al/kg polpa seca)

D_i - coeficiente de difusão da espécie i (m^2/s)

e - carga elementar do elétron (1.602×10^{-19} C)

d - distância entre os eletrodos (m)

d_i - diâmetro médio da partícula na classe i (μm)

- EC - eficiência de corrente (Adim.)
- E_0 - potencial reversível padrão de redução (V)
- E_R - potencial reversível da reação (V)
- E – campo elétrico (V/m ou N/C)
- E – energia total consumida (J)
- E' - energia específica consumida (J/kg)
- F - constante de Faraday (96487 C/mol)
- F – Força (N)
- G - energia Livre de Gibbs (J/mol)
- G – gramatura (g/m^2)
- H – entalpia (J/mol)
- I - corrente aplicada ao sistema (A)
- I_T – índice de tração (Nm/g)
- I_R – índice de rasgo (mNm^2/g)
- j – densidade de corrente ou fluxo de carga (A/m^2 ou $\text{Cs}^{-1}\text{m}^{-2}$)
- J_i – fluxo da espécie i (mol/s)
- k_i – condutividade da espécie i (S/m ou A/Vm)
- k - condutividade da solução ou suspensão (S/m ou A/Vm)
- k_{app} - constante de reação eletroquímica aparente (min^{-1})
- K_B - constante de Boltzmann ($K_B=1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
- L – largura do corpo-de-prova (mm)
- M_i - massa molar da espécie (kg/Kmol)
- m_i – massa da espécie i (kg)
- m – massa do papel seco tratado (kg)
- \dot{m} - vazão mássica (kg/s)
- N_A - número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- N_i – número de moles da espécie i (gmol)
- np_i – número de partícula encontrada na classe i .
- P – pressão (atm)
- P – potência requerida (W)
- P – fator do pêndulo no ensaio de resistência ao rasgo (Adim.)
- P_d - potência dissipada (W)
- R – resistência elétrica (Ω)

- R – Constante universal dos gases (8.3144 VAs/Kmol ou J/Kmol)
 R_T – resistência à tração (kN/m)
 R_R – resistência ao rasgo (mN)
 r – raio do íon solvatado (m)
 r_i - taxa de reação da espécie i (kg/s)
 S – entropia (kJ/mol K)
 S – área ativa do eletrodo (m²)
 T – temperatura (K, °C)
 t - tempo (s)
 ti – número de transporte da espécie i (adimensional)
 u_i – mobilidade da espécie i (m²s⁻¹V⁻¹)
 U – diferença de potencial elétrico (V)
 U_o - potencial reversível da célula eletrolítica (V)
 U_T - diferença de potencial total aplicada entre os eletrodos (V)
 U_{TN} - voltagem termoneutra (V)
 v – velocidade (ms⁻¹)
 x – posição em relação ao eletrodo (m)
 z_i - número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica da espécie i (adim.)
 Z_F – força de tração *zero-span* (kN)
 Z_L – índice de tração *zero-span* (kNm/g)
 Z_R – resistência à tração *zero-span* (kN/m)

SÍMBOLOS GREGOS

- β - fator de simetria
 ε - erro
 η – sobrepotencial (V)
 η – eficiência eletroquímica (Adim.)
 η_{im} - eficiência de imagem (Adim.)
 λ_i – condutividade molar da espécie i (Sm²mol⁻¹ ou AV⁻¹m²mol⁻¹)
 Λ - condutividade molar da solução (Sm²mol⁻¹ ou AV⁻¹m²mol⁻¹)
 μ_i - potencial químico da espécie i (KJmol⁻¹)
 μ - Viscosidade da solução (Pa s)

φ_i – Potencial elétrico (V) da espécie i

ν_i - coeficiente estequiométrico da espécie i

SUBSCRITOS

i – indica espécie i

a - anodo

c - catodo

SUPERESCRITOS

α - indica uma das fases

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
1.0 INTRODUÇÃO.....	01
2.0 REVISÃO DE LITERATURA.....	05
2.1 Reciclagem de Papéis e Embalagens Longa Vida.....	05
2.1.1 Fabricação do papel.....	05
2.1.2 Embalagens cartonadas para alimentos.....	09
2.1.3 Reciclagem de embalagens cartonadas multicamadas	11
2.1.3.1 Preparação de massa.....	12
2.1.3.2 A máquina de papel.....	18
2.1.4 Propriedades de papéis.....	19
2.1.4.1 Propriedades ópticas do papel.....	19
2.1.4.2 Propriedades mecânicas do papel.....	19
2.1.4.3 Propriedades de desempenho gráfico.....	21
2.2 Processos Eletroquímicos.....	21
2.2.1 Fundamentos teóricos da eletroquímica.....	23
2.2.1.1 Definições e lei de Faraday.....	23
2.2.1.2 Termodinâmica de processos eletroquímicos.....	25
2.2.1.3 Fenômenos de transporte aplicados aos processos eletroquímicos.....	28
2.2.2 Cinética e reatores eletroquímicos.....	33
2.2.2.1 Controle por ativação ou transferência de cargas.....	33
2.2.2.2 Controle por transporte de massa.....	35
2.2.2.3 Controle combinado entre ativação e transferência de massa.....	35
2.2.3 Reatores Eletroquímicos.....	36
2.2.3.1 Reatores de placas paralelas monopolar.....	37
2.2.3.2 Reatores de placas paralelas bipolar.....	37

2.2.3.3	Reatores tridimensionais.....	38
2.2.4	Modelagem Matemática de processos eletroquímicos.....	39
2.2.5	Reações eletroquímicas do sistema.....	40
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	Materiais.....	44
3.1.1	Celulose obtida da reciclagem de embalagens cartonadas.....	44
3.1.2	Equipamentos utilizados.....	44
3.1.3	Descrição dos reatores eletroquímicos utilizados.....	45
3.2	Métodos.....	49
3.2.1	Método Analítico para determinação do alumínio total na polpa celulósica.....	49
3.2.2	Metodologia para determinação da resistência mecânica do papel.....	49
3.2.3	Distribuição de alumínio no papel: microscopia óptica.....	52
3.2.4	Método para cálculo da eficiência de eletrodissolução de alumínio.....	53
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS (<i>Energy Dispersive Scattering</i>).....	54
3.3	Procedimentos Experimentais.....	55
3.3.1	Experimento em bancada.....	55
3.3.2	Experimento em escala piloto.....	56
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1	Remoção de alumínio metálico por eletrodissolução.....	57
4.1.1	Determinação da distribuição de tamanhos de partículas por microscopia óptica e concentração inicial de alumínio antes do tratamento eletroquímico.....	57
4.1.2	Eletrodissolução de alumínio em escala de bancada.....	59
4.1.2.1	Medições de pH e condutividade.....	59
4.1.2.2	Eficiência de remoção do alumínio.....	60
4.1.2.3	Cinética da eletrodissolução de alumínio.....	64
4.1.2.4	Considerações sobre as eficiências eletroquímica e de imagem.....	66

4.1.3	Eletrodissolução de alumínio em reator piloto.....	67
4.1.3.1	Condições experimentais.....	67
4.1.3.2	Eficiência de remoção de alumínio.....	69
4.1.3.3	Microanálise por EDS.....	73
4.2	Propriedades mecânicas da polpa celulósica tratada.....	75
4.2.1	Curva de refino para a polpa celulósica não tratada.....	75
4.2.2	Propriedades mecânicas da polpa celulósica após tratamento eletroquímico em escala de bancada.....	79
4.2.3	Propriedades mecânicas da polpa celulósica após tratamento eletroquímico em escala piloto.....	80
4.3	Consumo de energia na eletrodissolução do alumínio.....	89
4.3.1	Consumo de energia no reator de bancada.....	91
4.3.2	Consumo de energia no reator piloto.....	91
4.3.3	Considerações sobre o consumo energético e viabilidade econômica do sistema.....	92
5.0	Conclusões	95
6.0	Sugestões.....	99
7.0	Referências Bibliográficas.....	101
Anexo A	108

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a busca do desenvolvimento sustentável, aliada ao desenvolvimento tecnológico, tem impulsionado a procura por matérias-primas que possam agregar valor aos produtos e ao mesmo tempo atender às exigências ambientais e sociais. Por outro lado, cada vez mais busca-se a comodidade do consumidor oferecendo-lhe produtos e embalagens que possam ser descartados de forma fácil e rápida. No entanto, este consumidor que preza pela comodidade está cada vez mais atento ao impacto ambiental dos processos industriais e ao descarte dos resíduos sólidos urbanos.

Os reflexos da revolução industrial foram sentidos ao longo do século passado no que diz respeito à questão ambiental, acarretando problemas que vão desde a qualidade do ar e da água, até dificuldade de disposição de resíduos sólidos industriais e domiciliares. Como consequência do crescimento industrial, houve aumento da população urbana que também contribuiu para o agravamento destes problemas, acarretando pressões por parte da sociedade.

Dentro deste contexto, a conferência de Estocolmo (1972) foi um marco na tomada de consciência da dimensão planetária dos problemas ambientais. Com a realização da Rio-92, convocada por força dos resultados do relatório da comissão Brundtland que foi constituída com o objetivo de avaliar os resultados da Conferência de Estocolmo, as discussões ambientais tomaram novo impulso (FELDMANN, 2003).

O destino dos resíduos sólidos no Brasil é tema de discussões e projetos de lei e está longe de ser um sistema totalmente adequado. Segundo dados do IBGE¹, provenientes da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2000, mais de 90% dos resíduos sólidos municipais são enviados para aterros, sendo que 47,1% são aterros sanitários, 22,3% são aterros controlados e 30,5% são lixões (D'ALMEIDA;VILHENA, 2000). De acordo com a pesquisa *Ciclosoft*, do CEMPRE² de 2008, 405 municípios no Brasil possuem programas de coleta seletiva implementados o que representa 7% dos municípios brasileiros (PESQUISA CICLOSOFT, 2008). De acordo com esta pesquisa, 14% da população brasileira tem acesso à coleta seletiva sendo que 43% dos programas tem relação direta com cooperativas de catadores de materiais recicláveis. Há, porém, além da coleta implementada como parte da

¹ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

² Compromisso Empresarial para a Reciclagem- Organização não governamental mantida por empresas com objetivos de desenvolver a reciclagem de produtos pós-consumo.

plataforma política do município, a coleta informal que há anos é sustentada no Brasil, assim como em outros países em desenvolvimento. O recolhimento informal de papel, plásticos, alumínio, etc. era, no ano de 2000, praticada por cerca de 200 mil catadores de rua (D'ALMEIDA;VILHENA, 2000). A implementação de coletas seletivas tem mostrado que esta é uma excelente ferramenta para auxiliar o gerenciamento do lixo urbano, evitando que diversos materiais ocupem lugar nos aterros sanitários ou sejam descartados em lixões a céu aberto. Merendino e Neves (2006) mostraram que em 1989, somente em São Paulo, eram gerados 96.287 t/dia de lixo sendo que 28,8% tinham destinação adequada. Em 2000, o total de lixo gerado em São Paulo passou para 228.814 t/dia, sendo 40,5% destinados corretamente. De acordo com os autores, esta evolução deve-se em parte ao programa de coleta seletiva implementado na cidade. Este fenômeno não ocorre apenas em São Paulo, mas em todo o país. É o que mostra a evolução da pesquisa Ciclossoft que em sua primeira edição em 1984, revelou que apenas 81 municípios tinham programas de coleta seletiva, enquanto que entre 2006 e 2008 o número de municípios passou de 327 para 405 (PESQUISA CICLOSOFT, 2008). Por outro lado, estes programas somente são sustentáveis com o estabelecimento de um mercado consumidor para os materiais coletados. Além disso, o custo da logística reversa em muitos casos é maior que o valor comercializado para determinado material, refletindo diretamente nas taxas de reciclagem do mesmo. Este fator é claramente observado comparando-se os preços e taxas de reciclagem para embalagens cartonadas longa vida ao longo dos anos. Em 2001 a taxa de reciclagem era de 15% (MERENDINO; NEVES, 2006) quando o preço pago pela tonelada de embalagens pós-consumo era de R\$60,00 a tonelada (CEMPRE INFORMA, 2001). Em 2007 a taxa de reciclagem das embalagens longa vida foi de 25,5% (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS, 2008) e o preço médio pago foi de R\$350,00 a tonelada (CEMPRE INFORMA, 2007).

O desenvolvimento tecnológico é essencial para agregar valor aos materiais pós-consumo e devolvê-los à cadeia produtiva gerando emprego e renda. O modelo de coleta seletiva voluntária existente no Brasil apenas funciona para produtos que possuem valor agregado e podem ser comercializados como matéria-prima. Os exemplo clássico de material pós-consumo com valor agregado é o papel. Este fenômeno não é restrito ao Brasil, mas a todos os países que possuem um sistema voluntário de coleta, movido pela demanda industrial. Pati *et al.*(2006) analisaram os aspectos econômicos relacionados à cadeia de logística reversa e reciclagem de matérias-primas para a indústria de papel na Índia e chegaram a conclusão de que uma das alternativas para aumentar as taxas de reciclagem é

prover incentivos econômicos em toda a cadeia de valor e o investimento adequado nos sistemas de coleta seletiva.

As embalagens cartonadas longa vida passaram a ser coletadas e comercializadas após o desenvolvimento de diversas tecnologias para reciclá-las. A sua reciclagem move uma cadeia de empresas recicladoras que se interessam pelos diversos produtos gerados nos diversos processos de reciclagem (NEVES, 2004).

O uso da polpa celulósica proveniente destas embalagens traz benefícios, pois são fibras que estão no primeiro ciclo de reciclagem e portanto, seu uso incrementa as propriedades mecânicas do papel. Merendino e Neves (2007) compararam as propriedades mecânicas de papéis obtidas da mistura em diversas proporções de papelão com polpas obtidas da reciclagem destas embalagens e demonstraram que há um ganho expressivo na resistência de papéis à medida que se aumenta a concentração de fibras de embalagens longa vida. Outro ponto importante a se considerar é que o rejeito do processo, ao contrário da matéria-prima convencional que é o papelão usado, pode ser reciclado gerando receita ao invés de custos (ZUBEN,2005; NEVES, 2004; NEVES;ZUBEN,2003; CERQUEIRA,2002).

A qualidade do papel obtido no processo de reciclagem está diretamente ligada ao mercado a que se destina. Desta forma, a presença de contaminantes como pequenas partículas de plásticos ou de alumínio são aceitáveis em alguns mercados e não em outros. Atualmente, utilizam-se equipamentos que fazem a separação mecânica dos contaminantes, como depuradores centrífugos. No entanto, há um limite para a remoção mecânica e o uso de métodos puramente químicos que afetam o processo de fabricação do papel.

A utilização de métodos eletroquímicos durante muito tempo ficou restrita à eletrólise e eletrodeposição de metais. Porém, recentemente, esses métodos têm sido bastante estudados em sistemas de eletrocoagulação e eletroflotação para tratamento de efluentes e água potável.

Apesar de diversas aplicações da eletroquímica, não foram encontrados trabalhos desta técnica aplicados à eletrodissolução de metais presentes em celulose. Este trabalho tem como objetivo estudar a aplicação deste método para a redução das partículas metálicas de alumínio a diâmetros inferiores a $300\mu\text{m}$, de forma a melhorar a qualidade do papel reciclado. A determinação do limite de tamanho para que uma partícula seja visível está baseado nos limites atualmente usados em plantas de destintamento de papel. O tamanho ótimo de tamanho de partículas para uma efetiva remoção de destintamento por processo de flotação situa-se entre 10 e $250\mu\text{m}$ (RENNER, 2000); desta forma, o objetivo é obter partículas de alumínio menores que $300\mu\text{m}$. A influência da corrente elétrica nas

propriedades mecânicas da polpa celulósica, após o tratamento eletroquímico, foi também avaliada neste trabalho

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Reciclagem de Papéis e de Embalagens Longa Vida

2.1.1 Fabricação do Papel

A utilização de materiais celulósicos para a produção de papéis iniciou-se historicamente com o uso do papiro, cujos espécimes mais antigos tem a origem remota ao ano 3000 A.C. A maioria dos historiadores concorda em atribuir a Ts'ai Lum (105 D.C.) a primazia de ter feito o primeiro papel por meio da polpação de redes de pesca e de trapos. O papel foi largamente utilizado pelos chineses, posteriormente pelos árabes e enfim teve seu uso expandido pelo mundo todo, mas foi apenas em 1719 que o célebre francês Réaumur sugeriria o uso de madeira como fonte de matéria-prima para a fabricação de celulose (LIMA *et al.*, 1988). Ao longo dos anos, o papel tem sido largamente utilizado para impressão e como embalagem. O crescimento do mercado papelero e as exigências cada vez maiores de qualidade do produto, assim como os custos agregados ao processo de obtenção de celulose da madeira abriam espaço para o mercado de um papel mais barato feito de fibras secundárias. Desta forma, o primeiro impulso para a reciclagem de papéis foi econômico. Recentemente as questões ambientais deram um novo impulso no sentido de buscar alternativas que possibilitem a fabricação de um papel com qualidade compatível ao fabricado a partir de celulose virgem³. O uso de material fibroso reciclado evita o descarte de grande quantidade de papel nos aterros sanitários, além de possibilitar uma maior eficiência das áreas de plantio de madeira para obtenção de celulose. Cada vez mais, busca-se o uso de matéria-prima renovável e de processos sustentáveis e neste sentido, a celulose é uma das matérias-primas com muitas vantagens.

A celulose é um carboidrato, o que significa que é composta por carbono, hidrogênio e oxigênio. A celulose é também um polissacarídeo indicando que ela contém várias unidades de glicose como mostrado na Figura 2.1. A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades de glicose repetindo na molécula, também sendo chamado de grau de polimerização (GP). O valor de GP varia em função do tipo de matéria-prima utilizada para a obtenção da celulose e também do tratamento que ela recebe. Em geral, o grau de polimerização da celulose para a fabricação de papel está entre 600 e 1500 (SMOOK, 2002).

³ Celulose virgem é a que ainda não passou pelo processo de fabricação de papel e reciclagem

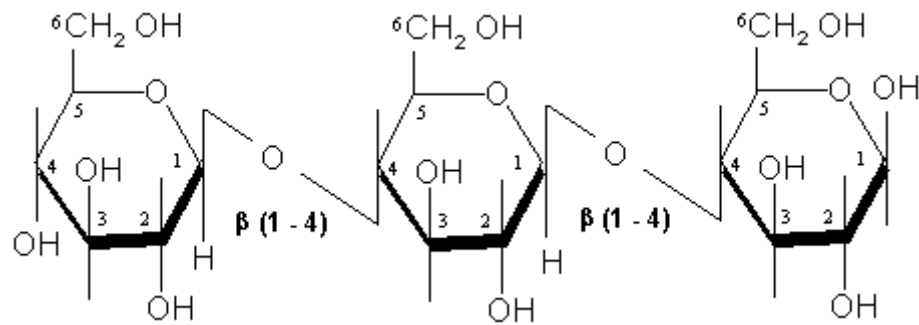
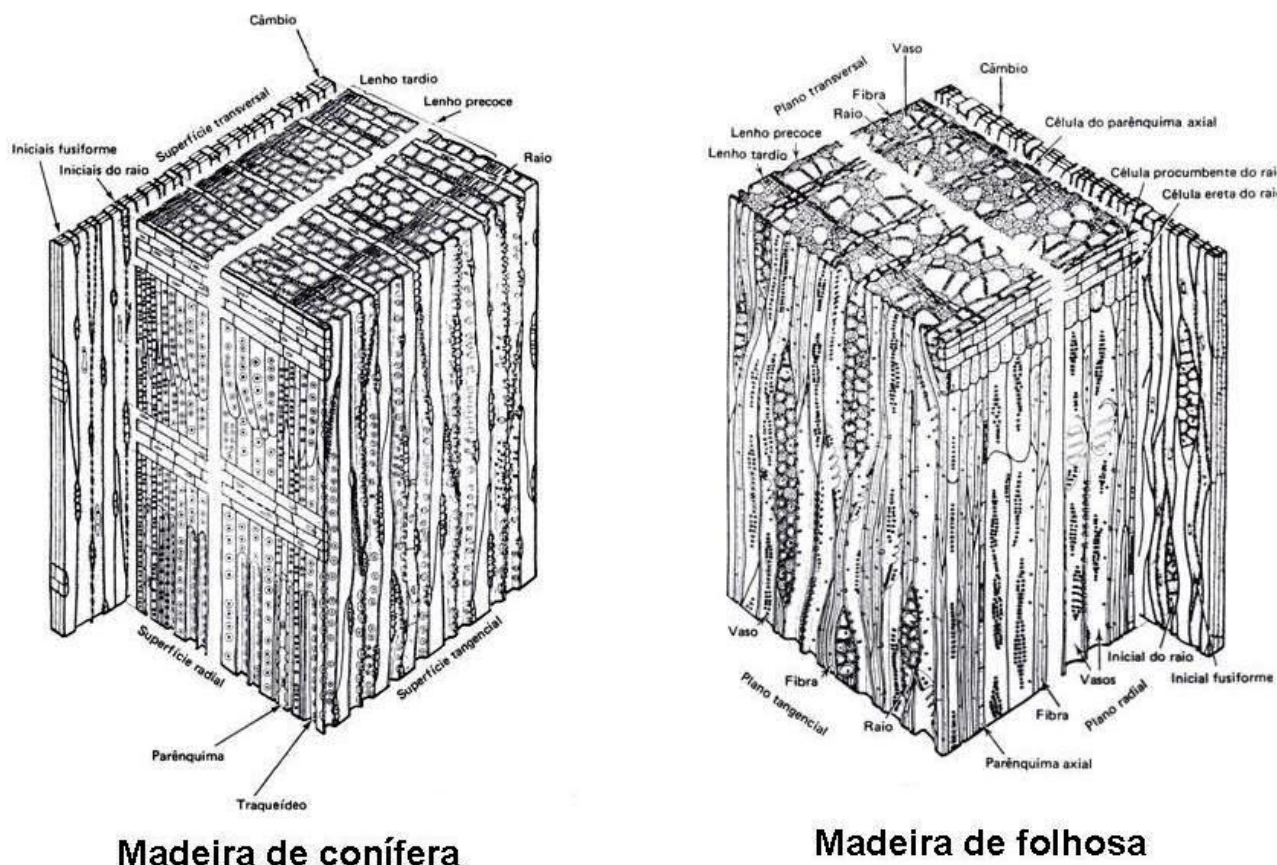


Figura 2.1 Estrutura da celulose.

A celulose utilizada para a fabricação de papel pode ser proveniente de diversas fontes, no entanto, a madeira é a matéria-prima mais utilizada em todo o mundo. No Brasil, algumas empresas também fazem polpação do bagaço de cana. As fontes de matérias-primas para a celulose de madeira são basicamente divididas em coníferas e folhosas. Entre as coníferas está o pinus, também conhecida como sendo uma madeira macia (*softwood*) e entre as folhosas, a mais utilizada no Brasil é o eucalipto, também conhecido como sendo uma madeira dura (*hardwood*). A diferença entre coníferas e folhosas está na anatomia da madeira. As coníferas são compostas por longas células chamadas de traqueídeos, sendo que em algumas espécies também estão presentes longos canais de resina. As folhosas já possuem células de fibras e vasos. As principais diferenças entre os dois tipos de madeira, do ponto de vista de fabricação do papel, são os comprimentos das fibras e dos traqueídeos. Em média, folhosas possuem comprimento de fibras em torno de 1 mm, enquanto as coníferas podem ter traqueídeos chegando até 4 mm. O comprimento das fibras e dos traqueídeos são funções principalmente da idade da madeira, desta forma, madeiras mais novas possuem tamanhos de células menores (SMOOK, 2002). A Figura 2.2 mostra as diferenças anatômicas entre coníferas e folhosas.

A celulose de cadeia maior é chamada de alfa-celulose, porém há um grupo celulósico de cadeia menor chamado de hemicelulose. Enquanto a celulose é um polímero formado apenas por glicose, a hemicelulose é um polímero que contém cinco tipos diferentes de açúcares divididos em dois grupos sendo eles as hexoses (glicose, manose, galactose) e as pentoses (xiloses e arabinoses). Apesar da diferença entre traqueídeos e fibras do ponto de vista de anatomia de madeiras, em termos de tecnologia de papel ambos são chamados de fibras, sendo os traqueídeos chamados de fibras longas e as fibras e vasos de folhosas serem chamados de fibras curtas.



Madeira de conífera

Madeira de folhosa

Figura 2.2 Diferenças anatômicas entre coníferas e folhosas.

O termo holocelulose quantifica a soma de celulose e hemicelulose. Além da holocelulose, a madeira possui em sua composição um material amorfo altamente polimerizado chamado de lignina, que tem temperatura de transição vítrea na faixa de 165-175 °C (CERQUEIRA, 2006). Este componente mantém unidas as fibras da madeira. A química da lignina é extremamente complexa, sendo sua estrutura primária composta por grupos fenil-propano ligados entre si em três dimensões. a Figura 2.3 mostra a complexidade da molécula de lignina em uma representação bidimensional.

Os processos de polpação da celulose tem como objetivo quebrar as ligações da lignina de forma a remover a celulose. Estes processos podem ser mecânicos, químicos ou uma combinação dos dois anteriores. Nos processos mecânicos, o princípio básico é o amolecimento da lignina devido ao aumento da temperatura que se dá por fricção mecânica, enquanto nos processos químicos a lignina é atacada quimicamente. Os processos de polpação química possuem rendimentos menores, já que removem parte da lignina, enquanto

nos processos mecânicos, a lignina é apenas amolecida, e continua a fazer parte da polpa celulósica.

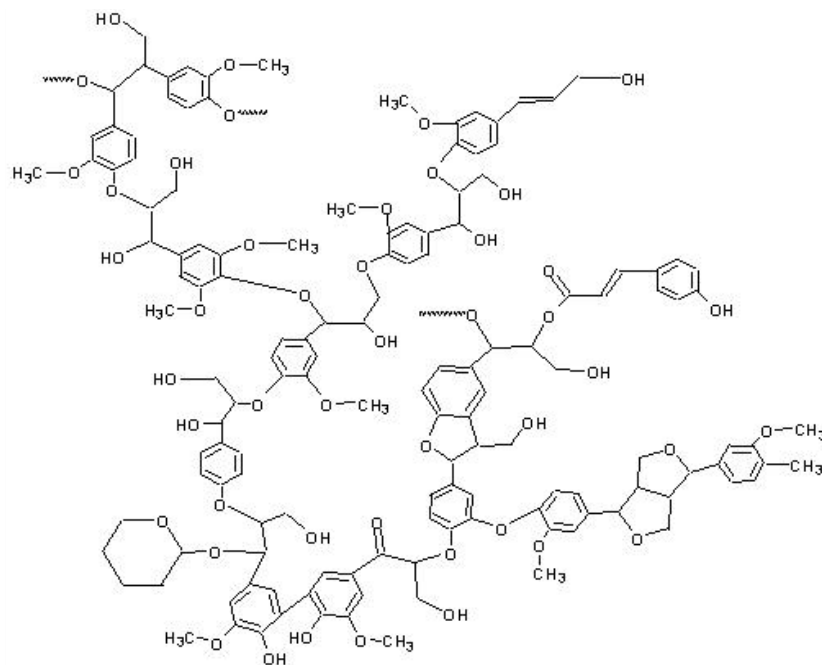


Figura 2.3 Representação bidimensional da molécula de lignina.(SMOOK, 2002)

A celulose e a hemicelulose são originariamente brancas, desta forma a coloração marrom de uma polpa não branqueada é dada pelos grupos cromóforos da lignina. Os processos de branqueamento da celulose têm por objetivo converter os grupos fenólicos para grupos do tipo quinonas por oxidação química modificando assim a propriedade de absorção e reflexão da luz. Outra maneira de branquear a polpa celulósica é a remoção completa da lignina, o que é mais usado para produção de polpas de alta qualidade. Essencialmente, os objetivos do branqueamento são: remover a lignina, manter a cadeia celulósica e branquear as fibras. Para garantir um acompanhamento destas propriedades há métodos de medição: o número kappa, que expressa a quantidade de lignina residual na polpa, a viscosidade, que indica o tamanho da cadeia celulósica e a alvura, que mede os níveis de remoção da cor.

Os processos mais tradicionais de branqueamento utilizam cloro ou hipoclorito e foram largamente utilizados até início da década de 90. Estes reagentes são muito efetivos e de custo baixo, no entanto, são os maiores contribuintes para a formação dos grupos organoclorados ou AOX. Em função de pressões ambientais o uso do cloro elementar começou a ser abandonado em muitas instalações a partir de meados da década de 90. O branqueamento sem o uso do cloro elementar é chamado de ECF (*elemental chlorine free*).

Nos processos ECF foi introduzido o uso do dióxido de cloro que reage de forma seletiva reduzindo a necessidade de cloro ativo. Com o objetivo de atingir padrões ambientais mais restritivos, várias fábricas começaram a utilizar os processos TCF (*Total chlorine free*) onde foi possível substituir totalmente o uso do cloro no processo de branqueamento. Nos processos TCF utilizam-se seqüências de tratamentos com oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio que podem ser combinadas entre si dependendo do resultado final que se deseja obter.

A polpa celulósica, branqueada ou não branqueada, é usada como matéria-prima para a fabricação do papel. A fabricação do papel é dividida em duas etapas: a preparação da massa e a máquina de papel. Este processo é o mesmo para fibras virgens ou recicladas.

2.1.2 Embalagens cartonadas para alimentos

O mercado de embalagens para alimentos tem feito uso dos benefícios da celulose e a sustentabilidade de sua produção, como é o caso das embalagens cartonadas multicamadas para alimentos (longa vida). As embalagens cartonadas multicamadas são compostas por camadas de papel, alumínio e polietileno de baixa densidade, sendo o papel a camada de maior porcentagem em peso, ou seja, 75% em média é papel, 20% polietileno e 5% alumínio (NEVES, 2004). A distribuição das diversas camadas é mostrada na Figura 2.4, sendo as camadas 6 e 5 as mais internas e correspondem ao polietileno. O uso de diversos materiais de diferentes natureza é necessário, já que cada um tem uma função importante o que vai garantir a proteção adequada ao alimento. O papel (camada 2) é o componente que confere resistência mecânica à embalagem permitindo que ela seja empilhada, transportada, protegendo o produto em uma eventual queda e além disso é sobre o papel que é feita a impressão com informações sobre o produto. A função do alumínio (camada 4) é garantir que não haverá entrada de ar ou luz, evitando a oxidação e fotoxidação de componentes do alimento; por fim o polietileno age como ligante (camada 3) entre o papel e o alumínio, protege a impressão (camada 1) e é o componente que fica em contato direto com o alimento na parte interna (camadas 5 e 6) da embalagem (NEVES, 1999).

As folhas de alumínio possuem excelente propriedade de barreira à umidade e ao sabor, mas são incapazes de se auto suportarem quando em pequenas espessuras, pois não possuem rigidez e resistência à perfuração. A combinação com o papel cartão e o polietileno permite atingir estes objetivos (BUTTLER, citado por SEIDEL, 2004).

O papel utilizado na fabricação da embalagem longa vida é o duplex⁴, tendo uma camada não branqueada que possui em sua composição celulose química de pinus e CTMP⁵ de eucalipto e outra camada branqueada que possui em sua composição celulose química de pinus e eucalipto branqueadas.

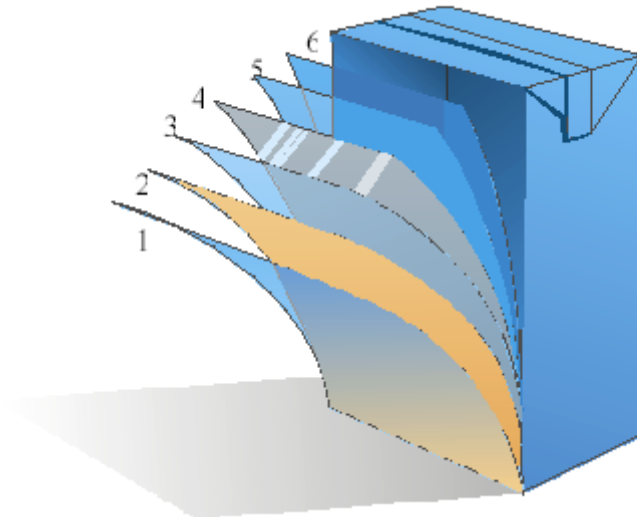


Figura 2.4 Estrutura das camadas da embalagem cartonada multicamada. 1- polietileno, 2- papel, 3- polietileno, 4- alumínio, 5- polietileno, 6- polietileno. (Fonte: Tetra Pak, 2008).

O processo de fabricação das embalagens cartonadas inicia-se com a impressão sobre o papel, formando um rolo que é posteriormente impresso e segue para a laminadora onde serão adicionados o polietileno de baixa densidade e a folha de alumínio. O polietileno é recebido na forma de grãos (*pellets*) e extrudados para formar uma lâmina que é aplicada sobre o papel e também possui a função de adesivo para unir o alumínio ao papel. Uma vez adicionados todos os componentes, forma-se um rolo denominado “jumbo” que segue para corte onde cada faixa impressa se tornará uma bobina independente que será embalada, paletizada e comercializada.

O transporte das embalagens à fábrica dos clientes é feito em bobinas o que otimiza a logística e também reflete em benefícios ambientais. A etapa final é o envase que acontece em máquina específica para este fim, onde a bobina contendo as embalagens é alimentada, esterilizada e por fim recebe o alimento e é lacrada.

⁴ Papel duplex é formado por camada de celulose branqueada e celulose não branqueadas sendo as diferentes camadas unidas ainda na seção de formação do papel .

⁵ Sigla em inglês para designar pasta químio-termomecânica (*Chemi-Thermo-Mechanical Pulp*)

2.1.3 Reciclagem de embalagens cartonadas multicamadas (longa vida)

O processo de reciclagem das embalagens longa vida é feito em duas etapas: retirada da polpa celulósica e reciclagem do plástico com alumínio. Os primeiros trabalhos desenvolvidos no Brasil para reciclagem de embalagens cartonadas multicamadas foram conduzidos por Neves e Blanco (1996). e Seidel (2004) mostrou a viabilidade técnica, ambiental e financeira para todos os processos de reciclagem das embalagens cartonadas longa vida.

A etapa de retirada da celulose das embalagens é similar à que ocorre na reciclagem do papel que por sua vez pode ser dividido em dois processos: preparação de massa e máquina de papel. O preparo de massa consiste na desagregação do papel, depuração da polpa celulósica para extração de contaminantes e aditivação de produtos químicos. A máquina de papel é composta pela seção de formação, onde as fibras celulósicas em suspensão na água formarão a folha de papel. A água é então retirada por drenagem e aplicação de vácuo e na seção de prensagem, para desagüe por compressão mecânica, secagem e rebobinamento. Após a fabricação, o papel é rebobinado e segue para aplicações específicas como, por exemplo, a fabricação de caixas de papelão, tubetes, papel para impressão, etc. A Figura 2.5 mostra o diagrama de blocos das etapas do processo de reciclagem das embalagens cartonadas longa vida.

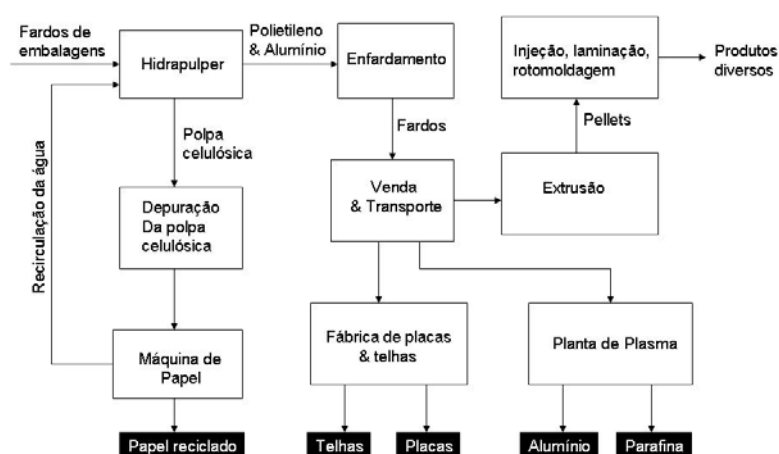


Figura 2.5 Diagrama de blocos do processo de reciclagem de embalagens cartonadas multicamadas.

2.1.3.1 Preparação de massa

Desagregação e separação do polietileno/ alumínio

As embalagens longa vida são recicladas de forma semelhante ao papel, com a diferença de que possuem em sua composição materiais não fibrosos que são o polietileno de baixa densidade e o alumínio. A Figura 2.6 mostra as embalagens sendo alimentadas ao hidrapulper e a Figura 2.7, o processo de desagregação que pode ocorrer em alta, média ou baixa consistência⁶. A Figura 2.8 mostra os tipos de rotores usados neste processo. Durante a desagregação, a água penetra nas fibras celulósicas por meio de agitação mecânica conferida pelo rotor. Existe ainda o sistema de desagregação em forma de tambor rotativo denominado de “*Drum Pulper*” ou “*Fibre Flow*”, como mostrado na Figura 2.9.



Figura 2.6 Esteira de alimentação de embalagens pós consumo no processo industrial de reciclagem (Fonte: Tetra Pak, 2008).

⁶ Consistência é a concentração de fibras em relação à massa total da suspensão. Até 6% é considerado baixa consistência, de 7 a 10% média e acima de 10% alta consistência.



Figura 2.7 Desagregação das embalagens cartonadas multicamadas (Fonte: Tetra Pak, 2008).



Figura 2.8 Tipos de rotores utilizados na desagregação de embalagens cartonadas multicamadas (Fonte:NEVES, 2004).



Figura 2.9 Desagregador Rotativo ou *Drum Pulper* (Fonte: Tetra Pak, 2001).

Todos os sistemas apresentados são usados atualmente para desagregar papéis ou embalagens cartonadas multicamadas. No sistema “*Drum Pulper*” as fibras são retiradas ao longo do comprimento do tambor saindo ao final apenas o polietileno com alumínio e algum residual de fibras. Em sistema onde se utiliza hidrapulper de alta, média ou baixa consistência, o polietileno é extraído continuamente ou ao final de cada batelada. Neves (2004), mostra alguns dos sistemas usados para a extração do polietileno e do alumínio em processos em batelada.

O papel, já separado do polietileno com alumínio, segue para depuração para que sejam retiradas pequenas partículas de contaminantes que não puderam ser retidas pelos furos da peneira do hidrapulper. O polietileno e o alumínio restantes são então enfardados e seguem para outros processos de reciclagem. Diversos trabalhos mostram processos desenvolvidos e implementados que usam o polietileno e o alumínio como matérias-primas (NEVES, 2004; CERQUEIRA, 2002; NEVES;ZUBEN, 2003). Nestes processos, o polietileno com alumínio é utilizado como matéria-prima para fabricação de placas e telhas termo moldadas (Figura 2.10), fabricação de peças plásticas por processo de extrusão seguidos de injeção, laminação ou rotomoldagem (Figura 2.11) ou pode-se separar o alumínio por processo a plasma térmico obtendo-o na forma de lingotes enquanto o polietileno é convertido em parafina (Figura 2.10).

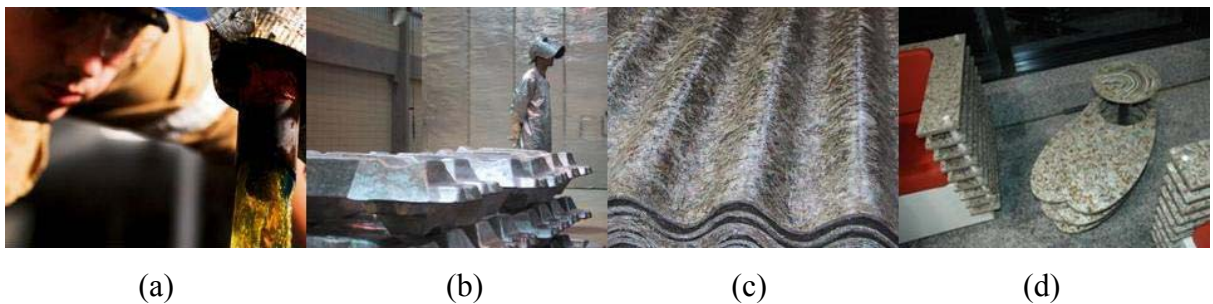


Figura 2.10 Produtos originados da reciclagem do polietileno com alumínio das embalagens cartonadas multicamadas por plasma térmico e termo moldagem: (a) Parafina, (b) alumínio, (c) telha reciclada, (d) móveis produzidos com placa reciclada (Fonte: Tetra Pak, 2008).

Cerqueira (2006) trabalhou com compósitos de polietileno com alumínio reforçados com fibras naturais usando ligantes químicos para melhorar a adesão entre fibras de madeira e o polietileno conseguindo incrementar as propriedades de resistência à tração e flexão, no entanto teve diminuição da resistência ao impacto.

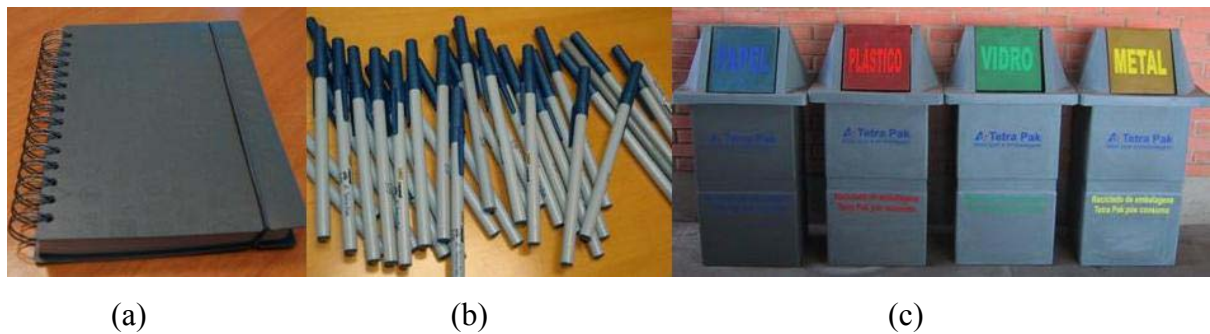


Figura 2.11 Produtos originados da reciclagem do polietileno com alumínio das embalagens cartonadas multicamadas por laminação, injeção e rotomoldagem: (a) capa de caderno produzida por processo de laminação do polietileno/alumínio, (b) canetas produzidas por injeção de polietileno/alumínio, (c) lixeiras produzidas por processo de rotomoldagem de polietileno/alumínio (Fonte: Tetra Pak, 2008).

Os processos utilizados nas fábricas de papel para remoção de contaminantes da polpa celulósica baseiam-se no uso de peneiras pressurizadas e na utilização da força centrífuga. Os processos variam bastante, mas em geral a polpa, após a desagregação no hidrapulper, passa por depurador centrífugo de massa grossa, mostrado na Figura 2.12 com 3 a 4% de consistência, posteriormente a consistência é diminuída para menos de 1% com o objetivo de melhorar a eficiência de remoção de partículas nos processos de depuração centrífuga onde são usados hidrociclones e peneiras pressurizadas centrífugas de furos e/ou fendas, também mostrados na Figura 2.12.

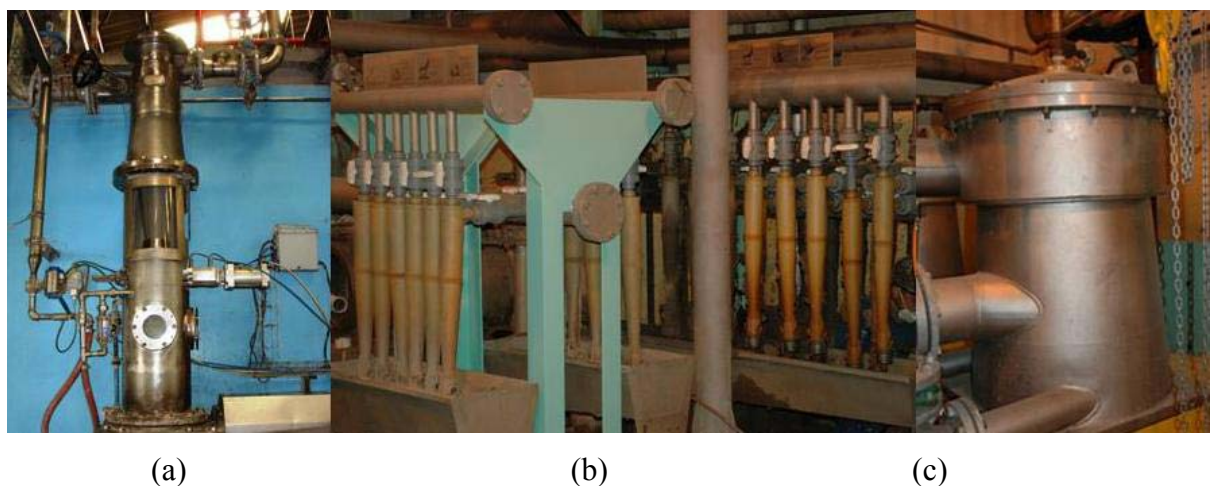


Figura 2.12 Depurador de massa grossa (a), hidrociclones (b) e peneiras pressurizadas (c) (Fonte: Tetra Pak, 2008).

Para uma boa remoção de partículas de alumínio e polietileno têm sido usadas fendas de 0,15 a 0,25 mm. Após a depuração, a polpa é novamente espessada até 4% e segue para o processo de refinação, aditivação e máquina de papel. Dependendo do tipo de papel a que se destina, o uso dos processos descritos anteriormente são suficientes para a obtenção de um papel de qualidade, porém, em alguns casos, estas partículas são visíveis a olho nu e podem prejudicar processos de impressão. Excetuando-se os processos centrífugos (hidrociclones e depuradores pressurizados), não se tem conhecimento de outros processos em uso ou em desenvolvimento para a remoção de partículas desta magnitude na indústria papelreira aplicados à celulose de fibra longa.

Outra maneira de avaliar a remoção é a determinação do número de partículas por unidade de área do papel. As primeiras determinações de distribuição de tamanho de partículas têm como base metodologias da década de 30 que dependem de grandes áreas de papel a serem analisadas. A tecnologia disponível atualmente permite que sejam analisadas pequenas amostras de folhas feitas em laboratório. Dexter, citado por Zeyer *et al.* (1995) (a) concluiu que amostras pequenas (*hand sheets*) são suficientes para este tipo de análise em contraposição aos métodos Tappi que propoem uma área de 10 m² para ser escaneada. Zeyer *et al.* (1995) (a) avaliaram o erro de medições feitas por escaneamento de imagens em digitalizador de imagens de mesa com imagens de 300 dpi⁷ e concluíram que a maior contribuição ao erro da análise deve se ao fato das partículas estarem distribuídas de forma aleatória na polpa. Em um segundo trabalho, Zeyer *et al.* (1995) (b) estabelecem uma correlação entre o erro da análise de imagens escaneadas com relação à concentração de impurezas na amostra. Com base nestes últimos trabalhos, fica clara a necessidade de métodos rápidos e aplicáveis para a medição de quantidade de impurezas, seja na celulose ou no papel. A partir do princípio de que amostras de papel formadas em laboratório são representativas, o desenvolvimento de uma técnica que permita medir a quantidade de impurezas nestas amostras é bastante útil para a tomada de decisões para projetos e durante a fabricação de papéis reciclados. Neves e Coury (2008) desenvolveram uma metodologia para a determinação de distribuição de tamanho de partículas usando microscopia óptica com 50 vezes de aumento e o uso do software *Image Pro plus*[®] versão 4.5 para as medições. Neste trabalho foi determinada a distribuição de diâmetros de partículas de alumínio em papel proveniente de reciclagem de embalagens longa vida pós-consumo.

A refinação é o processo que trabalha a fibra celulósica mecanicamente com o objetivo de dar características específicas ao papel que será produzido. Em se tratando de

⁷ dpi: dots per inch ou pontos por polegada.

fibras recicladas, o principal objetivo é melhorar estas propriedades. A resistência mecânica do papel ocorre pelo aumento das ligações entre as fibras, porém o refino afeta também a flexibilidade e o volume destas. O objetivo do refino depende do produto final que se deseja fabricar, podendo variar bastante. No caso de fibras branqueadas para impressão além da resistência mecânica, o refino ajuda a melhorar a textura do papel deixando-o mais uniforme (BUGAJER *et al.*, 1988). Para papéis, cartões, embalagens e tubos a principal necessidade do refino é a resistência mecânica. A refinação é medida pela resistência à drenagem e há basicamente dois métodos de medição: o grau Schopper Riegler (^oSR) e o *Canadian Standard Freeness* (CSF). No Brasil, o grau Schopper Riegler é o mais usado e a metodologia de medição é feita de acordo com a norma ABNT NBR 14031:2004.

A teoria de refino mais aceita atualmente é a de Campbell citado por BUGAJER *et al.* (1988), que se baseia no princípio de que as fibras são estruturas compostas de fibrilas de celulose com orientação particular para cada classe. Estas fibrilas são compostas de cristalitos de celulose dispostos em posição paralela ao comprimento da fibrila. Quando imersas em água ou atmosfera saturada de vapor de água, uma quantidade de água é absorvida por todas as superfícies cristalinas expostas, acontecendo assim a hidratação. Isto diminui a atração de uma fibrila por outra e permite que uma quantidade adicional de água entre na estrutura pelos espaços existentes entre os cristalitos e as fibrilas, produzindo então o inchamento. Com o refino e o inchamento, superfícies que anteriormente estavam dentro da celulose ficam expostas. Quando a folha de papel é formada, sua resistência depende, em grande parte, das ligações formadas entre as fibras. Por causa do aumento da superfície externa, produzido pela refinação, o número de contatos, e conseqüentemente de ligações, aumenta, o que resulta em um papel mais resistente. Uma versão mais moderna da teoria de Campbell sugere que os grupos hidrofílicos de celulose, unidos às moléculas de água, perdem esta água durante a secagem da celulose, e isto faz com que sejam satisfeitas as valências residuais dos grupos hidroxila, em certa proporção, pelas moléculas de celulose vizinhas, as quais se unem por pontes de hidrogênio. A Figura 2.13 mostra uma parte da molécula da celulose mostrando os grupos hidroxilas que se ligam por pontes de hidrogênio à água durante o processo de refinação.

A refinação é afetada pela temperatura, consistência da polpa, tipo de equipamento utilizado e origem da fibra (tipo de madeira, fibra virgem ou reciclada). Uma vez que a refinação é um processo mecânico, a própria desagregação ou mesmo a recirculação da polpa por bombeamento, se prolongados, podem afetar o grau de refino da polpa celulósica.

Posteriormente ao refino, ocorre a etapa de aditivação quando são adicionados os produtos químicos ao papel como cargas, agentes de colagem interna, biocidas, produtos para controle de pH, etc.

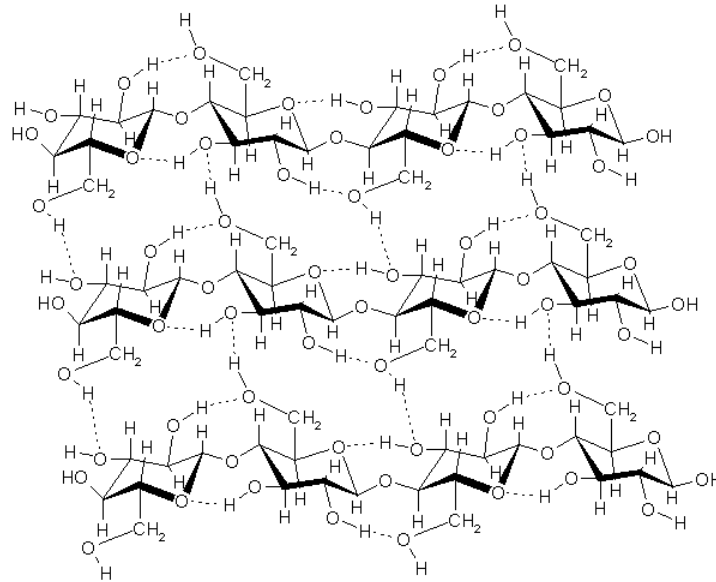


Figura 2.13 Ligações de pontes de hidrogênio nas moléculas de água e celulose (LIMA *et al.*, 1988).

2.1.3.2 A máquina de papel

A máquina de papel é dividida em parte úmida e parte seca. A parte úmida consiste do circuito de aproximação (*approach flow*), formação e prensagem. A parte seca é composta por secagem, aplicação de revestimentos, quando o tipo de papel fabricado exigir a aplicação deste ou de colagem superficial, calandragem e bobinamento.

No circuito de aproximação, a polpa celulósica passa por mais equipamentos de depuração com peneiras pressurizadas e hidrociclones e segue para a seção de formação da máquina de papel que pode se dar em mesa plana ou formas redondas. Os papéis duplex são formados em duas seções distintas (mesa plana ou formas) e unidas ainda na seção úmida. Após a formação das folhas e união das diversas camadas, o papel passa pela seção de prensagem para extração de água por processo mecânico. Em geral, as máquinas de papel são compostas de três prensas com aplicação de cargas mecânicas progressivas. Neste processo o papel é conduzido da seção de formação para as prensas por feltros que possuem a função de conduzir a folha e ao mesmo tempo absorver a água que vai sendo retirada do papel. Após a terceira prensa, o papel adquire resistência e já não necessita do feltro para não se romper. A

seção de secagem recebe o papel que passa por cilindros secadores alimentados com vapor. Após a secagem, dependendo do tipo de papel, pode ser adicionado o revestimento⁸ ou colagem superficial e em seguida o papel passa pela pós secagem que pode ser com infra-vermelho, ar quente aplicado diretamente sobre o papel ou cilindros secadores. O papel é então bobinado e segue para a rebobinadeira para produção de bobinas de tamanho comercial.

2.1.4 Propriedades de papéis

As principais características que são necessárias para a utilização de papéis, sejam eles reciclados ou não, podem ser divididas em três grupos: propriedades ópticas (aspecto visual), propriedades mecânicas (resistência) e propriedades de desempenho gráfico (NEVES, 2000).

2.1.4.1 Propriedades ópticas do papel

As propriedades ópticas são as que afetam visualmente o papel e dependem do tipo de papel a que se refere. Para papéis branqueados a alvura e a brancura são fatores de extrema importância e relacionam-se com a capacidade do papel em absorver e refletir a luz e estão diretamente vinculados à quantidade de lignina residual na polpa celulósica e aos processos de branqueamento aplicados na celulose. A aspereza⁹ é outro fator que afeta a qualidade de impressão do papel e quantifica a textura da folha de papel. Brilho e opacidade do papel são outras propriedades igualmente importantes do ponto de vista de impressão. As impurezas agregadas na polpa celulósica, sejam elas provenientes do processo de cozimento da madeira, para polpas virgens, ou contaminantes agregados durante o processo de reciclagem para as fibras secundárias, igualmente afetam as características ópticas do papel.

2.1.4.2 Propriedades mecânicas do papel

Os ensaios para determinação da resistência do papel são normatizados pela ABNT¹⁰ e estão definidos a seguir. A resistência à tração é a força máxima de tração por

⁸ O revestimento é um pigmento rico em cargas minerais que é aplicado ao papel para melhorar as características de impressão.

⁹ Aspereza é o grau de irregularidade da superfície do papel ou cartão, em relação a outra idealmente lisa e plana (NBR 5342:1993)

¹⁰ Associação Brasileira de Normas técnicas

unidade de largura que o papel ou cartão suportam antes de romper. Resistência ao rasgo é a força média necessária para o rasgamento do papel, a uma distância fixada, depois do rasgo ter sido iniciado por meio de uma faca adaptada ao aparelho. Resistência ao arrebentamento é definida como a pressão necessária para arrebentar o papel, ao se aplicar uma pressão uniformemente crescente, transmitida por um diafragma elástico de área circular. Resistência à flexão (rigidez Taber) é a força necessária para fletir um corpo de prova retangular, sob métodos específicos, as medições são feitas em duas direções direita e esquerda. O alongamento refere-se à capacidade máxima do papel ser distendido sem se romper.

Em análises de celulose são úteis também avaliação da resistência à tração *zero-span* (afastamento zero) que é o ensaio de resistência à tração realizado com uma distância mínima permissível entre as garras que seguram a amostra durante o ensaio de resistência à tração, feito de acordo com a norma NBR 14874:2002.

Os resultados dos ensaios podem ser afetados pela gramatura que é a massa do papel por unidade de área e é expressa em gramas por metro quadrado. Desta forma, é desejável que os dados de resistência sejam apresentados na forma de índices que consideram a razão entre as resistências e gramatura.

Merendino e Neves, 2006 analisaram diversas propriedades mecânicas de fibras provenientes da reciclagem de embalagem longa vida e também de misturas com OCC (*old corrugated container*) que são utilizados para a produção de caixas de papelão como embalagens secundárias. Neste trabalho, tanto a fibra de embalagem longa vida quanto as de OCC foram refinadas até 30 °SR e eles observaram que quanto maior a concentração de fibras de embalagens longa vida maiores eram os valores de resistência à tração, rasgo, arrebentamento, esmagamento de onda e esmagamento de anel. A Tabela 2.1 mostra os resultados obtidos neste trabalho que servem como referência para os valores de resistência mecânica aceitáveis para este mercado.

Tabela 2.1 Resistência mecânica para polpa proveniente de embalagens longa vida e misturas com OCC (MERENDINO; NEVES, 2006).

	Índice de Tração (Nm/g)	Índice de Arrebentamento kPam ² /g	Índice de Rasgo mNm ² /g	Rigidez Taber* mNm
100% ELV	49,67	3,88	18,21	1,41
50% ELV 50% OCC	50,20	3,34	16,04	1,42
75% ELV 25% OCC	48,49	2,96	13,77	1,38
100% OCC	27,94	1,77	16,45	1,21

*Ensaio realizado em folhas de 120 g/m².

2.1.4.2 Propriedades de desempenho gráfico

As propriedades de desempenho gráfico são de interesse da indústria gráfica que fará a impressão do papel ou cartão. O ensaio Cobb avalia a absorção de água pelo papel ou cartão em gramas de água absorvida por metros quadrados de papel ou cartão em um tempo normatizado. O arrancamento superficial de fibras é avaliado pelo “*pick test*” e tem influência da colagem superficial que o papel recebe durante a fabricação (NEVES, 2000).

2.2 Processos Eletroquímicos

Os trabalhos desenvolvidos por Faraday nos anos de 1833-1834 deram início a um vasto campo de aplicações da eletroquímica (GELLINGS; BOUWMEESTER, 1996). Diversos campos da engenharia beneficiam-se do desenvolvimento desta tecnologia, sendo muitas delas comuns no cotidiano como acumuladores de energia, células combustíveis e síntese de produtos inorgânicos e orgânicos. Na área ambiental o uso da eletroquímica tem sido aplicada para oxidação de produtos contaminantes como é o caso dos fenóis (FOCKEDEY; LIERDE, 2002; ZAÑARTU *et al.*, 2001). Outro exemplo de aplicação da eletroquímica é a remoção de fosfato (BEKTAS *et al.*, 2004) e metais de águas residuárias (GAO *et al.*, 2005; RUOTOLO, 2003). Há também aplicações para produção de cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio para desinfecção, além de diversos estudos relacionados à remoção de colóides por eletrocoagulação (CRESPILHO *et al.* 2004). O uso da eletricidade para tratamento de águas residuárias foi proposto pela primeira vez em 1889 no Reino Unido e a aplicação de eletrólise no beneficiamento mineral foi patenteada em 1904, por Elmore, nos Estados Unidos. Em 1946, também nos Estados Unidos, a eletrólise foi usada para atingir parâmetros de potabilidade da água, porém por se tratarem de projetos de alto investimento e devido ao alto custo da energia elétrica, estas tecnologias não foram largamente aplicadas. Posteriormente, com os padrões de potabilidade da água mais restritos e padrões legais também mais restritivos para descarte de efluentes, estas tecnologias ganharam novamente interesse (CHEN, 2004).

O uso de reatores eletroquímicos para recuperação, síntese ou captura de metais baseia-se na eletrodeposição catódica do íon metálico presente na fase líquida, em geral água, ou efluente líquido. O mecanismo de eletrodeposição é bastante simples e é dado pela reação dada pela equação 2.1.



A oxidação ou degradação eletroquímica tem sido bastante estudada para decompor compostos orgânicos como fenóis, clorofenóis, e outros compostos considerados contaminantes em águas residuárias. Os estudos com oxidação eletroquímica para tratamento de águas residuárias tiveram início no século XIX quando se investigou a decomposição eletroquímica do cianeto (CHEN, 2004). A oxidação eletroquímica pode se dar de maneira direta ou indireta, sendo que na indireta são gerados eletroquimicamente produtos altamente oxidantes como cloro, hipoclorito de sódio, ozônio, peróxido de hidrogênio, etc. que uma vez formados oxidam a matéria orgânica. Já no processo de oxidação direta, o composto orgânico é oxidado no anodo através da geração de oxigênio ativo adsorvido (radicais hidroxilas adsorvidos- $\cdot\text{OH}$) os quais são oxidantes. Fockedey e Lierde(2002) estudaram a oxidação de fenóis utilizando reações que ocorriam simultaneamente no anodo e catodo, sendo que no anodo a reação ocorre por oxidação direta e no catodo se dá pelo mecanismo de reação eletro-Fenton que produz peróxido de hidrogênio pela redução do oxigênio dissolvido da água.

A eletrocoagulação é uma metodologia que baseia-se na geração de coagulantes *in situ* através da dissolução eletroquímica de um metal cujo íon atua como coagulante. Os metais mais usados para estas aplicações são o alumínio e o ferro e a dissolução ocorre no anodo, enquanto no catodo ocorre a liberação de gás hidrogênio devido à eletrólise da água. No anodo, pode também ocorrer a formação de oxigênio como reação paralela que se forma também da eletrólise da água. Os gases formados são aproveitados para o processo de flotação dos flocos que se formam o que justifica o nome eletroflotação, como também é conhecido o processo. Khemis *et al.*(2006) constataram experimentalmente que o tratamento de suspensões por eletrocoagulação inicia-se apenas a partir do momento que se atinge uma concentração mínima do agente químico coagulante, no caso do estudo em questão, o alumínio. Desta forma, a concentração ativa de Alumínio coagulante é dada pela diferença entre a concentração de alumínio no meio e a concentração mínima deste necessária para iniciar o processo de eletrocoagulação.

Bektas *et al.*(2004) investigaram o uso da eletrocoagulação para remoção de fosfato de águas residuárias e concluíram que o sistema apresenta alta eficiência para este tipo de aplicação, enquanto Muruganathan *et al.*, 2004 testaram a eletrocoagulação com eletrodos de titânio, ferro e alumínio para a remoção de íons sulfato e sulfato de águas

residuárias e concluíram que o método foi efetivo para remoção das duas espécies usando eletrodos de ferro e alumínio para o anodo. O uso de eletrodo de titânio neste caso não se mostrou vantajoso, pois apenas convertem os íons sulfito a sulfato.

Crespilho *et al.*(2004) usaram a técnica de eletrocoagulação para tratamento de águas residuárias de indústria de processamento de coco e obtiveram excelentes níveis de redução de turbidez, de óleos e graxas, de cor, de sólidos totais e de carbono orgânico total. Jiang *et al.*(2002) também trabalharam com eletrocoagulação em eletrodos monopolares e bipolares para a redução de cor e DQO em nível de laboratório e obtiveram bons resultados.

Gao *et al.*(2005) investigaram o uso da técnica de eletrocoagulação para a remoção de Cr (VI) por intermédio da redução a Cr(III) e a posterior coagulação com íons ferro e alumínio, usando eletrodo misto de ferro e alumínio e obtiveram resultados satisfatórios, além do baixo consumo de energia.

Ruotolo(2003) investigou o uso de eletrodos tridimensionais modificado com filme de polímero condutor para tratamento de águas com cromo (VI), usando uma metodologia de proteção catódica do filme que evita sua decomposição e possibilitando a obtenção de altas taxas de reação no processo de redução do cromo.

2.2.1 Fundamentos Teóricos da Eletroquímica

2.2.1.1 Definições e Lei de Faraday

As reações eletroquímicas respeitam a lei de Faraday que relaciona a quantidade de cargas trocadas ao longo do tempo e a massa produzida ou consumida na reação e é dada pela equação 2.2.

$$m_i = \frac{M_i}{z_i F} It \quad (2.2)$$

onde:

m_i = massa (g)

M_i = massa molar (g/gmol)

z_i = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

F = constante de Faraday (96.487 C/mol)

I = corrente aplicada ao sistema (A)

t = tempo (s)

A lei de Faraday como está escrita na equação 2.2 aplica-se a reações com 100% de eficiência de corrente, indicando que toda corrente aplicada foi consumida na reação. No entanto, nem todas as reações ocorrem com eficiência de corrente de 100% por diversos motivos, como por exemplo, a presença de reações paralelas e diminuição da concentração do reagente causando um controle por transferência de massa e não por ativação. Desta forma, a eficiência de corrente está definida na equação 2.3 como sendo a razão entre a corrente consumida na reação e a corrente total aplicada ao sistema o que leva à forma mais geral da lei de Faraday que é dada pela equação 2.4 e aplica-se também para reações onde a $EC < 1$. Há casos em que a EC pode ser maior que a unidade; em geral este caso ocorre para espécies que espontaneamente sofrem reações eletroquímicas como o caso do ferro, por exemplo. Nestes casos a passagem de corrente acelera a reação que já ocorre naturalmente e o resultado pode ser uma eficiência de corrente maior que 1.

$$EC = \frac{I_{consumida}}{I_{total}} \quad (2.3)$$

$$m_i = \frac{M_i}{z_i F} ItEC \quad (2.4)$$

Derivando-se a equação da lei de Faraday em relação ao tempo pode-se obter a taxa de reação eletroquímica (equação 2.5).

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{M_i IEC}{z_i F} = r_i \quad (2.5)$$

As reações eletroquímicas podem acontecer de forma espontânea como é o caso da corrosão de metais ou de forma não espontânea, havendo a necessidade de se fornecer energia ao processo por meio de passagem de corrente elétrica, como é o caso da eletrólise da água. A definição de reação espontânea ou não na eletroquímica depende dos reagentes em questão e das condições do meio. O ferro, por exemplo, sofre corrosão, porém se o metal tiver uma proteção catódica de magnésio, este último passa a ser o anodo do sistema e as oxidações passam a ocorrer no magnésio, mantendo o ferro protegido. Como forma de se prever as reações eletroquímicas foram definidos potenciais padrão de redução onde se mede uma diferença de potencial frente ao eletrodo padrão, sendo o mais usual o eletrodo padrão de

hidrogênio (1 atm, $a_{[H^+]]=1}$), cujo potencial padrão de redução de meia célula é por definição 0 V. O potencial padrão de redução pode ser utilizado para o cálculo do potencial reversível da reação, porém em uma célula eletroquímica real as condições de trabalho são diferentes das condições em que são medidas as diferenças de potencial frente ao eletrodo padrão de hidrogênio. Desta forma, para se calcular o potencial produzido por uma pilha ou consumido na eletrólise deve-se levar em conta as condições do processo como temperatura, pressão, concentração iônica e cargas elétricas.

2.2.1.2 Termodinâmica de Processos Eletroquímicos

Sistemas reais podem ser extremamente complexos, podendo apresentar diversas interfaces cada qual apresentando uma queda de potencial. Desta forma, em uma célula eletrolítica, há o potencial reversível das reações, potenciais devido às diferenças de concentrações no anodo e catodo, potenciais devido à passivação do metal, resistência ôhmica da solução eletrolítica, reações paralelas, etc. O potencial reversível que está relacionado à reação eletroquímica pode ser mensurado através de considerações de equilíbrio termodinâmico. O potencial eletroquímico de uma reação difere do potencial químico por um termo que leva em conta o balanço de cargas conforme proposto por Guggenheim, citado por Gileadi e Urbakh (2002). A equação 2.6 pode ser usada para relacionar a energia livre de Gibbs às reações eletroquímicas:

$$d\tilde{G} = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \phi dN_i \quad (2.6)$$

onde:

G = Energia Livre de Gibbs (J)

μ_i = Potencial químico (J/mol)

S = Entropia (J/K)

N_i = Número de moles do componente i

V = Volume (m^3)

z_i = número de elétrons transferidos

T = Temperatura (K)

ϕ_i = Potencial elétrico da espécie i (V)

P = Pressão (Pa)

De acordo com a equação 2.7, o potencial eletroquímico do componente i , $\bar{\mu}_i$ são valores característicos para cada fase, onde α representa a fase.

$$\bar{\mu}^{\alpha}_i = \mu^{\alpha}_i + z_i F \varphi^{\alpha} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_j \neq i} \quad (2.7)$$

Em se tratando de reações eletroquímicas deve-se distinguir bem o que é reação da célula eletrolítica e o que são as reações que ocorrem nos eletrodos, ou sobre as partículas eletricamente ativas no meio. Em uma célula eletrolítica, a reação global é dividida em reações parciais de redução e oxidação, cada qual com uma variação de energia livre de Gibbs própria. Uma reação de oxi-redução apenas ocorrerá de forma espontânea se sua energia livre de Gibbs for menor que zero. Em eletroquímica, pode-se caracterizar cada reação dos eletrodos ou das partículas eletroquimicamente ativas pelo valor de seu potencial reversível U_0 ao invés de seu valor de energia livre de Gibbs, uma vez que as duas grandezas estão conectadas. Uma vez que as propriedades termodinâmicas de íons não são mensuráveis, as energias livres de Gibbs não podem ser determinadas por métodos termodinâmicos, desta forma, usa-se a convenção de que a variação de energia livre de Gibbs para a reação de redução do hidrogênio é zero para todas as temperaturas da mesma forma que seu potencial padrão de redução. A definição universal de potencial padrão de redução E_0 de um sistema redox consiste na força eletromotriz gerada ou necessária para que ocorra uma reação eletroquímica na qual o potencial de difusão (junção líquida) e a força eletromotriz térmica foram eliminadas (GILEADI; URBAKH, 2002).

A reação eletroquímica da célula é então caracterizada pelo potencial padrão de redução E_0 calculado a partir do somatório das semi-reações eletroquímicas e a variação da energia livre de Gibbs padrão é o produto do potencial elétrico reversível pela carga de um mol de elétrons da espécie i e é dada pela equação 2.8.

$$\Delta G_0 = -zFU_0 \quad (2.8)$$

onde:

ΔG_0 : Variação da Energia Livre de Gibbs padrão (J/mol)

z : número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

F : constante de Faraday (96487 C/mol)

U_0 : Potencial Reversível da célula eletrolítica (V)

Uma vez que o cálculo de E_0 é baseado nos potenciais padrão de redução E_0 de cada reação parcial que por sua vez são determinados a temperatura de 25°C e atividade de todos os reagentes igual a 1, é necessário estabelecer a correlação para quaisquer condições o que é dado pela equação 2.9 também chamada de equação de Nernst.

$$E_R = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.9)$$

onde:

E_R : Potencial reversível da reação (V)

E_0 : Potencial reversível padrão de redução (V)

R : Constante Universal dos Gases (8.3144 VAs/Kmol)

a_i : Atividade

ν_i : Coeficiente estequiométrico ($\nu_i > 0$ para componentes que são reduzidos e $\nu_i < 0$ para componentes que são oxidados).

A equação de Nernst contém o termo da temperatura, porém é preciso considerar também que o potencial reversível padrão de reação (E_0), que é determinado a 25°C, também depende da temperatura e esta dependência é dada em relação à variação da entropia padrão. Partindo-se da equação 2.10 que pode ser reescrita na equação 2.11 que por sua vez pode ser derivada em relação à temperatura, obtém-se a equação 2.12 que permite o cálculo do efeito da temperatura no potencial reversível padrão de redução (KREYZA; HEITZ, 1986).

$$\Delta G_0 = zFE_0 \quad (2.10)$$

ou reescrevendo :

$$E_0 = \frac{\Delta G_0}{z F} \quad (2.11)$$

derivando em relação a T tem-se :

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} = \frac{1}{z F} \frac{\partial \Delta G_0}{\partial T} = -\frac{\Delta S_0}{zF} \quad (2.12)$$

2.2.1.3 Fenômenos de Transporte Aplicados aos Processos Eletroquímicos

Uma vez que as reações eletroquímicas pertencem aos processos químicos heterogêneos, vários fenômenos de transporte devem ser levados em conta. O fenômeno de transferência de cargas é exclusivo aos processos eletroquímicos e deve ser considerado no transporte de massa, calor e momento. Desta forma, é importante considerar a movimentação de íons e partículas nos eletrólitos entre o anodo e o catodo em um reator eletrolítico. A movimentação de partículas, ou migração ao longo do campo elétrico, é denominada eletroforese (MASLIYAH,1994), e é tratada como transporte de partículas (momento e energia), enquanto que à migração de íons deve-se somar as leis referentes ao transporte de massa. O transporte iônico pode ocorrer por três fenômenos: difusão, convecção ou migração. A difusão ocorre devido a diferenças de concentração da espécies iônicas no meio, desta forma, um eletrodo de alumínio agindo como anodo irá oxidar e gerar uma grande concentração de íons Al^{+3} que tenderão a difundir-se no meio. A migração ocorre devido à carga elétrica do íon para o catodo devido à existência de dipolos ou dipolos induzidos nas espécies neutras e o transporte por convecção se dá devido à velocidade da corrente de eletrólito. A Lei de Fick para a difusão aplicada a processos sob campo elétrico na direção x é dada pela equação 2.13 (BRETT;BRETT,1993).

$$J_{i,x} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E_x \quad (2.13)$$

$$E_x = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (2.14)$$

onde:

$J_{i,x}$: Fluxo da espécie i na direção x (mol/s)

D_i : Coeficiente de difusão da espécie i (m^2/s)

c_i : Concentração da espécie i (mol/ m^3)

E_x : Campo Elétrico na direção x (V/m ou C/N)

φ : Potencial Elétrico (V)

z_i : Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

R : Constante Universal dos Gases (8.3144 VAs/Kmol)

F : Constante de Faraday (96487 C/mol)

A condutividade de uma solução é o resultado do movimento de todos os íons presentes sob a influência do campo elétrico. Se considerarmos um íon isolado, a força devida ao campo elétrico é dada por:

$$\vec{F}_e = ze\vec{E} \quad (2.15)$$

onde F_e é a força elétrica, e é a carga elementar do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C) e E o campo elétrico. A Força elétrica é contrabalanceada com a força viscosa dada pela equação 2.16 e é conhecida como equação de Stokes. F_{vis} é a força viscosa, v o vetor velocidade, r o raio do íon solvatado e μ a viscosidade da solução.

$$\vec{F}_{vis} = 6\pi\eta r\vec{v} \quad (2.16)$$

Desprezando outros efeitos retardantes, pode-se dizer que a velocidade máxima é dada por:

$$\vec{v} = \frac{ze\vec{E}}{6r\pi\mu} = u\vec{E} \quad (2.17)$$

onde u é a mobilidade, a qual expressa a proporcionalidade entre a velocidade e o campo elétrico. Seja o fluxo de carga ou densidade de corrente dado pela equação:

$$\vec{j} = z\vec{v}cN_A \quad (2.18)$$

onde j é a densidade de corrente, v é a velocidade, c a concentração e $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro. Como o número de Faraday é dado pelo produto do número de Avogadro e da carga elementar do elétron tem-se:

$$N_A e = F \quad (2.19)$$

$$\vec{j} = z\vec{v}cF = zcuF\vec{E} \quad (2.20)$$

Seja I a corrente elétrica que passa entre dois eletrodos paralelos de área superficial A e a diferença de potencial entre as placas seja dada por $\Delta\phi$ (considerando apenas a queda de potencial devido à resistência do eletrólito) tem-se:

$$\vec{I} = \vec{j}A = k \frac{\Delta\phi}{d} = k\vec{E}A \quad (2.21)$$

onde k é a condutividade, $\Delta\varphi$ a diferença de potencial e d a distância entre os eletrodos. Pode-se concluir que para cada componente i em uma solução tem-se:

$$k_i = z_i c_i u_i F \quad (2.22)$$

A condutividade de uma solução que contém diversos íons é dada pela somatória das condutividades individuais como mostra a equação 2.23.

$$k = F \sum_i |z_i| c_i u_i \quad (2.23)$$

A condutividade como está definida nas equações 2.22 e 2.23 são úteis para calcular a resistência que o meio oferece à passagem de corrente elétrica, são mensuráveis e apresentam unidades em geral em S/m (Siemens/metro), porém a mudança na concentração altera os valores de k_i . Desta forma, a definição de condutividade molar de um íon é útil, já que pode ser aplicada independente da concentração do íon e pode ser então definida pela equação 2.24.

$$\lambda_i = \frac{k_i}{c_i} = z_i u_i F \quad (2.24)$$

Para uma solução com diversas espécies iônicas, a condutividade molar da solução é dada pela equação 2.25.

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i = \sum_i \frac{k_i}{c_i} \quad (2.25)$$

É importante relacionar a condutividade que se pode medir em uma solução (S/m) com a resistência elétrica (Ohm) para o dimensionamento do circuito elétrico. A lei de Ohm para soluções e eletrólitos é dada pela equação 2.26 (MASLIYAH, 1994).

$$\vec{j} = k \vec{\nabla} \varphi \quad (2.26)$$

Desta forma, em um fluxo unidirecional na direção x tem-se:

$$j_x = k \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=d} = k \frac{\Delta \varphi}{d} \quad (2.27)$$

Como a resistência elétrica (R) é dada por:

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.28)$$

Calcula-se a corrente I pelo produto da equação 2.27 pela área (A) de seção transversal perpendicular ao campo elétrico. Fazendo $U = \Delta \varphi$ e rearranjando as equações 2.27 e 2.28 tem-se:

$$R = \frac{d}{Ak} \quad (2.29)$$

A equação 2.29 pode ser usada para calcular a queda de potencial ôhmico entre dois eletrodos paralelos em uma solução eletrolítica.

Outras duas equações muito usadas para cálculo de transferência de massa é equação de Nernst-Einstein, dada pela equação 2.30, que relaciona o coeficiente de difusão com a condutividade, e a equação de Stokes-Einstein dada pela equação 2.31 que relaciona o coeficiente de difusão com as forças viscosas.

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2 D_i}{RT} \quad (2.30)$$

onde λ_i é a condutividade molar da espécie i .

$$D_i = \frac{K_B T}{6r\pi\mu} \quad (2.31)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann ($K_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), r o raio do íon solvatado e μ a viscosidade da solução.

Em alguns casos é interessante saber qual a fração da corrente é conduzida por cada espécie iônica. Esta fração da corrente é denominada número de transporte (t) e é dada

pelo quociente da condutividade molar da espécie iônica pela condutividade da solução de acordo com a equação 2.32. O somatório dos números de transporte de todas as espécies iônicas presentes é 1.

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} = \frac{|z_i| c_i u_i}{\sum_j |z_j| c_j u_j} \quad (2.32)$$

$$\sum_i t_i = 1 \quad (2.33)$$

Ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, além da corrente gerada pelo fluxo de elétrons, haverá também fluxo de energia que pode ser consumida pelas reações químicas. Parte, porém, da energia é dissipada em forma de calor devido às quedas de potencial ôhmico, queda de potencial por ativação no anodo e catodo e por difusão (também chamado de potencial de junção líquida devido às diferenças de mobilidade dos diferentes cátions e ânions sob o campo elétrico em função das diferenças de concentração) ou ainda devido à passivação do metal devido à formação de uma camada de óxido. Uma vez que estas quedas de potencial não contribuem diretamente para as reações, são denominadas sobrevoltagem e são inerentes ao sistema eletroquímico.

O cálculo do calor de reação pode ser determinado termodinamicamente pela aplicação da equação 2.34 também conhecida como equação de Gibbs-Helmoltz.

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad (2.34)$$

substituindo a expressão de ΔG dada pela equação 2.10 e rearranjando a equação 2.34 temos:

$$\Delta H = zF \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E \right) \quad (2.35)$$

Para um sistema isotérmico ($T = \text{cte}$) temos que :

$$\Delta H = -zFE \quad (2.36)$$

O balanço de energia é composto pelo calor consumido ou gerado na reação eletroquímica que pode ser obtido das relações termodinâmicas e é dado pela equação 2.35 ou no caso de sistema isotérmico pela equação 2.36. A diferença de potencial utilizada na equação 2.36 em um sistema isotérmico é denominada voltagem termo-neutra (KREISA; HEITZ, 1986). Todo potencial que excede à voltagem termo-neutra é perdida para o ambiente sob forma de troca térmica. A diferença entre a voltagem aplicada ao sistema (U_T) e a voltagem termo neutra (U_{TN}) multiplicada pela corrente é exatamente o fluxo de calor trocado com o meio:

$$Q = P_d = (U_T - U_{TN})I \quad (2.37)$$

onde Q é o fluxo de calor (W ou J/s), e P_d é a potência dissipada (W). Outra forma de se calcular o calor dissipado devido à queda de potencial é pela relação de potência dissipada dada pela lei de Ohm:

$$P_d = RI^2 \quad (2.38)$$

onde R é a resistência elétrica do sistema. Substituindo R que é dado pela equação 2.29 tem-se:

$$P_d = \frac{d}{Ak} I^2 \quad (2.39)$$

2.2.2 Cinética e Reatores Eletroquímicos

A velocidade de reação de um sistema eletroquímico pode ser influenciada pela transferência de cargas e pela transferência de massa. O controle do sistema é por ativação quando a velocidade de reação é determinada apenas pela transferência de cargas. Quando a velocidade é determinada apenas pela transferência de massa, o sistema é controlado por difusão. O controle misto ocorre quando tanto a transferência de carga quanto a de massa são igualmente importantes na determinação da velocidade de reação.

2.2.2.1 Controle por ativação ou transferência de cargas

A transferência de elétrons ou íons através da interface eletrodo/eletrólito é a que determina a velocidade da reação de um sistema controlado por transferência de carga. Há

uma relação exponencial entre densidade de corrente e sobrepotencial, que para um controle de ativação anódico e catódico simples, é dado pela equações 2.40 e 2.41.

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right) \quad (2.40)$$

$$i_c = -i_o \exp\left(-\frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta\right) \quad (2.41)$$

Para a curva de polarização total a corrente é dada pela equação 2.42.

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta)zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.42)$$

Nestas equações, i_o é a densidade de corrente de troca, β é o fator de simetria e η é o sobrepotencial.

A equação 2.42 pode ser expressada em termos do sobrepotencial e nesta forma é chamada de equação de Tafel:

$$|\eta| = -2,3 \frac{RT}{\beta z F} \log i_o + 2,3 \frac{RT}{\beta z F} \log i \quad (2.43)$$

ou rearranjando :

$$\log i = \log i_o + \frac{\beta z F}{2.3 RT} |\eta| \quad (2.44)$$

A equação 2.44 é usualmente aplicada para curvas de polarização de reações controladas por ativação. Quando o sobrepotencial é zero, obtem-se a densidade de corrente de troca. O termo que multiplica o módulo do sobrepotencial nesta equação é o coeficiente angular da equação de Tafel e é usado para calcular o valor do fator de simetria. Tanto a densidade de corrente de troca como o coeficiente angular de Tafel não são constantes para determinada reação ocorrendo no eletrodo, pois dependem do material do eletrodo e da composição do eletrólito. No caso mais específico de reações heterogêneas ou onde o eletrólito é um meio heterogêneo, estes termos são dependentes de muitos outros parâmetros.

A relação exponencial entre densidade de corrente e sobrepotencial de ativação é análoga à expressão de Arrhenius aplicada a reações químicas (equação 2.45), sendo que k_m é a constante cinética de reação a 25 °C e E_A a energia de ativação. Nos processos eletroquímicos, a densidade de corrente é proporcional à constante cinética da reação (k).

$$k = k_m \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.45)$$

Em uma reação eletroquímica, a energia de ativação aparente da reação no eletrodo pode ser calculada de acordo com a equação 2.46.

$$E_A = -\frac{2.303R(\log i_2 - \log i_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.46)$$

2.2.2.2 Controle por Transporte de Massa

Em sistemas onde as reações dependem de reações intermediárias ou de reagentes cujo fluxo é função do transporte de massa, uma queda na concentração das espécies eletroquimicamente ativas na superfície do eletrodo pode resultar em mudanças no potencial. Kreisa e Heitz (1986) comentam que em um sistema onde uma das reações depende da difusão ou da adsorção no eletrodo (reação heterogênea) a curva de polarização para a corrente é função de uma corrente limite que independe da voltagem, ou seja, em um sistema controlado por ativação a corrente é proporcional à voltagem e em um sistema controlado por difusão, após atingir a corrente limite o uso de voltagens maiores não aumentará a taxa de reação. A corrente limite, dada pela equação 2.47, é proporcional à constante cinética de reação eletroquímica e à concentração da espécie que reage.

$$I_{\text{lim}} = zFK_m AC \quad (2.47)$$

2.2.2.3 Controle misto

O caso mais geral e mais freqüente nas aplicações práticas é o controle combinado entre ativação e transferência de massa. Neste caso, parte das contribuições nas

taxas de reação são provenientes da transferência de carga e parte da transferência de massa. A Figura 2.14 mostra os tipos de curvas de polarização para sistemas controlados por ativação, difusão e a combinação destes. Silva, 2000 trabalhou com eletrodeposição de íons cobre em um reator tridimensional em sistema de recirculação contínua e obteve curvas em que, até determinados níveis de concentração de íons cobre na solução, o sistema era controlado por ativação e a partir do momento em que o eletrólito tinha a concentração de íons cobre reduzidos em função da eletrodeposição, o sistema passava a ser controlado por difusão.

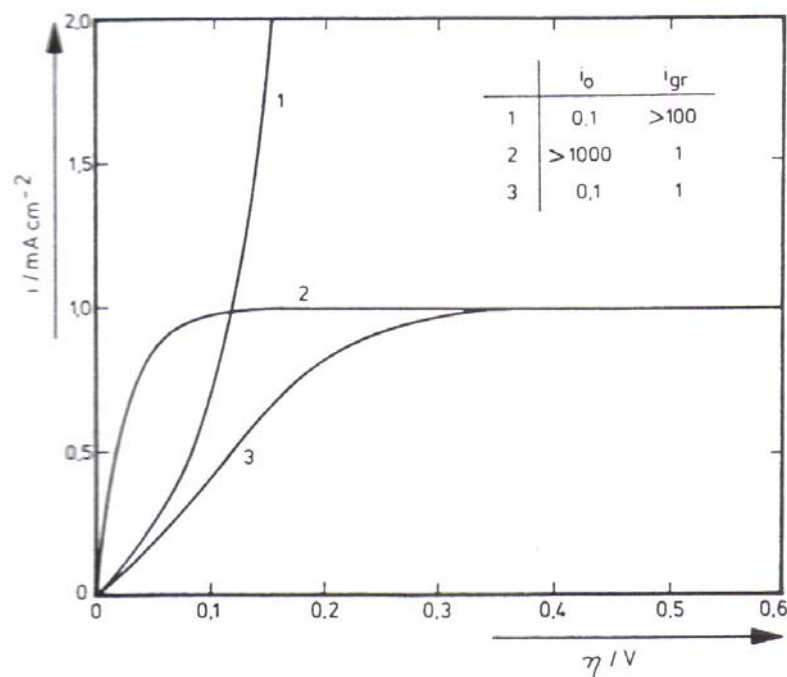


Figura 2.14 Tipos de curva de Polarização. 1) Controle por ativação; 2) controle por difusão; 3) controle combinado ativação+difusão.

2.2.3 Reatores Eletroquímicos

Há três tipos de reatores eletroquímicos que são de interesse para este trabalho: os reatores monopolares, os bipolares e os tridimensionais, descritos a seguir. Estes reatores estão sendo bastante estudados e aplicados para processos de tratamento de efluente como, por exemplo, captura de metais de águas residuária, oxidação eletroquímica para destruição de contaminantes como fenóis e clorofenóis e há também aplicações para processos de eletrocoagulação. Em um reator eletroquímico, o polo positivo é onde ocorrem as reações de oxidação e é chamado anodo; por conseqüência, o polo negativo ou catodo é onde ocorrem as

reações de redução. O sentido da corrente elétrica convencionalmente é oposto ao movimento de circulação dos elétrons ou no sentido do fluxo de cátions na solução eletrolítica, conforme ilustrado na Figura 2.15.

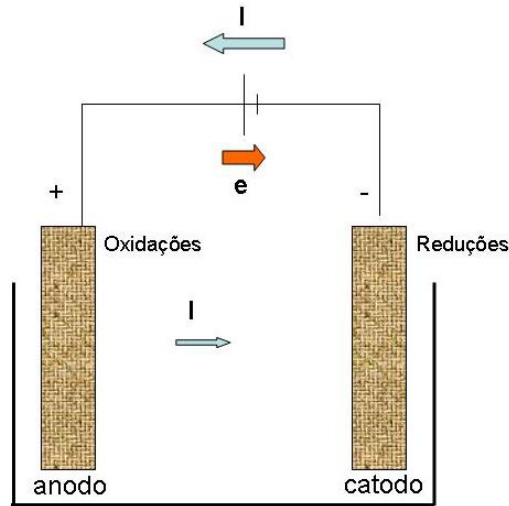


Figura 2.15 Convenções de polaridades e sentido de corrente em um reator eletroquímico.

2.2.3.1 – Reatores de placas paralelas monopolar

Os reatores de placas paralelas monopolar são compostos de dois ou vários eletrodos paralelos, sendo que todos eles estão conectados à energia elétrica sendo alternadamente anodo e catodo (JIANG *et al.*, 2002). A Figura 2.16 mostra o esquema das ligações dos eletrodos em um reator deste tipo.



Figura 2.16 Esquema de conexão elétrica de um Reator de placas paralelas monopolar (JIANG *et al.*, 2002).

2.2.3.2 – Reatores de placas paralelas bipolar

Os reatores de placas paralelas bipolares diferem dos modelos monopolar no que diz respeito às conexões elétricas dos eletrodos. Neste tipo de reator, apenas as placas da

extremidades estão diretamente conectados à fonte elétrica externa, as demais placas são polarizadas de acordo com a Figura 2.17 como consequência da passagem de corrente elétrica que flui por intermédio do eletrólito. Neste tipo de reator, cada placa funciona de um lado como anodo e de outro como catodo (JIANG *et al.*, 2002; JIANTUAN *et al.*, 2004). Em aplicações como eletrocoagulação, onde há a necessidade de eletrodos de sacrifício são usadas placas do metal que gerará íons coagulantes, como por exemplo Fe^{+2} ou Al^{+3} . Estes eletrodos de sacrifício funcionam bipolarizados, sendo que um lado age como anodo e o outro como catodo. No esquema mostrado na Figura 2.17, os eletrodos que são conectados à fonte de energia externa são de titânio e os de sacrifício de alumínio.

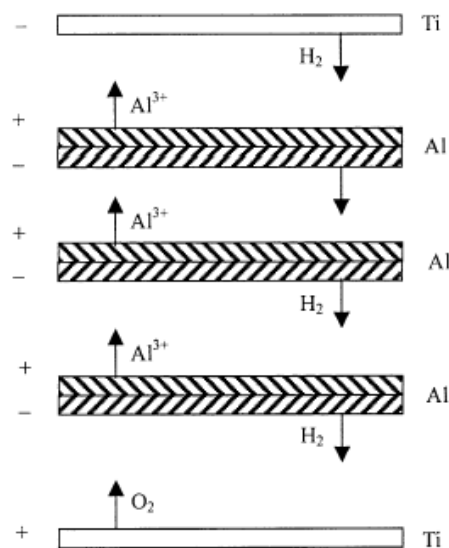


Figura 2.17 Esquema de eletrodos em reator de placas paralelas bipolar (JIANTUAN *et al.*, 2004).

2.2.3.3 – Reatores Tridimensionais

Outro tipo de reator que tem sido bastante estudado é o tridimensional. Enquanto as células eletroquímicas são consideradas reatores bidimensionais, devido ao fluxo de corrente e potencial ocorrer em duas dimensões; nos reatores tridimensionais, estes fluxos ocorrem em três dimensões (SILVA, 2000). Nestes reatores os eletrodos não possuem placas paralelas, mas consistem de meios porosos que podem ser:

- a) eletrodos de leito fixo
- b) eletrodos de leito fluidizado

- c) eletrodo de leito circulante
- d) eletrodos porosos

Os eletrodos tridimensionais são constituídos de material condutor através do qual o eletrólito flui. Nestes reatores pode-se trabalhar tanto em fluxo paralelo como perpendicular (SILVA, 2000). Neste tipo de reator, as partículas do recheio são polarizadas e aumentam a área de contato com o eletrólito, porém, não é aplicável neste trabalho, uma vez que o meio heterogêneo contendo celulose obstruiria rapidamente o fluxo.

2.2.4 Modelagem matemática de processos eletroquímicos

A modelagem matemática de processos eletroquímicos tem sido estudada por diversos pesquisadores.

Na linha de controle ambiental da poluição, pode-se citar o trabalho de Khemis *et al.*, 2006, que propuseram um modelo para prever a redução de DQO em um processo onde se utilizou a eletrocoagulação para tratamento de efluente, usando anodos de alumínio. O modelo define a quantidade de material orgânico ou mineral em três níveis, sendo que S_1 representa a quantidade de material que pode ser removida por simples ajuste de pH, podendo ser determinada experimentalmente, S_2 a quantidade que é passível de remoção por eletrocoagulação e S_3 representa a quantidade de material residual que não pode ser removido por eletrocoagulação ou por métodos químicos. A concentração de alumínio em função do tempo é dada com base na lei de Faraday, sendo considerado que a eletrocoagulação somente tem efeito de remoção após atingido a concentração mínima de alumínio C_{Almin} . Considerando que a eletrocoagulação ocorre por complexação do material suspenso, foi possível calcular uma constante geral de equilíbrio que pode ser obtida experimentalmente e relacioná-la à concentração $[S_2]$ e por fim calcular a eficiência de remoção.

Silva (2000) trabalhou com modelos estatísticos para prever os parâmetros de eficiência de corrente e consumo de energia em um processo eletroquímico para a redução de cobre por eletrodeposição usando reator eletroquímico tridimensional e métodos estatísticos baseados no planejamento composto central. Este trabalho teve por objetivo a avaliação do desempenho de um eletrodo de leito fluidizado em escala piloto na remoção de íons cobre de soluções diluídas. Foi estudada a cinética de deposição de cobre sobre as partículas e avaliados os efeitos causados na eficiência de corrente e consumo de energia em função das variáveis altura do leito em repouso, concentração de íons cobre na solução eletrolítica,

corrente aplicada ao reator e expansão do leito. Esta abordagem possibilitou a determinação de expressões empíricas para previsão da eficiência de corrente e consumo energético.

Ehirim (2000) trabalhou com simulação e modelagem bidimensional para reator eletroquímico tridimensional com base nas equações de Gubulim (1995). Neste trabalho, o autor se propõe modelar matematicamente e simular reatores de leito fixo e fluidizado, com diferentes geometrias. A análise tem como base a solução numérica de balanços diferenciais de massa e de cargas elétricas no sistema reacional. Os dados obtidos no modelo foram considerados satisfatórios quando comparados com os dados experimentais do trabalho de Ruotolo(1998), que trabalhou com deposição de cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo.

Bisang (1997) propôs um modelo matemático para representar o *start up* de um reator contínuo de placas paralelas onde comparou dados experimentais com os previstos em seu modelo. Os resultados obtidos em seu modelo foram 10 a 20 % menores que os dados obtidos experimentalmente. Neste modelo, leva-se em conta a camada de difusão adjacente ao eletrodo de trabalho e a região convectiva no eletrólito (*bulk solution*). Dados experimentais de eletrodeposição de cobre de soluções diluídas são comparados com os resultados obtidos no modelo, mostrando que no início da reação os resultados concordam com a equação derivada para a camada de difusão e para tempos de reação maiores o modelo convectivo é mais adequado.

2.2.5 Reações Eletroquímicas do sistema

Ao se passar corrente elétrica em um meio contendo celulose e partículas de alumínio, as pequenas partículas do metal presentes são bipolarizadas da mesma forma que ocorre nos reatores eletroquímicos bipolares (JIANTUAN *et al.*, 2004; JIANG *et al.*, 2002) da mesma forma como representado na Figura 2.17.

As reações eletroquímicas do sistema reacional contendo celulose e partículas de alumínio na forma metálica são constituídas basicamente pela oxidação das partículas de alumínio presentes no meio e das reações de eletrólise da água que ocorrem conjuntamente. Em geral há a necessidade de se elevar a condutividade do meio de forma a reduzir a resistência ôhmica do sistema. Nestes casos, é possível usar sulfato de sódio para obter o aumento da condutividade desejada, porém esta adição poderá resultar em reações paralelas com a produção de $\text{AlOHSO}_4(\text{s})$, caso o pH do meio esteja na faixa de 2 a 5 (ROA-

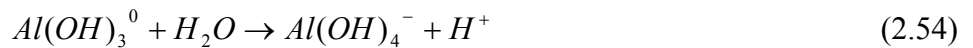
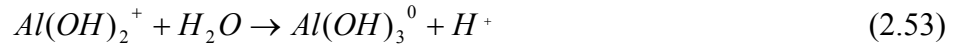
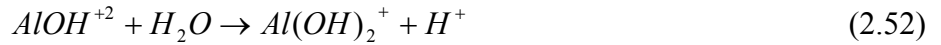
MORALES *et al.*, 2007). As principais reações que ocorrem no meio aquoso contendo alumínio são descritas a seguir:



Além das reações eletroquímicas, há as reações químicas que ocorrem no meio reacional. De acordo com Jiang *et al.*(2002), em pH's altamente alcalinos (pH>11), o íon Al^{+3} poderá formar complexos $Al(OH)_4^-$, em pH ácido abaixo de 6 poderá haver a formação de $AlOH^{+2}$, AlO^+ e $Al(OH)_3$. Jiang *et al.* (2002) comentam ainda que a formação destas espécies está associada não só ao pH, mas também à atividade do íon alumínio presente. Em sistemas em que o sulfato de sódio é utilizado para elevar a condutividade, podem ocorrer reações secundárias com este sal. A reação de interesse neste trabalho não ocorre nos eletrodos, mas nas partículas de alumínio que estão presentes na celulose. Quando utilizam-se de eletrodos de alumínio, a dissolução deste compete com a formação de oxigênio no anodo, porém, quando as partículas de alumínio estão no meio aquoso, esta competição ocorre apenas se a partícula de alumínio migrar e fizer contato físico com o eletrodo. De acordo com Roa-Morales *et al.* (2007), em condições ácidas, tanto a dissolução química quanto a eletroquímica formará hidrogênio. Por outro lado, a presença de grupos ácidos tendem a reagir com os grupos hidroxila da celulose causando impacto negativo nas propriedades do papel.

Como resultado das reações descritas, espera-se a formação de $Al(OH)_3$ (s), e também de compostos de enxofre devido ao sulfato presente no meio. De acordo com Roa-Morales *et al.* (2007), deverá ocorrer a formação de $AlOHSO_4$ (s) em pH acima de 2 e abaixo de 5. Acima de pH 5 o principal produto no eletrólito deveria ser $Al(OH)_3$ (s) e para pH maiores há formação do complexo $Al(OH)_4^-$ que polimeriza (BENSADOK *et al.*, 2008).

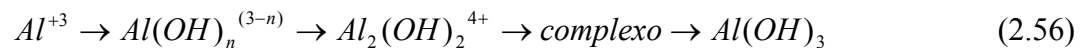
Holt *et al.*(2002) comentam que os cátions de metais usados em processos de eletrocoagulação ou coagulação química, como é o caso do alumínio (Al^{+3}), hidrolizam formando inicialmente complexos mononucleares descritos pelas equações 2.51 a 2.54.



Fazendo o balanceamento estequiométrico das equações 2.48 a 2.54 tem-se como resultado a equação 2.55 que mostra que há formação de hidroxilas o que eleva o pH do meio.



A reação de hidrólise depende da concentração das espécies de alumínio presentes e do pH. O diagrama de solubilidade para as diversas espécies de alumínio em função do pH é mostrado na Figura 2.18, assumindo que apenas espécies mononucleares estão presentes. A fronteira de solubilidade demarca o equilíbrio termodinâmico que existe entre a espécie de Alumínio dominante a um dado pH e o hidróxido de alumínio na fase sólida. No entanto, à medida que a concentração de alumínio aumenta, complexos de alumínio começam a se formar e ocorre a precipitação de hidróxido de alumínio de acordo com a equação 2.56 (HOLT *et al.*, 2002).



A polpa celulósica obtida da reciclagem das embalagens longa vida também possui produtos químicos que foram agregados na fabricação do papel e estes também podem sofrer reações químicas ou eletroquímicas durante o processo, porém, o desconhecimento da composição da polpa celulósica dificulta a obtenção destas reações.

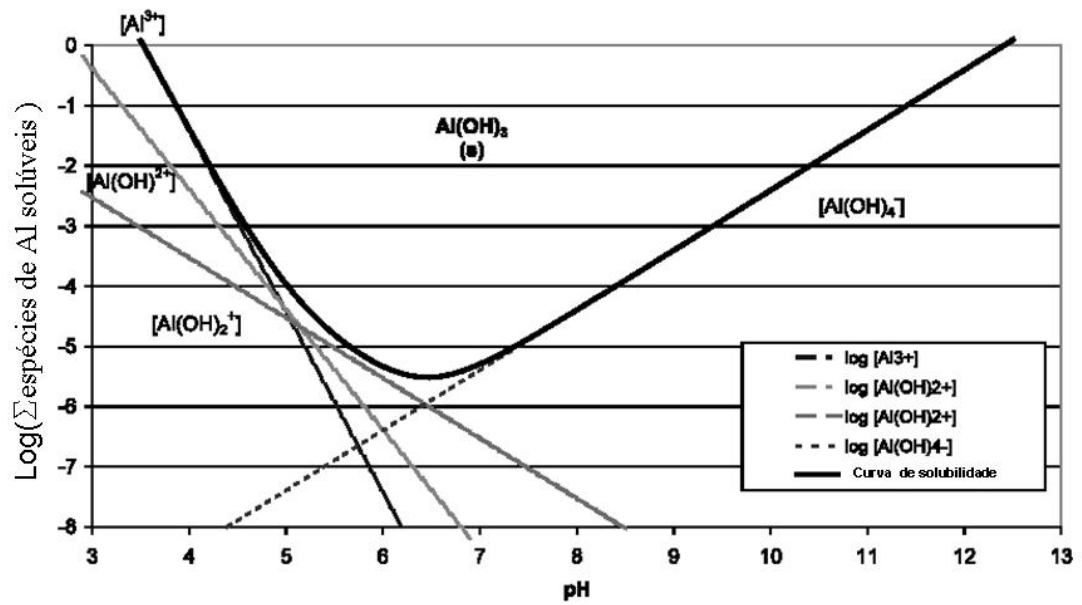


Figura 2.18 Diagrama de solubilidade de espécies de alumínio em função do pH (BENSADOK *et al.*, 2008; HOLT *et al.*, 2002).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Celulose Obtida da reciclagem de embalagens cartonadas

Foram obtidas amostras de polpa celulósica pós-desagregação e pós-depuração em sistema que utiliza a desagregação em *hidrapulper* de alta consistência e sistema de depuração da polpa como descritos anteriormente. As amostras foram coletadas na fábrica de papel e desaguadas por centrifugação. Estas amostras foram posteriormente secadas ao ar de forma a poder preservá-las por longo período. A umidade de equilíbrio da celulose pós-secagem foi de 8%. A Figura 3.1 mostra a polpa celulósica após terem sido coletadas e centrifugadas.



Figura 3.1 Polpa celulósica coletada no processo industrial após a depuração.

3.1.2 Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados no experimento estão listados a seguir:

- a) balança analítica- Laboratório da Tetra Pak para pesagens durante experimentos- marca Denver, modelo APX-200, carga máxima 200 g, carga mínima 0,01 g, e: 0,001g ;

- b) balança analítica – IPT para determinação de gramatura do papel- marca Shimadzu, modelo AW220, carga máxima 220g, carga mínima 0,01g, e:0,001g;
- c) estufa de secagem marca Quimis;
- d) reator eletroquímico de bancada com catodo de titânio e anodo de titânio revestido com óxido de Rutênio (DSA[®] Ti/Ti_{0,6}Ru_{0,3}O₂) fabricado sob encomenda;
- e) reator eletroquímico piloto com catodo de titânio e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (DSA[®] Ti/Ti_{0,6}Ru_{0,3}O₂) fabricado sob encomenda;
- f) sistema para resfriamento do reator por circulação de água gelada marca Sulab;
- g) fonte de corrente marca Minipa modelo MPC-3006 D;
- h) pHmetro marca Onda Científica;
- i) condutivímetro Orion three stars com célula 013005 MD;
- j) microscópio óptico com software analisador de imagens Image Pro Plus[®] versão 4.5;
- k) equipamentos para formação de folhas de papel (IPT);
- l) dinamômetro EMIC (IPT) para determinação da resistência à tração e alongamento marca Regmed;
- m) aparelho de Rasgo Emendorf (IPT) para determinação de resistência ao rasgo;
- n) medidor de Rigidez Taber (IPT) para determinação de resistência à flexão ou rigidez;
- o) equipamento Mullentester–MTA 2000P (IPT) para determinação de resistência ao arrebentamento marca Regmed;
- p) equipamento Pullmac Troubleshooter(IPT) para determinação de tração zero span;
- q) refinador PFI (IPT)para determinação da curva de refino;
- r) aparelho Schopper Riegler (IPT) marca Regmed para determinação de resistência à drenagem da polpa celulósica;
- s) equipamentos usados para análises da concentração de alumínio total na polpa celulósica por ICP (*Inductively Coupled Plasma*) realizados pelo laboratório de análises Tasqa em Paulínia-SP;
- t) microscópio eletrônico de varredura - MEV JEOL JSM 5200 com EDS (IPT).

3.1.3 Descrição dos reatores eletroquímicos utilizados

Reator eletroquímico de bancada

Com o objetivo de determinar a cinética de eletrodissolução, foi utilizado um reator eletroquímico de bancada com comprimento de 6 cm, largura 4,5 cm e distância entre

eletrodos de 5,5 cm. A área útil em contato com o meio reacional era de 0,0027 m² com sistema de refrigeração para controle da temperatura. O reator eletroquímico de bancada possui catodo de titânio e anodo de titânio revestido com óxido de rutênio (DSA[®] Ti/Ti_{0,6}Ru_{0,3}O₂ - De Nora do Brasil). A Figura 3.2 mostra a representação esquemática do reator e Figura 3.3 mostra o sistema em funcionamento.

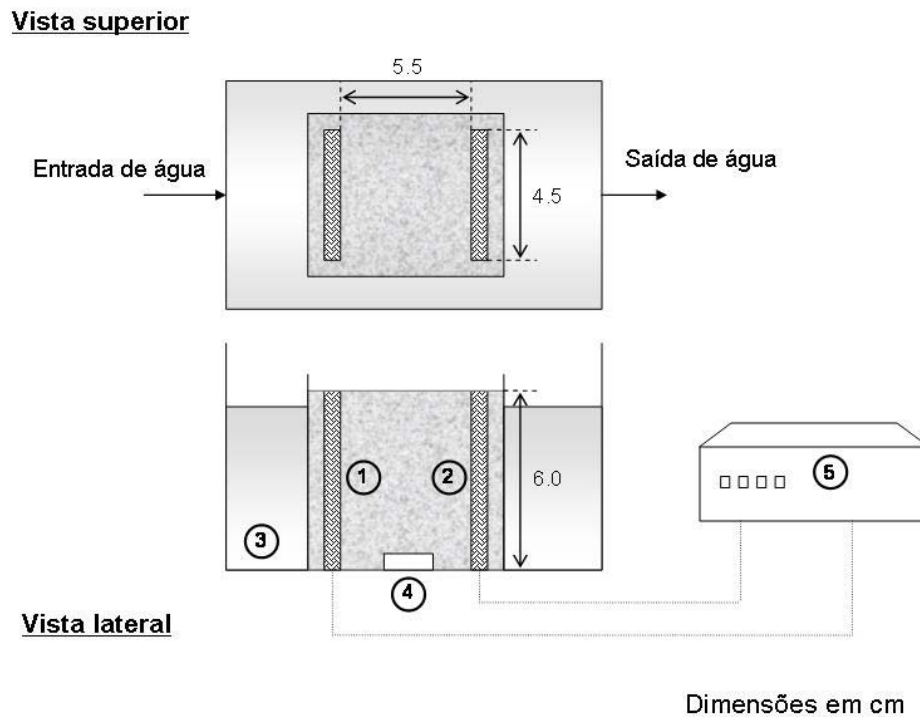


Figura 3.2 Representação esquemática do reator eletroquímico de bancada. 1) Anodo estável de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂; 2) catodo de Ti; 3) Cuba para refrigeração do reator; 4) Agitador magnético; 5) fonte de corrente contínua.

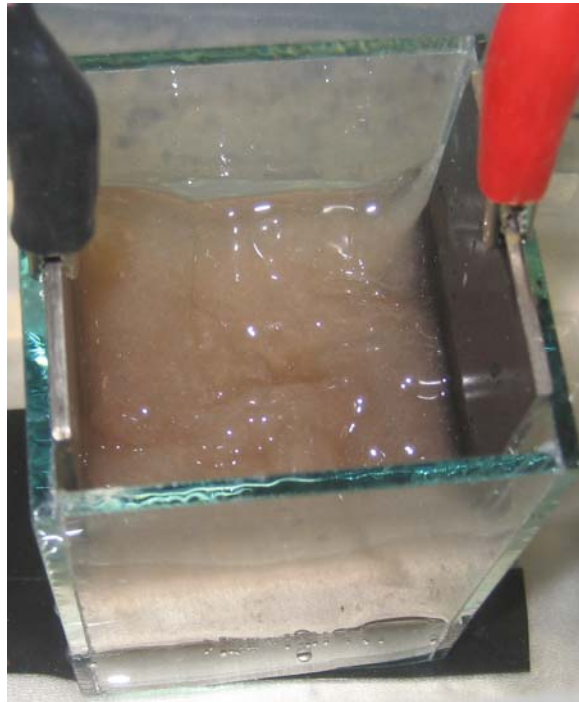


Figura 3.3 Reator eletroquímico de bancada em funcionamento com polpa celulósica.

Reator eletroquímico piloto

Para avaliação das propriedades de resistência mecânica do papel quando submetido ao campo elétrico, foram realizados experimentos em escala piloto, utilizando o reator com recirculação contínua da suspensão de polpa celulósica, mostrado nas Figuras 3.4 e 3.5. O reator eletroquímico piloto possui catodo de titânio e anodo de titânio revestido de óxido de rutênio (DSA[®] Ti/Ti_{0,6}Ru_{0,3}O₂ - De Nora do Brasil) com dimensões de 15 x 30 cm, o que representa uma área de 0,045 m² de seção transversal com distância entre o anodo e catodo de 2,5 cm. O reator eletroquímico é refrigerado com água gelada continuamente para que se possa manter a temperatura de reação. O sistema de recirculação da polpa celulósica é composto de tanque com agitador e bomba que recalca a suspensão celulósica para o reator e deste retorna para o tanque.

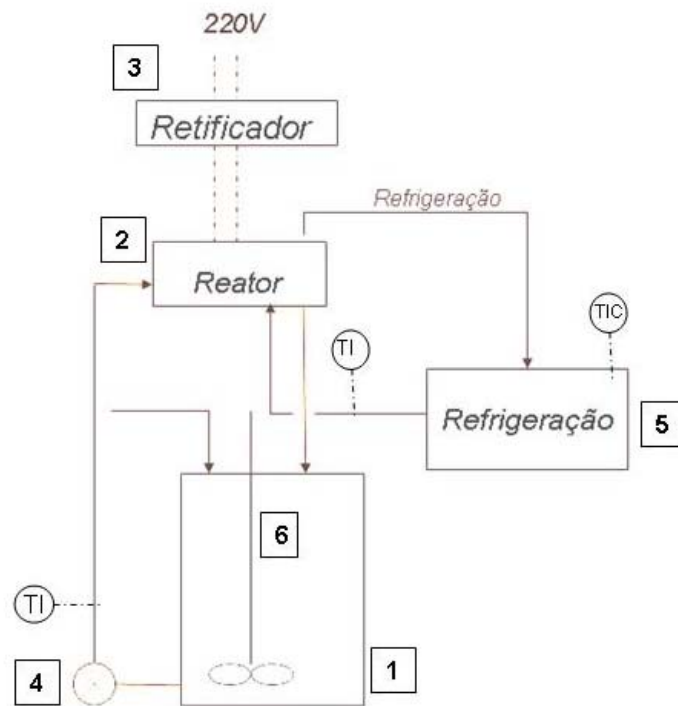


Figura 3.4 Esquema do reator eletroquímico de recirculação contínua em escala piloto. 1) Tanque de polpa celulósica; 2) Reator eletroquímico com anodo estável de $Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O_2$ e catodo de Ti ; 3) Fonte de corrente contínua; 4) Bomba de recirculação e alimentação da polpa no reator; 5) Banho gelado com controle de temperatura; 6) agitador.



Figura 3.5 Reator eletroquímico de recirculação contínua em funcionamento.

3.2 Métodos

3.2.1 Método analítico para determinação de alumínio total na polpa celulósica

A quantificação do alumínio presente no papel foi analisada de acordo com o *Standard Method for Examination of Water and Wastewater* - Método 3120 B- *Inductively Coupled Plasma (ICP)*. A amostra de polpa celulósica foi digerida com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio antes de ser submetida à análise de ICP.

3.2.2 Metodologia para determinação da resistência mecânica no Papel

Antes e após a realização do experimento em escala piloto foi avaliada a resistência mecânica do papel. As amostras de polpa celulósica (fase sólida), previamente desaguadas foram novamente desagregadas para a formação de folhas de acordo com o método ABNT NBR ISO 5269-1: 2006. Uma vez formadas, as folhas foram acondicionadas de acordo com a norma ABNT NM-ISO 187:1996 e posteriormente analisadas suas propriedades mecânicas. A Tabela 3.1 mostra os ensaios e as respectivas normas utilizadas Além da resistência mecânica. Foi também avaliada a resistência à drenagem ou grau de refino Schopper Riegler de acordo com o método ABNT NBR 14031:2004.

Tabela 3.1 Normas Técnicas referente aos ensaios de resistência mecânica do papel.

Ensaio	Método
Gramatura	ABNT NBR NM - ISO 536:2000
Resistência à tração e alongamento	ABNT NBR NM - ISO 1924:2001
Resistência ao rasgo	ABNT NBR NM - ISO 1974:2001
Resistência ao arrebentamento	ABNT NBR NM - ISO 2758:2007
Resistência à flexão e rigidez	ABNT NBR NM - ISO 2493:2001
Tração <i>zero span</i>	TAPPI T-231 cm-96

Uma vez que as propriedades mecânicas do papel são função do grau de refino, a polpa sem tratamento foi submetida a refino em refinador PFI de acordo com o método

ABNT NBR 14345:2004, para possibilitar comparações ponderadas pelo grau de refino final obtido após o experimento no reator piloto.

A determinação da gramatura é feita por pesagem das folhas e dividindo a massa da folha, que foi previamente acondicionada em umidade e temperatura padronizadas, pela área da folha.

Para a determinação da resistência à tração e do alongamento as amostras são cortadas e posicionadas entre duas garras do dinamômetro. O aparelho alonga o corpo-de-prova de dimensões padronizadas, com velocidade de alongamento constante até a ruptura. A resistência ao arrebentamento é a força máxima de tração por unidade de largura que o papel ou cartão suporta antes de se romper, sob condições definidas na norma (Tabela 3.1) e é expresso em quilonewton por metro (kN/m). O índice de tração é dado pela razão entre a resistência à tração (equação 3.1) e a gramatura do papel ou cartão analisado, sendo expresso pela equação 3.2 em newton metro por grama (Nm/g).

O alongamento é o quanto o papel é distendido antes de se romper e em geral este resultado é apresentado em porcentagem do alongamento no momento de ruptura em relação ao comprimento inicial da amostra.

$$R_T = \frac{\vec{F}}{L} \quad (3.1)$$

onde:

R_T é a resistência à tração (kN/m)

F é a força média de tração (N)

L é a largura inicial do corpo-de-prova (mm)

$$I_T = \frac{R_T 10^3}{G} \quad (3.2)$$

I_T é o índice de tração (Nm/g)

G é a gramatura (g/m^2)

O método usado para a determinação da resistência ao arrebentamento consiste em colocar um corpo-de-prova sobre um diafragma elástico circular, preso rigidamente nas bordas, mas deixando livre a superfície sobre o diafragma. Um fluido hidráulico é bombeado a uma velocidade constante, expandindo o diafragma até a ruptura do corpo-de-prova. A resistência ao arrebentamento é a pressão hidráulica máxima aplicada ao papel ou cartão. O

índice de arrebentamento é obtido pela razão entre a resistência ao arrebentamento e a gramatura do papel analisado.

A resistência ao rasgo é a força média requerida para continuar o rasgo a partir de um corte inicial, em uma única folha de papel e é expresso em milinewtons (mN). O ensaio consiste em colocar os corpos-de-prova entre duas garras do aparelho Elmendorf que efetuará a medição da força. O índice de rasgo é dado pela resistência ao rasgo (equação 3.3) dividido pela sua gramatura, sendo o resultado expresso pela equação 3.4 em milinewton metro quadrado por grama (mNm^2/g).

$$R_R = \frac{Lp}{n} \quad (3.3)$$

onde:

R_R é a resistência ao rasgo, em milinewton (mN)

L é a média das leituras na direção ensaiada, em milinewton (mN)

p é o fator do pêndulo relacionado ao número de folhas rasgadas simultaneamente, para o qual a escala do pêndulo tenha sido aferida, para fornecer a resistência ao rasgo em milinewton (mN).

n é o número de folhas rasgadas simultaneamente

$$I_R = \frac{R_R}{G} \quad (3.4)$$

onde:

I_R é o índice de rasgo em milinewton metro quadrado por grama (mNm^2/g)

A rigidez ou resistência à flexão é a força medida em newtons ou milinewtons, necessária para fletir um corpo-de-prova retangular, preso numa das suas extremidades, até formar um ângulo de flexão de 15° quando aplicada num comprimento de flexão de 50 mm e próxima da extremidade livre do corpo-de-prova, normal ao plano que inclui a borda próxima da garra e o ponto ou linha de aplicação da força. O aparelho usado para a determinação da rigidez é o Taber, devendo os corpos-de-prova serem cortados e colocados nas garras do equipamento que registrará a leitura da rigidez que é expressa em termos do momento de flexão, em milinewton metro (mNm).

A resistência à tração *zero-span* (afastamento zero) é o valor da resistência à tração, determinado em aparelho adequado com garras ajustadas para um afastamento zero.

Os corpos-de-prova são fixados em um aparelho de tração, onde as garras são ajustadas para afastamento zero e o corpo-de-prova é estendido até a ruptura. A força máxima na ruptura é medida e a resistência à tração zero-span é calculada pela equação 3.5.

$$Z_R = \frac{Z_F}{L} \quad (3.5)$$

onde:

Z_R é a resistência à tração *zero-span* calculada em quilonewton por metro (kN/m)

Z_F é a força de tração zero-span, em quilonewton (kN)

L é a largura do prendedor do aparelho, em metros (m)

O índice de tração *zero-span* é dado pela equação 3.6 e é expresso em quilonewton metro por grama (kNm/g).

$$Z_L = \frac{Z_R}{G} \quad (3.6)$$

3.2.3 Distribuição de alumínio no papel : microscopia óptica

A determinação da quantidade de alumínio que afeta as propriedades de impressão foram determinadas por microscopia óptica com aumento de cinquenta vezes, onde as medidas de tamanho de partículas foram feitas usando o software de tratamento de imagem Image-Pro Plus® versão 4.5. A distribuição de tamanho das partículas foi determinada pelo diâmetro medido na partícula e calculado pelo software. A distribuição de tamanho de partícula foi feita com base nos resultados de medições efetuadas em 10 imagens previamente capturadas pelo microscópio com câmera acoplada, as quais foram analisadas com o uso do software. O equipamento usado nesta análise é mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6 Microscópio óptico acoplado a microcomputador com software Image-ProPlus®, versão 4.5.

3.2.4 Métodos para cálculo da eficiência de eletrodissolução de alumínio

A remoção do alumínio metálico da polpa pode ser determinada por meio das análises químicas da concentração de alumínio total na fase sólida e por meio das análises microscópicas sobre o papel formado em laboratório. A eficiência eletroquímica de remoção é dada pela equação 3.7.

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \quad (3.7)$$

onde:

η – eficiência eletroquímica da remoção de alumínio metálico

C – concentração final de alumínio na fase sólida (mg Al/kg polpa seca)

C_0 – concentração inicial de alumínio na fase sólida (mg Al/kg polpa seca)

A remoção de alumínio pode também ser avaliada em termos da análise de imagem. A área coberta por partículas de alumínio foi quantificada e comparada aos dados medidos inicialmente. A metodologia para esta medição é baseada no número de partículas medidas para cada faixa de tamanhos como descrita pela equação 3.8.

$$A_{Al} = \frac{\pi}{4} \sum (np_i d_i^2) \quad (3.8)$$

onde:

A_{Al} : área ocupada pelo alumínio na amostra

np_i : número de partículas encontradas na classe i

d_i : diâmetro médio para a classe i

A eficiência de imagem η_{im} pode ser definida de acordo com a equação 3.9:

$$\eta_{im} = \left(1 - \frac{A_{Al}}{A_{0Al}} \right) \quad (3.9)$$

onde:

A_{0Al} : Área inicial ocupada pelo alumínio na mesma amostra.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS (*Energy Dispersive Scattering*)

O microscópio eletrônico de varredura trabalha sob vácuo de aproximadamente 10^{-4} torr (ou mmHg) e gera um feixe de elétrons, que é produzido a partir de “canhão de elétrons”. O feixe de elétrons é colimado por “lentes eletromagnéticas” que na verdade, são bobinas cilíndricas que, geram um campo magnético. O feixe de elétrons atinge e interage com a amostra, emitindo vários tipos de sinais, tais como: elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X.

A microanálise EDS utiliza o sinal de raios X. Basicamente, os raios X gerados na interação entre o feixe de elétrons e a amostra vem das variações das posições dos elétrons nas suas camadas eletrônicas. Os raios X são identificados por um detector, geralmente de silício-lítio, que converte a energia eletromagnética dos fótons de raios X em sinais elétricos e finalmente, um software mostra o resultado da microanálise EDS em forma de gráfico.

Para que as amostras de papel possam ser submetidas à microscopia eletrônica de varredura e à análise EDS, é necessário recobrir a amostra com uma pequena película de ouro que é denominada metalização. No caso das amostras deste experimento o recobrimento se deu por ionização. O tempo de aplicação do recobrimento pode variar com o tipo de amostra.

As amostras deste trabalho foram recobertas por um tempo de 15 a 20 segundos com 1100 V e 10 mA.

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Experimento em bancada

Inicialmente foram tomadas 10 amostras da polpa celulósica para análise da quantidade inicial de alumínio presente e analisadas de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1.

Para a realização dos experimentos de bancada 2g de polpa celulósica seca foram pesadas e posteriormente re-hidratadas e desagregadas com 100 mL de água deionizada diretamente no reator eletrolítico utilizando agitação magnética por 1 hora sem aplicação de corrente elétrica para garantir a desagregação da celulose. À polpa desagregada foi adicionado mais 100 mL de água deionizada contendo 3 g de Na_2SO_4 para elevar a condutividade. Foram medidos o pH e a condutividade inicial da suspensão celulósica e o reator foi então conectado à fonte de corrente contínua e ao sistema de refrigeração onde foi mantida a temperatura de 25 °C. Foram estudadas três densidades de corrente: 250, 320 e 700 A/m^2 . Após a aplicação de corrente elétrica por 60, 180, 480 e 960 minutos, foram medidos novamente o pH e a condutividade.

Ao final de cada experimento, a amostra foi acidificada com ácido clorídrico 50% (em massa) e filtradas. Este procedimento foi feito para evitar a presença de sólidos e colóides como $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{AlOHSO}_4(\text{s})$ e $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ na amostra em que se pretende determinar o residual de alumínio que ficou na fase sólida.

Esta acidificação foi feita com critério e de forma rápida (menos de um minuto). Em seguida, a amostra foi novamente neutralizada. O tempo de um minuto se mostrou aceitável para evitar reação do ácido clorídrico com o alumínio após várias determinações com amostras conhecidas e a verificação de não haver variações significativas nas análises.

A celulose, após filtrada, foi novamente diluída em água deionizada e filtrada em malha metálica de 90 mesh acoplada em um funil de Buchner, porém sem a utilização de bomba de vácuo, já que apenas a perna barométrica do funil foi suficiente para a formação da folha. Esta foi então transferida para um feltro para remoção de umidade e deste para uma placa de fórmica para secagem ao ar. Após seca, a folha foi dividida em 3 amostras para

determinação da concentração de alumínio residual no papel, distribuição de tamanhos, número de partículas residuais de alumínio e determinação de tração *zero span*.

3.3.2 Experimento em escala piloto

Foram tomadas três amostras da polpa celulósica que foram pesadas e submetidas a secagem em estufa para determinação de umidade. Posteriormente, o equivalente a 100 g de polpa celulósica seca foram hidratadas por uma hora em agitação no próprio tanque que alimenta o reator com 10 litros de água deionizada, volume este que foi suficiente para que ocorresse a desagregação da celulose mantendo-se a consistência em 1%. Foram realizadas quatro corridas experimentais: a corrida número 1 foi feita sem corrente elétrica e sem adição de sulfato de sódio por 120 minutos de recirculação no sistema; a corrida número 2 foi realizada com a aplicação de 270 A/m² e 2,3 g/L (0,23 % em massa) de sulfato de alumínio por 120 minutos; a corrida número 3 foi a 22 A/m² e sem adição de sulfato de sódio por 120 minutos e a quarta e última corrida foi realizada a 250 A/m² com adição de 2,3 g/L de sulfato de sódio e por 420 minutos. A temperatura do sistema foi mantida constante a 25 °C usando-se sistema de refrigeração.

Em cada experimento foram tomadas amostras ao longo do tempo de eletrólise. Estas amostras passaram pelo mesmo procedimento de acidificação, filtragem e neutralização descrito no item 3.3.1. A celulose obtida foi usada para análise da concentração de alumínio residual pelo método descrito no item 3.2.1. Ao final do experimento toda a celulose foi desaguada em tela de nylon e preservadas em baixas temperaturas como forma de preservá-las. Após a realização de todas as corridas, as amostras de celulose foram usadas para determinação das propriedades do papel e microscopia de acordo com as metodologias descritas nos itens 3.2.2 e 3.2.3.

Durante os experimentos foram monitorados os seguintes parâmetros: diferença de potencial entre o anodo e o catodo e temperatura do sistema.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Remoção de alumínio metálico por eletrodissolução.

4.1.1 Determinação da distribuição de tamanhos de partículas por microscopia óptica e concentração inicial de alumínio na polpa antes do tratamento eletroquímico.

A polpa celulósica, antes de qualquer processamento, foi caracterizada determinando-se a concentração inicial de alumínio presente, através da microscopia e análises de concentração de alumínio por ICP.

A Figura 4.1 mostra imagens capturadas e tratadas pelo software Image- Pro Plus®, versão 4.5, mostrando situações típicas encontradas na análise de imagem. A parte em branco da imagem binarizada representa a área coberta por alumínio. A Figura 4.2 mostra os resultados obtidos para a distribuição de tamanho de partículas com base nas medições efetuadas pelo software.

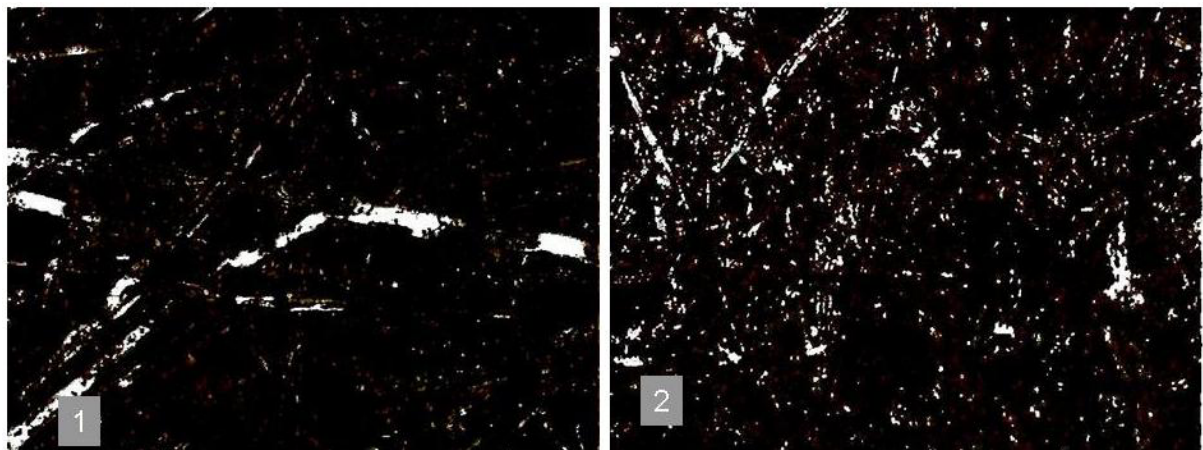


Figura 4.1 Imagens da polpa celulósica obtidas em microscópio óptico com aumento de 50 vezes e binarizada: 1) amostra típica pós-tratamento; 2) amostra típica sem tratamento.

A média dos diâmetros para um total de 13910 medições referentes a 16 imagens foi de 23,83 μm e desvio padrão de 28,49 μm . A Figura 4.2 mostra que a maior frequência de partículas ocorre entre 10 e 20 μm , porém existem partículas visíveis (acima de 300 μm), cujas frequências são menores.

O teste t (distribuição t-Student) foi aplicado aos valores obtidos para a média dos diâmetros obtidos das medições. Estabeleceu-se um nível de confiança de 95%, considerando

um erro de $0,5 \mu\text{m}$, a partir dos quais foi obtido um intervalo de confiança para a média dos diâmetros situado entre $23,38$ e $24,28 \mu\text{m}$. A partir dos dados obtidos nessas medições, foi também possível calcular o número de partículas por cm^2 de papel, que representa o quanto de alumínio está presente contaminando a amostra. Estes resultados são mostrados na Figura 4.3.

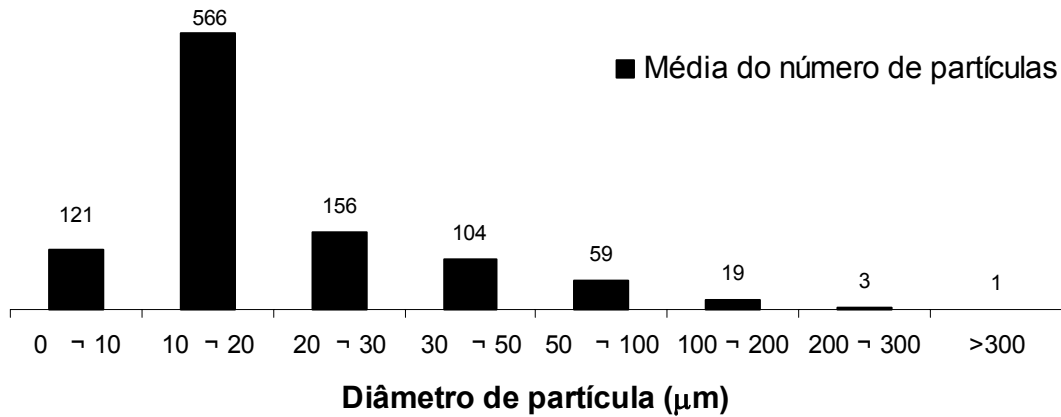


Figura 4.2 Distribuição de tamanhos de partículas de alumínio no papel antes do tratamento eletroquímico.

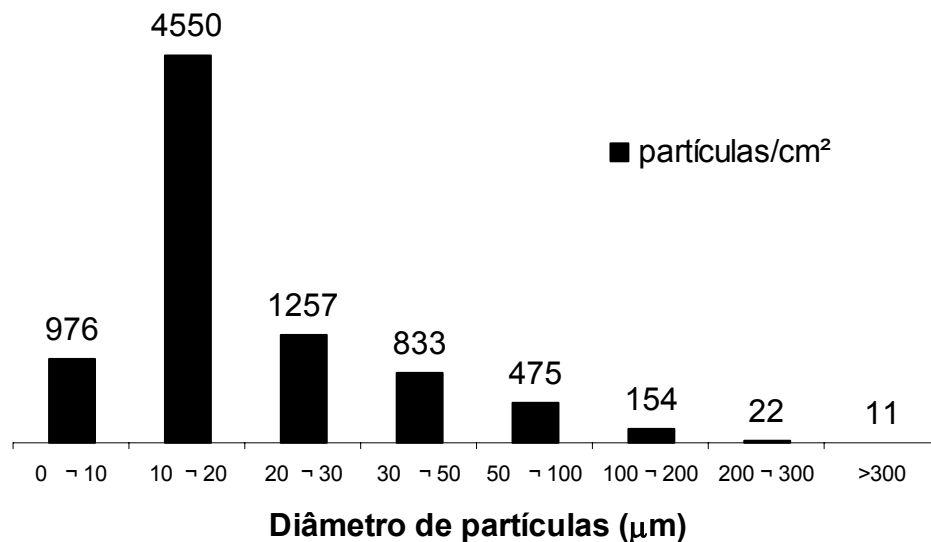


Figura 4.3 Número de partículas por centímetro quadrado para cada classe de tamanho de partícula, antes do tratamento eletroquímico.

Foram tomadas dez amostras da polpa celulósica para determinação da concentração inicial de alumínio. De acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1 também foram determinados o teor de sólidos na amostra. Os valores obtidos para a concentração inicial de alumínio no papel foi de 2.840 mg/kg na celulose seca, com desvio padrão $\sigma = 516$ mg/kg papel seco.

4.1.2 Eletrodissolução de alumínio em escala de bancada

4.1.2.1 Medições de pH e condutividade

A condutividade e o pH medidos ao final de cada experimento e mostrados na Tabela 4.1 tendem a aumentar com o tempo de reação.

O aumento da condutividade deve-se à elevação da concentração de espécies iônicas na suspensão e o comportamento do pH pode ser explicado pela equação 2.55 na qual pode-se observar que para cada mol de alumínio metálico oxidado há formação de 3 moles de hidroxilas que contribuem para a elevação do pH. Além disso, à medida que a concentração de cátions de alumínio aumenta, inicia-se a formação de complexos e a precipitação de hidróxido de alumínio de acordo com a reação 2.56 que também contribui para o aumento do pH.

Tabela 4.1 Condutividade e pH em função do tempo de eletrólise para as três condições de densidade de corrente estudadas.

Tempo (min)	250 A/m ²		320 A/m ²		700 A/m ²	
	k (mS/cm)	pH	k (mS/cm)	pH	k (mS/cm)	pH
0	17,0	8,0	17,0	8,0	17,0	8,0
60	17,5	8,5	17,6	9,1	18,2	9,0
180	17,8	8,7	17,5	9,8	16,5	9,5
480	18,0	9,0	18,0	9,8	19,5	10,0
960	19,0	9,0	19,7	9,0	20,1	11,6

A corrosão química do alumínio aumenta rapidamente com o pH e inicia-se acima de 10 e abaixo de 2 apresentando valores de 2 e 10 mg/dm²h para pH 11 e 12

respectivamente (POURBAIX, 1974). Os dados experimentais da Tabela 4.1 mostram que apenas após 480 min o pH atinge valores acima de 10, desta forma, podemos assumir que a cinética observada até a estabilização é apenas relacionada à reação eletroquímica.

4.1.2.2 Eficiência de eletrodissolução do alumínio

O sistema em escala de bancada foi estudado para as densidades de corrente de 250, 320 e 700 A/m² para os tempos de reação de 60, 180, 480 e 960 min. O alumínio metálico foi efetivamente removido da polpa celulósica como mostra a Tabela 4.2. A Figura 4.4 mostra que a eficiência de eletrodissolução do alumínio, calculada pela equação 3.7, aumenta exponencialmente e estabiliza-se após 500 min de reação. A concentração total de alumínio na fase sólida diminui até atingir um valor mínimo e não apresenta alterações consideráveis após 500 min de reação. Além disso, a Figura 4.4 mostra que quanto maior a densidade de corrente, maior a velocidade de reação, que é favorecida pelo fluxo de cargas mais intenso através das partículas.

De acordo com as análises químicas, na qual se detectou a quantidade de alumínio, pode-se concluir que, aplicando-se 320 A/m², são necessários 180 min para atingir 84% da remoção de alumínio metálico ou 480 min aplicando-se 250 A/m² para atingir a mesma eficiência. Para garantir a qualidade de impressão do papel, esta remoção deve ser analisada juntamente com outro parâmetro que possa expressar a remoção de partículas acima de 300 µm (RENNER, 2000). Desta forma, uma análise de imagem associada à análise química se faz necessária. As Figuras 4.5 a 4.7 e a Tabela 4.3 mostram a distribuição de tamanhos das partículas de alumínio na folha de papel para as densidades de corrente de 250, 320 e 700 A/m², respectivamente. Pode-se observar uma redução considerável nos tamanhos de partículas em função do tempo de reação.

A redução da área total ocupada pelo alumínio, expressa em termos de η_{im} (equação 3.9), é mostrada na Figura 4.8 para todos os tempos de reação. Após 180 min de reação, a área total coberta por partículas de alumínio na folha de papel estabiliza-se abaixo de 20% da área inicial, o que significa uma eficiência de imagem acima de 80%. É interessante notar que este valor coincide com a eficiência eletroquímica e pode ser assumido como a máxima eficiência atingível em termos práticos.

Tabela 4.2 Concentração de Al^{+3} na fase sólida e eficiência eletroquímica calculada pela equação 3.7.

Concentração (C - mg/kg) de Al^{+3} na fase sólida e eficiência eletroquímica (η - %)									
j (A/m^2)	Tempo (min)								
	0	60		180		480		960	
	m_0	C	η	C	η	C	η	C	η
250	2840	1632	43	941	67	234	92	325	89
320	2840	1354	52	456	84	339	88	152	95
700	2840	1096	61	226	92	227	92	109	96

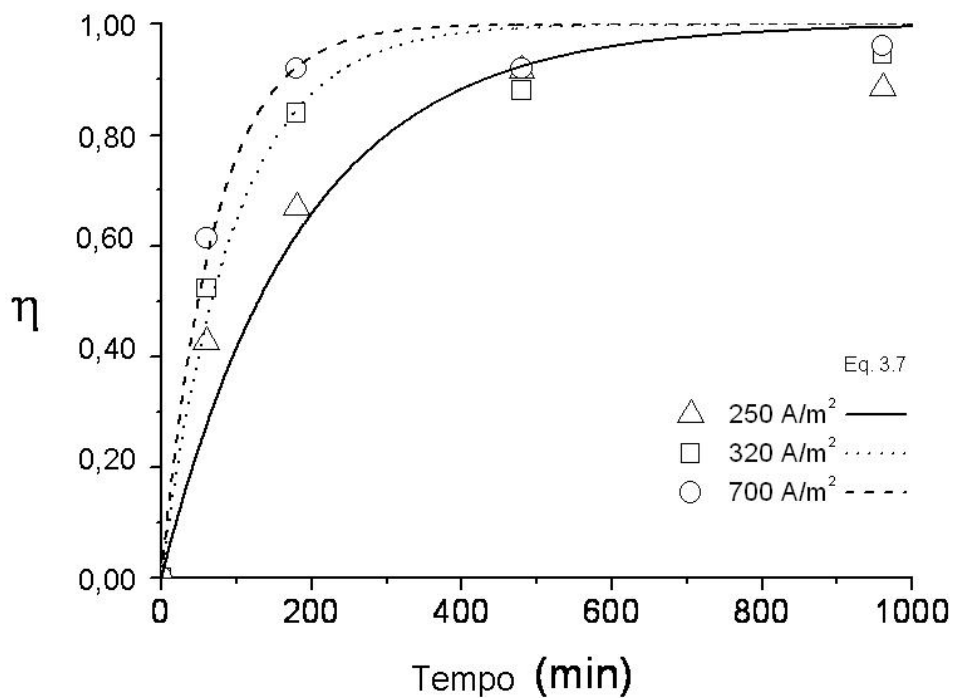


Figura 4.4 Eficiência eletroquímica da eletrodissolução de alumínio em função do tempo.

A Tabela 4.3 mostra que nenhuma partícula acima de $300 \mu m$ foi encontrada após 60 min de tratamento para as três densidades de corrente estudadas. A Tabela mostra também que ocorreram algumas flutuações na contagem de partículas nas faixas de $200-300 \mu m$ e $100-200 \mu m$. Essas flutuações são em parte devido à diminuição de tamanho das partículas situadas em faixas superiores de tamanho e também devido à dispersão não homogênea das partículas na celulose. Portanto, pode-se concluir que o tamanho crítico acima do qual todas

as partículas são removidas é algo entre 200 e 300 μm , após 60 min de processamento. Isto significa que aproximadamente uma hora de tratamento eletroquímico nas condições de bancada é suficiente para atingir a qualidade de impressão desejável para o material reciclado.

Tabela 4.3 Distribuição dos tamanhos de partículas após o tratamento eletroquímico.

Diâmetro (μm)	>300	200 - 300	100 - 200	50 - 100	30 - 50	20 - 30	10 - 20	0 - 10
Sem tratamento	11	22	154	475	833	1257	4550	976
250 A/m²								
Tempo (min)								
60	0	9	64	302	518	843	2963	667
180	0	1	11	67	152	352	1607	397
480	0	9	46	134	237	423	1588	414
960	0	1	6	30	65	128	575	124
320 A/m²								
Tempo (min)								
60	0	8	47	233	511	837	3131	640
180	0	3	19	101	184	371	1656	376
480	0	5	20	59	91	183	661	98
960	0	6	24	76	113	146	405	56
700 A/m²								
Tempo (min)								
60	0	4	35	114	298	483	1939	458
180	0	0	12	47	71	130	541	117
480	0	5	38	95	160	261	872	147
960	0	3	15	87	150	290	1121	292

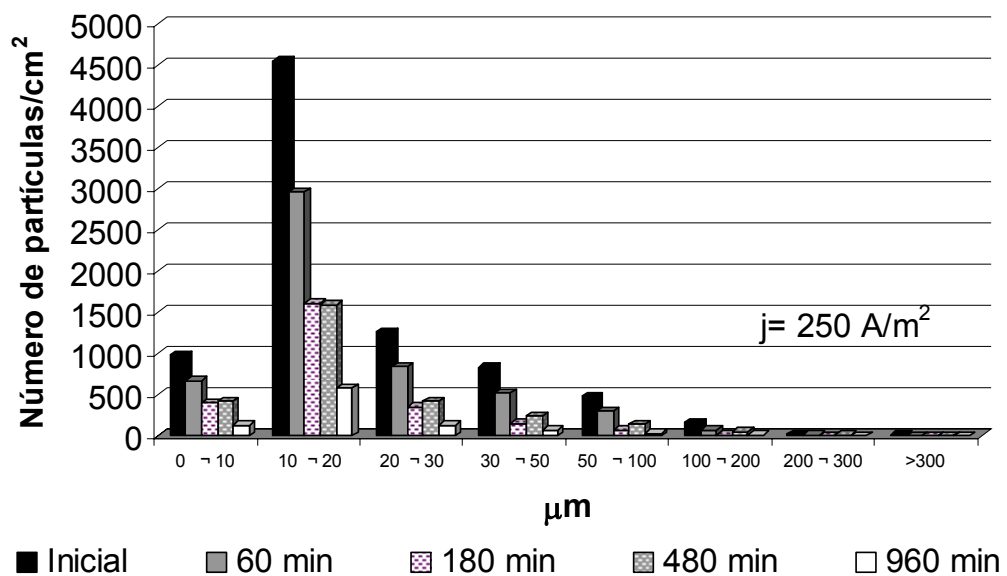


Figura 4.5 Distribuição de tamanho de partículas após tratamento eletroquímico com densidade de corrente de 250 A/m^2 .

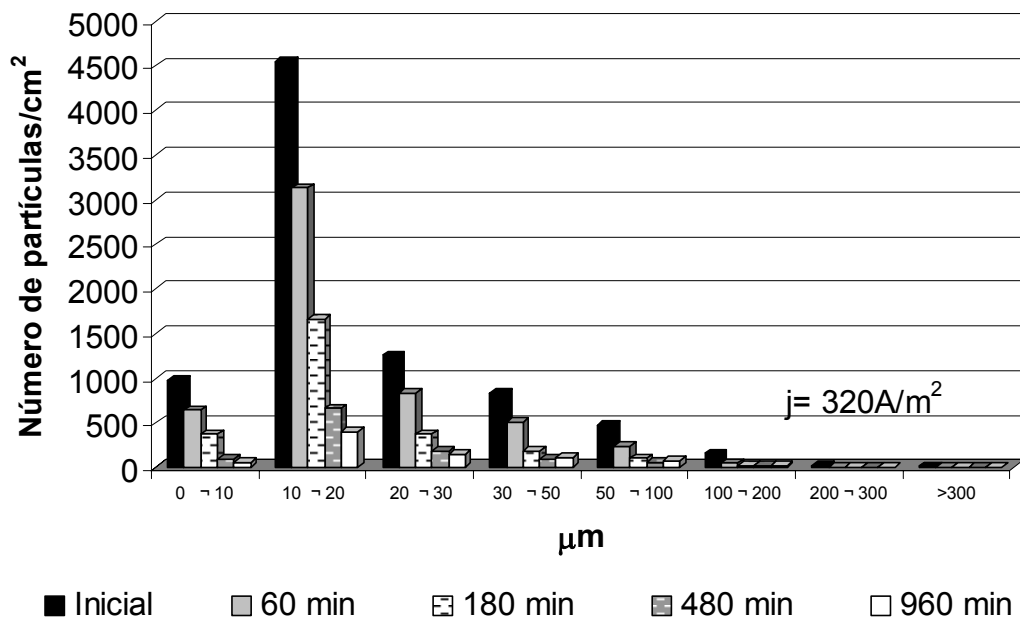


Figura 4.6 Distribuição de tamanho de partículas após tratamento eletroquímico com densidade de corrente de 320 A/m^2 .

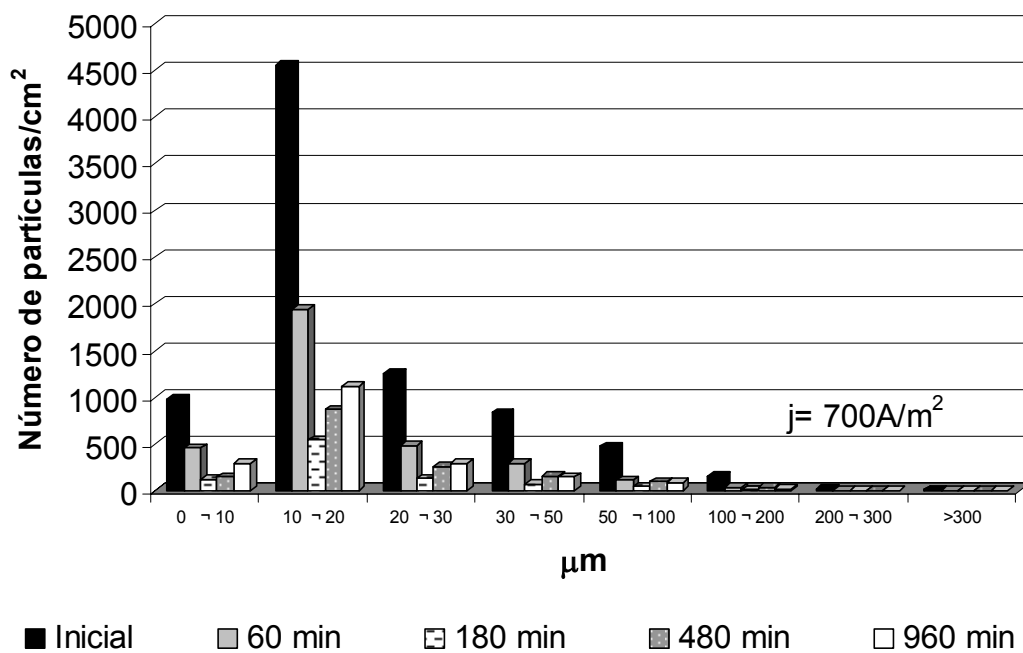


Figura 4.7 Distribuição de tamanho de partículas após tratamento eletroquímico com densidade de corrente de 700 A/m^2 .

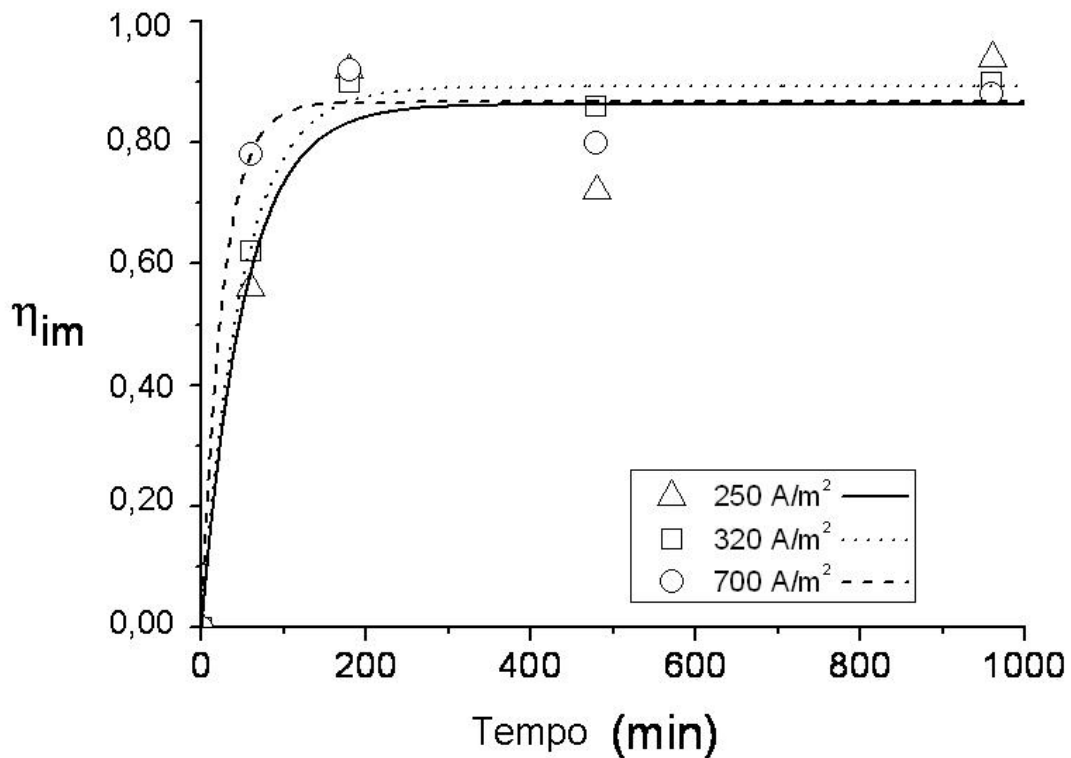


Figura 4.8 Eficiência de imagem para eletrodissolução de alumínio em função do tempo a 250, 320 e 700 A/m² e 25°C.

4.1.2.3 Cinética da eletrodissolução de alumínio

O comportamento linear do logaritmo da concentração normalizada de alumínio em função do tempo, mostrado na Figura 4.9, demonstra uma dependência da taxa de reação em função da concentração, característica típica de processos controlados por transporte de massa. No entanto, a taxa com que o alumínio está sendo dissolvido também depende da densidade de corrente aplicada, evidenciando que a transferência de elétrons também tem influência sobre o processo. Diante destes fatores, podemos concluir que o processo é controlado por uma cinética de dissolução mista, em que tanto a transferência de carga quanto o transporte de massa exercem influência. De fato, muitos outros processos mais complexos estão presentes e influenciam diretamente na taxa de reação. Entre eles, deve-se considerar o fato de que a partícula de alumínio se comporta como um elemento que compõe um eletrodo tridimensional em que tanto o potencial de eletrodo na solução e na fase metálica variam significativamente com sua posição entre os eletrodos na direção do campo elétrico (DOHERTY *et al.*, 1996). Como consequência, existem zonas com diferentes atividades eletroquímicas no interior do reator ao longo do campo elétrico que estabelecem diferentes

zonas com taxas de reação diferentes. Adicionalmente, há também o efeito do choque das partículas com o anodo deixando-as carregadas positivamente e causando então uma maior cinética de dissolução.

O comportamento observado na Figura 4.9 mostra que a cinética de dissolução das partículas de alumínio é de primeira ordem e pode ser descrita pela equação 4.1. Nesta equação a constante cinética descreve simultaneamente os fenômenos de transferência de massa e carga, já que não é possível quantificar cada efeito separadamente. Com base nesta discussão acerca da cinética, foi definida uma constante de reação aparente k_{app} (min^{-1}), calculada a partir dos coeficientes angulares das curvas de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo.

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_{app}t) \quad (4.1)$$

onde:

k_{app} - Constante de reação aparente (min^{-1})

t - Tempo (min)

Combinando-se a equação 4.1 e 3.7 temos :

$$k_{app} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-\eta}\right)}{t} \quad (4.2)$$

A equação 4.2 oferece uma boa predição para a constante aparente de reação para tempos abaixo de 500 min, como mostram as Figuras 4.4 e 4.9. Os valores calculados para k_{app} são $5,37 \times 10^{-3}$, $1,04 \times 10^{-3}$ e $1,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para densidades de corrente de 250, 320 e 700 A/m^2 , respectivamente. Para tempos de reação maiores, o modelo cinético superestima a eficiência eletroquímica. Felizmente, a região de interesse para este estudo é descrita com boa aproximação pela equação 4.2, uma vez que a máxima eficiência de remoção de alumínio foi atingida em 300 min de processamento.

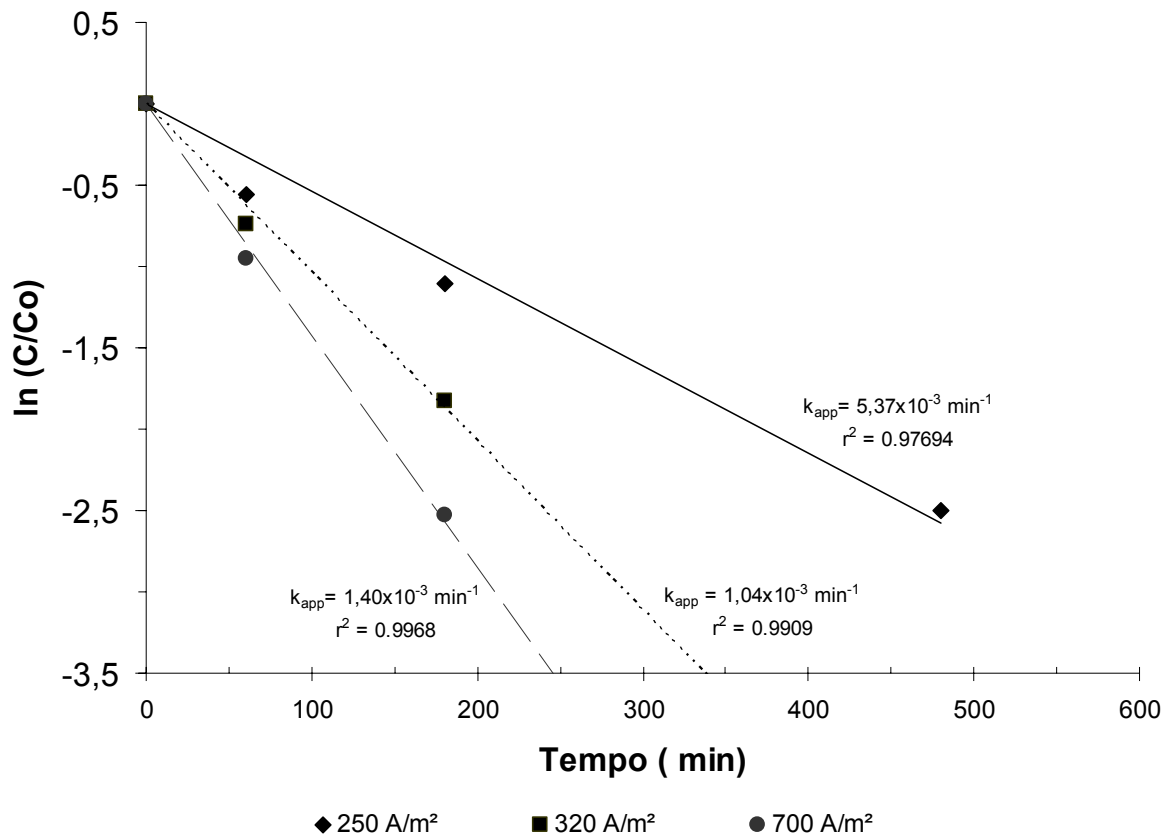


Figura 4.9 Curva de cinética de primeira ordem e constantes eletroquímicas aparentes para processos com densidades de corrente aplicadas de 250, 320 e 700 A/m² a 25 °C.

4.1.2.4 Considerações sobre as eficiências eletroquímica e de imagem

As eficiências eletroquímica e de imagem definidas pelas equações 3.7 e 3.9 respectivamente, foram calculadas para cada densidade de corrente aplicada e representadas na Figura 4.10. Observa-se que há uma boa correlação para todas as densidades de corrente estudadas. Como esperado, as eficiências eletroquímica e de imagem não são exatamente as mesmas, uma vez que há diferenças consideráveis entre as duas técnicas. Por exemplo, a eficiência de imagem é afetada pelo fato da contagem dos tamanhos de partículas ser realizada apenas na superfície do papel, sendo conseqüentemente afetada pela forma randômica que as partículas se depositam na folha durante sua formação. As partículas de alumínio distribuídas ao longo da espessura do papel não podem ser visualizadas pelo método e isto pode, em princípio, explicar as diferenças entre as eficiências eletroquímica e de imagem.

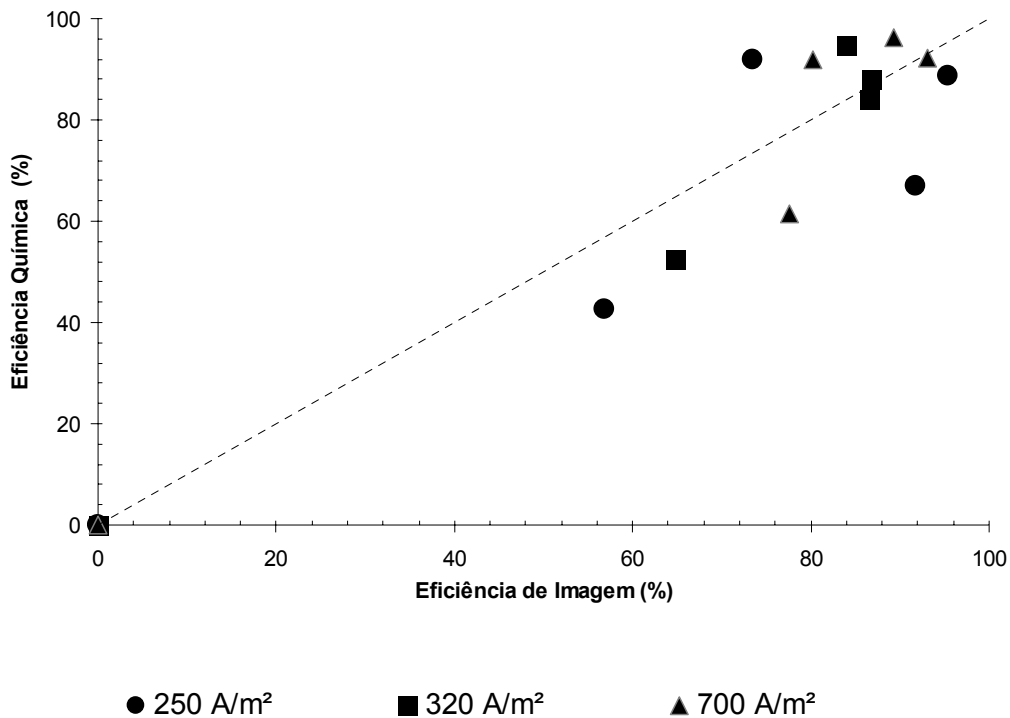


Figura 4.10 Eficiência eletroquímica em função da eficiência de imagem.

4.1.3 – Eletrodissolução de alumínio em reator piloto

4.1.3.1 Condições Experimentais

A partir do experimento em bancada foi possível estabelecer as condições a serem estudadas em escala piloto. Foi escolhido o sistema de recirculação contínua por possibilitar a passagem contínua da suspensão de polpa celulósica entre os eletrodos, de tal forma que fosse possível evitar a estagnação de celulose dentro do reator. O sistema piloto possibilitou o uso de uma maior quantidade de polpa celulósica a ser tratada, permitindo desta forma, a realização de ensaios mecânicos para a avaliação do tratamento eletroquímico na resistência do papel obtido. Trabalhando com o sistema piloto em recirculação contínua, foi possível reduzir a distância entre os eletrodos e conseqüentemente a adição de sulfato de sódio o que tornou possível o trabalho em condutividades menores. O experimento em escala de bancada mostrou que após 500 minutos, o sistema se estabiliza nos mesmos patamares para as densidades de correntes estudadas de 250, 320 e 700 A/m². Desta forma, optou-se por

estudar em escala piloto o sistema de menor consumo energético. Foram, então estudadas no reator piloto as densidades de corrente de 250 A/m^2 por um período de 420 minutos para reproduzir as mesmas condições do sistema em bancada no piloto. Com o objetivo de avaliar tanto a remoção quanto as propriedades mecânicas do papel e de que forma a passagem de corrente elétrica poderia influenciar estas propriedades, optou-se em realizar experimentos durante 120 minutos em três condições: sem a passagem de corrente elétrica e com densidades de corrente de 270 e 22 A/m^2 . O experimento sem aplicação de corrente serviu como branco e as demais condições permitiram avaliar a remoção de alumínio metálico e as propriedades mecânicas da polpa obtida para altas e baixas densidades de corrente. O limite máximo de 270 A/m^2 foi determinado pela fonte utilizada e pela área do eletrodo. A Tabela 4.4 mostra as condições experimentais para as corridas no reator piloto.

Tabela 4.4 Condições experimentais para as corridas em reator eletroquímico piloto.

Corrida	Tempo min	j (A/m^2)	pH ₀	pH _f	k ₀ $\mu\text{S/cm}$	k _f $\mu\text{S/cm}$	C _{Na₂SO₄} g/L	U ₀ V	U _f V
1	120	0	7,8	7,8	241,5	284,0	0,00	0	0
2	120	270	8,4	8,9	3240,0	3330,0	2,40	27	24
3	120	22	8,0	8,0	143,9	218,2	0,00	31	31
4	420	250	8,5	8,9	2281,0	2374,0	2,30	28	24

k₀ e k_f ref. 25°C

j: densidade de corrente, pH: potencial hidrogeniônico, k: condutividade, C: concentração, U: diferença de potencial

No experimento sem passagem de corrente houve aumento da condutividade da suspensão de polpa celulósica, conforme mostrado na Tabela 4.4. Este aumento pode estar relacionado com a dissolução de aditivos químicos presentes no papel. Por outro lado, quando foi calculada a diferença entre a condutividade inicial e final para todos os experimentos, podemos verificar que o aumento desta é ainda maior quando há passagem de corrente elétrica. Nos experimentos realizados por 120 minutos sem corrente, houve uma diferença entre a condutividade final e inicial de $42 \mu\text{S/cm}$ enquanto que os experimentos com aplicação de 22 e 270 A/m^2 estas diferenças foram de 74 e $90 \mu\text{S/cm}$ respectivamente. Isso que indica que o aumento da condutividade deve-se ao aumento de formas iônicas no meio. A tendência de aumento da condutividade do meio com a aplicação de corrente elétrica foi observada tanto no experimento em bancada quanto no piloto.

Observando os dados da Tabela 4.4 nota-se que houve um pequeno aumento do pH para os experimentos 2 e 4, conduzidos a 270 e 250 A/m², respectivamente. Para os experimentos 1 e 3, que foram conduzidos sem corrente elétrica e aplicando-se 22 A/m² respectivamente, não houve alteração do pH. O aumento de pH havia sido observado nos experimentos em bancada, sendo relacionado às reações descritas pelas equações 2.48 a 2.56 conforme discutido no item 4.1.2.1. Pode-se observar que à medida que se aplica maiores densidades de corrente, há maior aumento do pH, o que mostra que as reações descritas ocorrem devido à transferência de cargas típica dos processos eletroquímicos.

4.1.3.2 Eficiência de Remoção

Em todos os experimentos realizados no sistema piloto, pode-se observar pela Tabela 4.5 que, com exceção do experimento 4 (250 A/m² e 420 min), foram observadas partículas acima de 300 µm o que mostra que o tempo de tratamento não foi suficiente para eliminar todas as partículas visíveis. No entanto, podemos observar uma diminuição de partículas entre 200 e 300 µm para o experimento 2 (270 A/m², 120 min), enquanto que a quantidade de partículas nesta mesma faixa de tamanho para os experimentos 1 (sem corrente) e 3 (22 A/m², 120 min) foram da mesma ordem de grandeza que da amostra inicial o que mostra o efeito da densidade de corrente aplicada. Observando-se a redução de área coberta por partículas de alumínio mostrada na Figura 4.11 pode-se verificar que não houve redução da área coberta por alumínio nos experimentos sem corrente e com baixa densidade de corrente (22 A/m²) o que concorda com os experimentos em bancada que mostram o efeito da densidade de corrente na dissolução do alumínio. Com a aplicação de 270 A/m² durante 120 minutos foi possível perceber uma pequena redução na área coberta por alumínio, no entanto o tempo não foi suficiente para uma boa remoção. A Tabela 4.5 mostra que não houve dissolução do alumínio para o experimento conduzido sem a passagem de corrente elétrica, sendo o tamanho das partículas da mesma ordem de grandeza das partículas da amostra inicial. O experimento 3 não apresentou diminuição significativa na redução da área coberta por partículas de alumínio, no entanto apresentou menor quantidade de partículas acima de 300 µm. É provável que a corrente, por menor que seja, tenha auxiliado na diminuição destas partículas, porém não se pode afirmar com certeza, já que o experimento 2 que apresentou eficiência de imagem de 12 % apresentou mais partículas acima de 300 µm que o experimento 3.

O experimento 4 foi o que apresentou os melhores resultados, com eficiência de imagem de 72%. Observando-se a Tabela 4.5 é possível verificar que não foram encontradas partículas com tamanho acima de 200 μm .

Tabela 4.5 Distribuição de partículas após tratamento em reator eletroquímico piloto.

Partículas /cm ²					
Tamanho (μm)	inicial	1	2	3	4
>300	11	15	6	4	0
200 - 300	22	15	16	22	0
100 - 200	154	102	92	121	7
50 - 100	475	350	405	453	47
30 - 50	833	740	912	988	174
20 - 30	1257	1354	1748	1757	397
10 - 20	4550	3570	4719	4544	1279
0 - 10	976	511	677	622	1931
Eficiência de imagem (%)		0	12	0	72

Ensaios: 1 (0 A/m², 120 min); 2 (270 A/m², 120 min); 3 (22 A/m², 120 min); 4 (250 A/m², 420 min)

A Tabela 4.6 mostra os resultados das análises químicas feitas ao final de cada experimento para detectar a quantidade de alumínio presente no papel após o tratamento eletroquímico e pode-se perceber pela Figura 4.12 uma redução progressiva em função do tempo e da densidade de corrente. É interessante notar que os dados de redução de área obtidos com base na microscopia óptica não mostraram diferenças significativas entre a amostra sem corrente e com 22 A/m², porém, a análise química da concentração de alumínio revelou que ocorreu redução da quantidade de alumínio o que mostra que o processo eletroquímico ocorreu, porém não a ponto de ser observado em termos de tamanho de partícula. Já a amostra do experimento sem corrente apresentou uma eficiência eletroquímica de 5% que certamente é devido à variação da quantidade de alumínio na amostra de celulose. Pequenas variações entre amostras são aceitáveis em se tratando de um material heterogêneo como é o caso da celulose. O experimento 2 (270 A/m², 120 min) apresentou 47% de eficiência eletroquímica e apenas 12% de eficiência de imagem enquanto o experimento 3 (22 A/m², 120 min) apresentou 22% de eficiência eletroquímica e zero de eficiência de imagem. O melhor resultado e que também apresentou menores diferenças entre as duas

eficiências medidas foi o experimento 4 (250 A/m^2 , 420 min) que apresentou valores de 72 e 60% para as eficiências de imagem e eletroquímica, respectivamente.

Tabela 4.6 Concentração de alumínio na polpa celulósica tratada e eficiência eletroquímica para condições experimentais em reator piloto.

Corridas	Tempo (min)	j (A/m^2)	mg Al/kg papel seco		η (%)
			Média	σ	
Sem Tratamento	0	0	2840	516	0
1	120	0	2700	380	5
2	120	270	1513	400	47
3	120	22	2217	174	22
4	420	250	1144	139	60

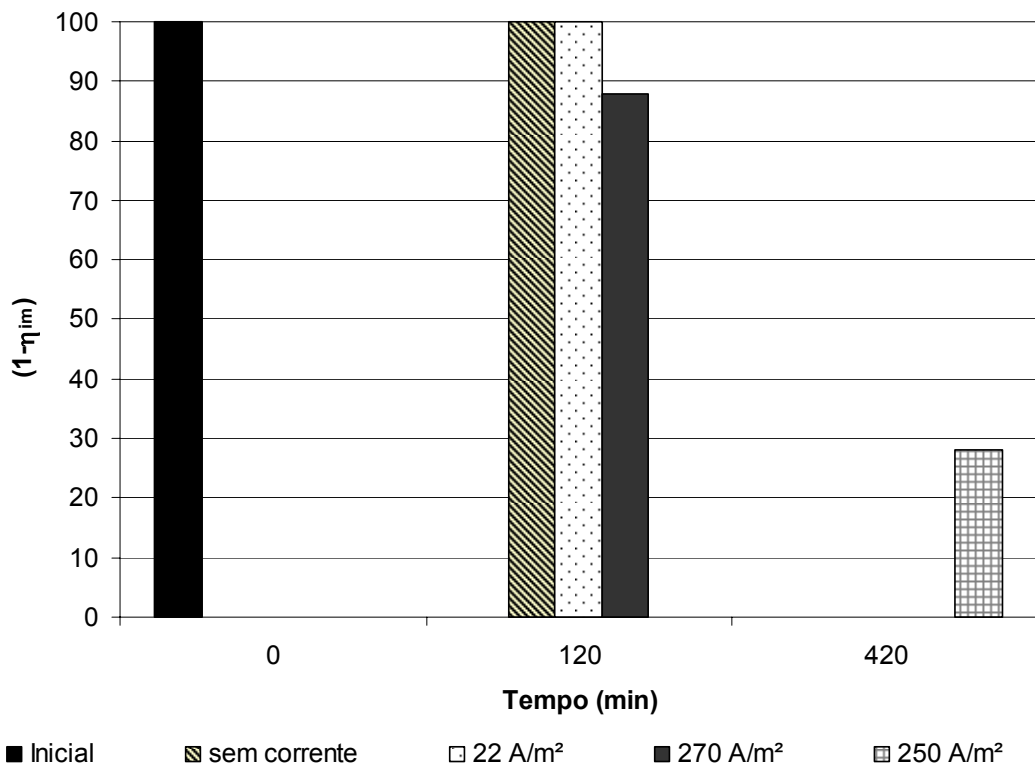


Figura 4.11 Fração da área coberta por alumínio na polpa celulósica após tratamento eletroquímico em reator piloto obtida a partir de análise de microscopia óptica com aumento de 50 vezes.

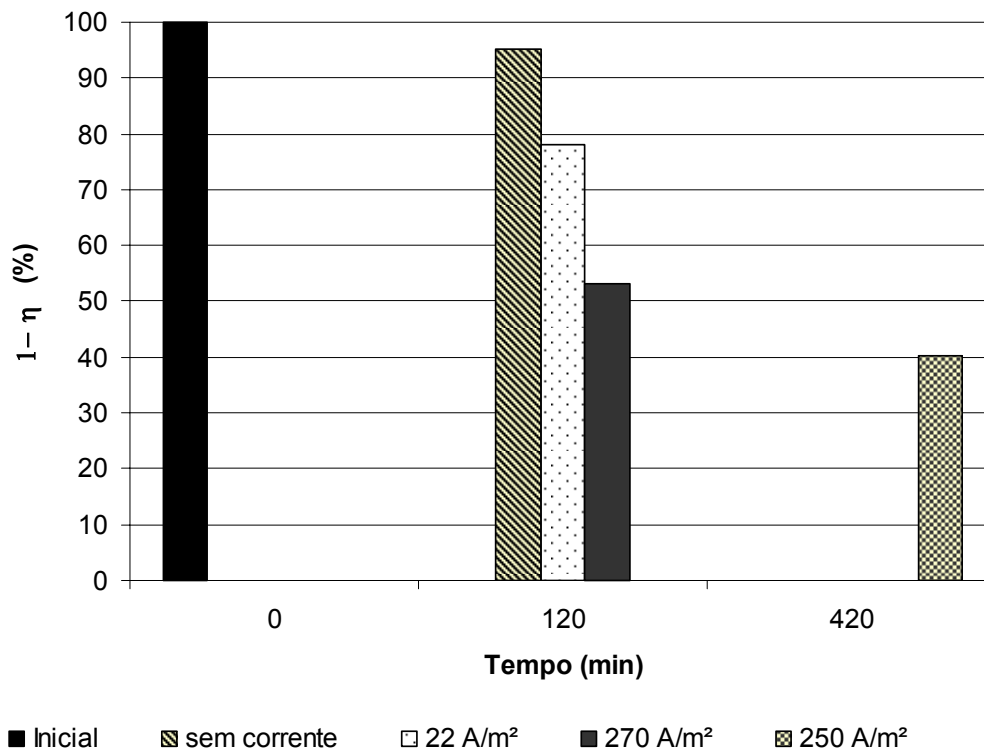


Figura 4.12 Percentual da concentração inicial de alumínio presente na polpa celulósica em função do tempo do tratamento eletroquímico ($1-\eta$).

A Figura 4.13 mostra a correlação entre a eficiência eletroquímica e a eficiência de imagem. Pode-se observar que quanto maior o tempo de tratamento, mais a eficiência eletroquímica e de imagem convergem. Essas diferenças, já discutidas anteriormente, foram maiores no reator piloto que no de bancada em função da maior quantidade de amostra necessária para cada experimento e a maior dificuldade de se homogeneizar a amostra durante o tratamento. Tempos maiores de tratamento acabam por amortecer estas variações, como é o caso do experimento conduzido por 420 minutos a 250 A/m^2 . Neste caso, as eficiências eletroquímica e de imagem foram 60 e 72%, respectivamente. Pode-se também comparar a eficiência de remoção de alumínio metálico com o experimento em bancada também conduzido a 250 A/m^2 , que apresentou eficiências eletroquímica e de imagem de 90 e 80% respectivamente. O sistema em bancada mostrou-se mais efetivo que o piloto do ponto de vista de remoção do alumínio metálico, no entanto, a cinética de ambos os sistemas não é exatamente a mesma, já que no sistema em bancada a polpa celulósica está sempre entre os eletrodos, ao passo que no sistema piloto ocorrem diversas passagens no reator ao longo do tempo. Fatores como, por exemplo, a velocidade do fluxo no reator, e conseqüentemente o

tempo de residência em cada passagem e a condutividade do meio, que foi maior no sistema em bancada, influenciaram a cinética.

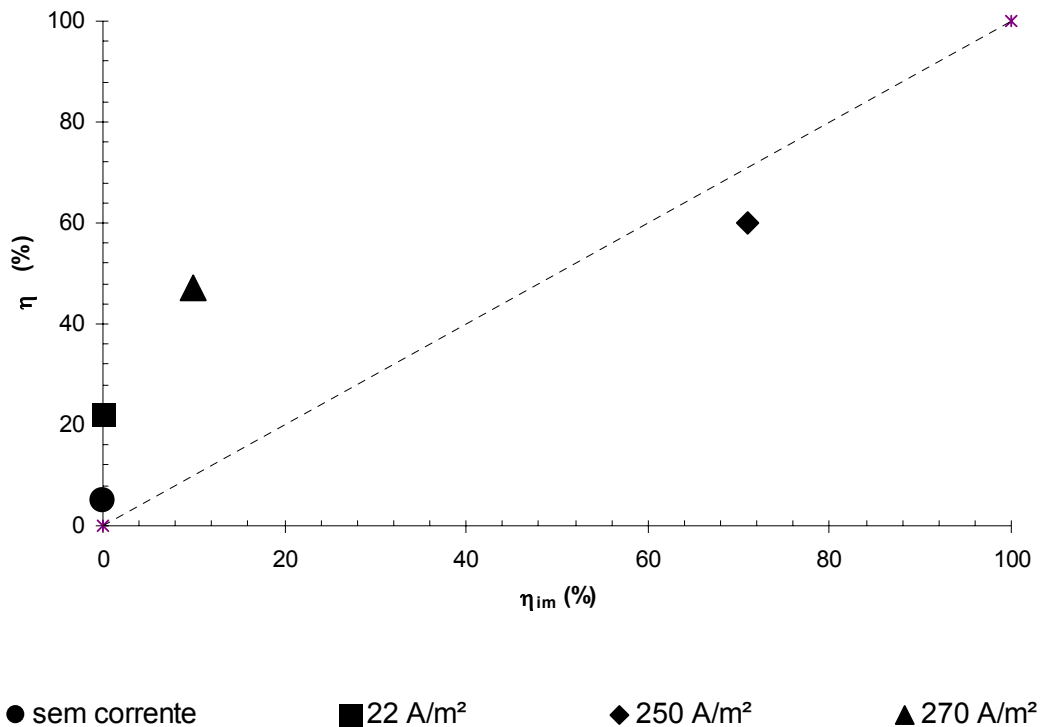


Figura 4.13 Correlação entre eficiência eletroquímica e de imagem para o sistema piloto.

4.1.3.3 Microanálise por EDS

A microanálise por EDS foi realizada com objetivo de avaliar o reflexo do tratamento eletroquímico em níveis microscópicos e também comparar os resultados obtidos por esta técnica com os já apresentados.

A Figuras 4.14 mostra os resultados da análise EDS (*Energy Dispersive Scattering*) para três amostras: papel sem tratamento (a), após passar pelo tratamento eletroquímico a 22 A/m² e 120 minutos (b) e após tratamento a 250 A/m² e 420 minutos (c). Foi detectada na amostra de papel a presença de cálcio, alumínio e silício. A figura mostra ainda o pico do ouro que é usado para recobrimento da amostra. O cálcio detectado é proveniente de cargas usadas na fabricação do papel e no revestimento do papel em forma de carbonato, o silício é muito provavelmente contaminação de areia que foi agregada no processo de coleta seletiva, triagem, enfardamento e transporte e o alumínio é usado na fabricação das embalagens longa vida.

O resultado da análise é apresentado na forma de porcentagem mássica dos metais encontrados dos quais o ouro que foi aplicado à amostra foi descontado. A amostra sem tratamento apresentou valores de 35% em massa para o alumínio. Após o tratamento eletroquímico com baixa densidade de corrente (22 A/m^2) e por 120 minutos observou-se uma pequena redução na concentração relativa de alumínio frente ao cálcio e ao silício, correspondendo a um valor de 32,8%. Após 420 minutos de tratamento eletroquímico a 250 A/m^2 foi possível observar que a concentração relativa de alumínio em massa frente aos outros metais analisados foi bastante significativa, com valores de 16,4% em massa para o alumínio frente aos outros metais analisados. Esta análise confirma os resultados anteriores referentes à remoção eletroquímica do alumínio.

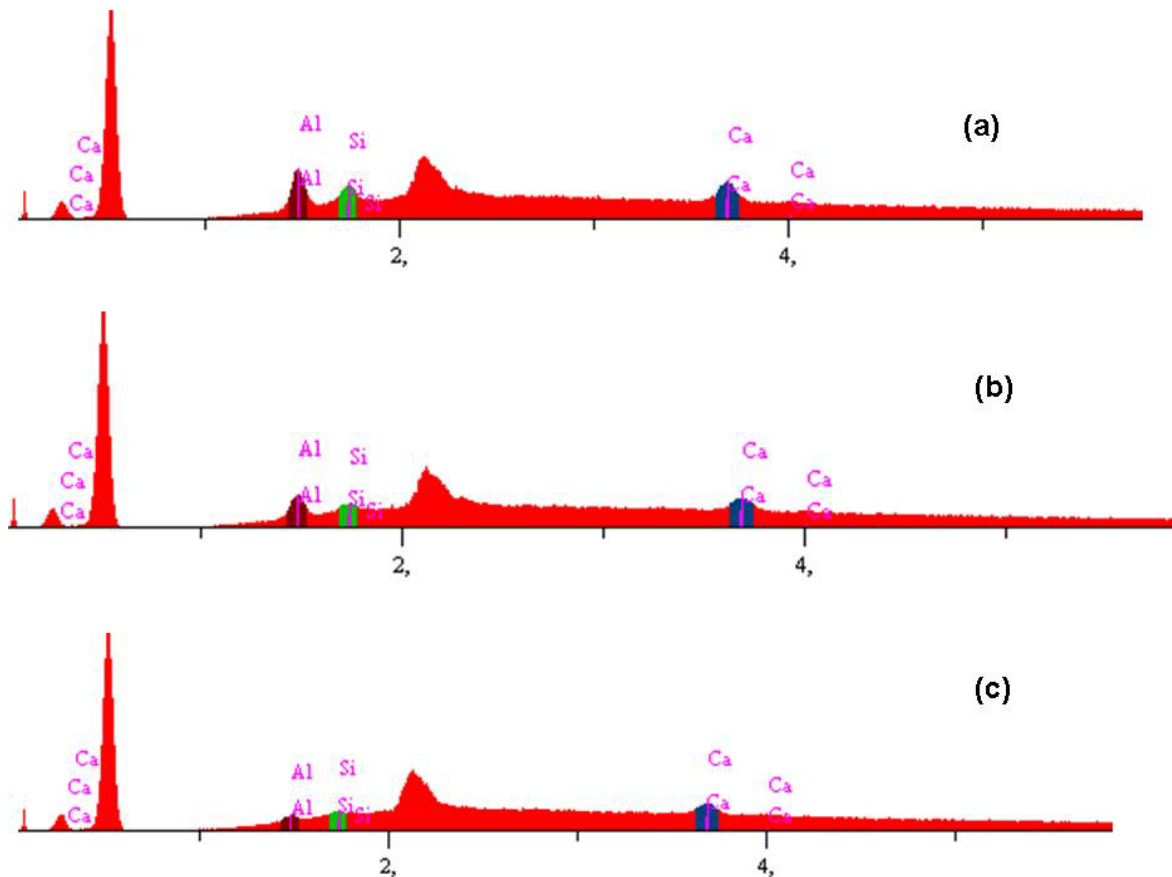


Figura 4.14 – Mapa de raio-x obtido por EDS para amostra de papel (a) sem tratamento, (b) experimento 3 (22 A/m^2 e 120 min), (c) experimento 4 (250 A/m^2 e 420 min).

4.2 Propriedades Mecânicas

4.2.1 Curva de refino para a polpa celulósica não tratada

O tratamento eletroquímico pode alterar as propriedades físicas e químicas da celulose. Com o objetivo de avaliar se há alterações significativas e quantificá-las, a polpa celulósica foi analisada antes e após o tratamento. Como as propriedades mecânicas da polpa celulósica são afetadas pelo grau de refino, para efeito de comparação destas propriedades a polpa não tratada foi submetida à refinação em laboratório, de forma a obter uma curva de refino onde cada propriedade é função do grau Schopper Riegler ($^{\circ}$ SR). Para tanto, uma amostra da polpa celulósica não tratada foi desagregada e utilizada para a confecção de folhas para ensaios mecânicos conforme a metodologia descrita no item 3.2.2. Os resultados destes ensaios estão mostrados na Tabela 4.7.

A polpa celulósica sem refinar apresentou resistência à drenagem de 20 $^{\circ}$ SR e para obtenção da curva de refino, foi submetida à refinação em equipamento PFI¹¹ com 500, 1000 e 1500 rpm de forma a obter valores para o grau de refino de 25, 30 e 37 $^{\circ}$ SR, respectivamente.

Tabela 4.7 Resistência mecânica da polpa celulósica antes do tratamento eletroquímico.

Ensaio	Gramatura	Índice de Tração	Alongamento	Rigidez Taber	Índice de Rasgo	Índice de Arrebetamento	Tração Zero Span	
Unidades	g/m ²	Nm/g	%	mNm	mNm ² /g	kPam ² /g	kN/m	
20 $^{\circ}$ SR	Média	65,03	21,11	1,99	0,10	9,12	1,29	5,52
	σ	-	1,01	0,12	0,01	0,52	0,15	0,25
25 $^{\circ}$ SR	Média	63,32	33,15	1,90	0,11	9,17	1,89	5,77
	σ	-	2,27	0,19	0,01	0,30	0,10	0,47
30 $^{\circ}$ SR	Média	66,14	38,55	2,28	0,12	8,78	2,24	6,56
	σ	-	1,38	0,16	0,01	0,29	0,03	0,55
37 $^{\circ}$ SR	Média	65,24	40,98	2,67	0,10	8,66	2,58	6,43
	σ	-	3,11	0,40	0,01	0,29	0,04	0,42

Neves e Zuben (2006) trabalharam na concepção de uma planta em pequena escala para reciclar embalagens longa vida e apresentam, para a polpa celulósica obtida nesta planta sem refino ou aditivos químicos, valores de 29,39 Nm/g para índice de tração, 15,54 mNm²/g para o índice de rasgo e 1,92 kPam²/g para o índice de arrebetamento. Neste caso o

¹¹ Refinador de laboratório desenvolvido por Erik Stephansen em 1947 quando trabalhava no Papirindustriens ForkningInstitute .

grau de refino foi de 16 °SR. Consideramos que os valores obtidos na caracterização da amostra a ser utilizada neste experimento apresentam propriedades de mesma ordem de grandeza das obtidas por estes autores, guardadas as diferenças na desagregação entre os dois processos.

Merendino e Neves, 2007 obtiveram valores maiores para a resistência à tração, rasgo, rigidez e arrebentamento para fibras de embalagens longa vida (Tabela 2.1) ensaiadas com gramaturas de 120 g/m². As diferenças nestes valores podem ser devido à diferenças na composição das embalagens, uma vez que os dados utilizados neste trabalho datam de 2001 e também da maior gramatura usada nos ensaios neste trabalho. A rigidez tem uma grande influência da espessura e portanto da gramatura o que justifica a grande diferença entre os dados obtidos por estes autores e os obtidos no presente trabalho. Por outro lado, ao se comparar os dados de resistência de embalagens obtidos neste experimento, com exceção do índice de rasgo, todas as demais propriedades apresentaram valores superiores aos do papel produzido com OCC (Tabela 2.1).

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram a relação das propriedades mecânicas do papel em função do grau de refino. A Figura 4.15 mostra a relação da refinação com a resistência ao rasgo e à tração, sendo que a relação entre o índice de tração e o grau de refino é dado em Nm/g pela equação 4.3 obtida por correlação polinomial de segundo grau.

$$I_T = -0,0911 GR^2 + 6,3865 GR - 70,777 \quad (r^2=0,9966) \quad (4.3)$$

onde:

GR é o grau de refino

Enquanto o refino favorece a resistência à tração devido ao aumento da fibrilação¹² que contribui para as ligações dos grupos hidroxilas da celulose a grupos vizinhos por pontes de hidrogênio, ao mesmo tempo prejudica as propriedades de rasgo devido ao corte das fibras. BUGAJER *et al.* (1988) comenta que há dois tipos de fibrilação: a interna e a externa. A fibrilação interna faz com que os grupos de celulose e hemicelulose que anteriormente estavam ligados entre si por pontes de hidrogênio se rompam e passem a se ligar com as moléculas de água, também por pontes de hidrogênio. A fibra sofre um inchamento que culmina com a exposição das fibrilas. Já a fibrilação externa tem o papel de romper as camadas mais externas da fibra deixando expostas as fibrilas para se ligarem a

¹² Exposição das fibras de celulose durante a refinação favorecendo a ligação dos grupos hidroxilas da celulose com outros de fibras vizinhas por pontes de hidrogênio.

celuloses e hemiceluloses das fibras vizinhas aumentando a resistência do papel. A Figura 4.15 mostra pouca variação para o índice de rasgo que é dado em mNm^2/g pela equação 4.4, no entanto, apesar da pequena variação, é possível verificar uma tendência de queda desta propriedade à medida que se refina a polpa celulósica e do conseqüente corte das fibras.

$$I_R = -0,032 GR + 9,8362 \quad (r^2=0,8278) \quad (4.4)$$

A Rigidez Taber não apresentou boa correlação em relação ao grau de refino. Inicialmente houve um aumento linear com a resistência à drenagem, porém os dados obtidos para grau de refino de 37 °SR são da mesma ordem de grandeza da pasta não refinada. Esta diminuição pode estar relacionada ao corte que as fibras sofrem durante o refino (BUGAJER *et al.*, 1988) indicando que há um limite de refino para que haja ganho em relação a esta propriedade, porém não se pode afirmar com certeza, sendo necessária uma avaliação mais criteriosa com maior número de dados o que não é o objetivo deste trabalho.

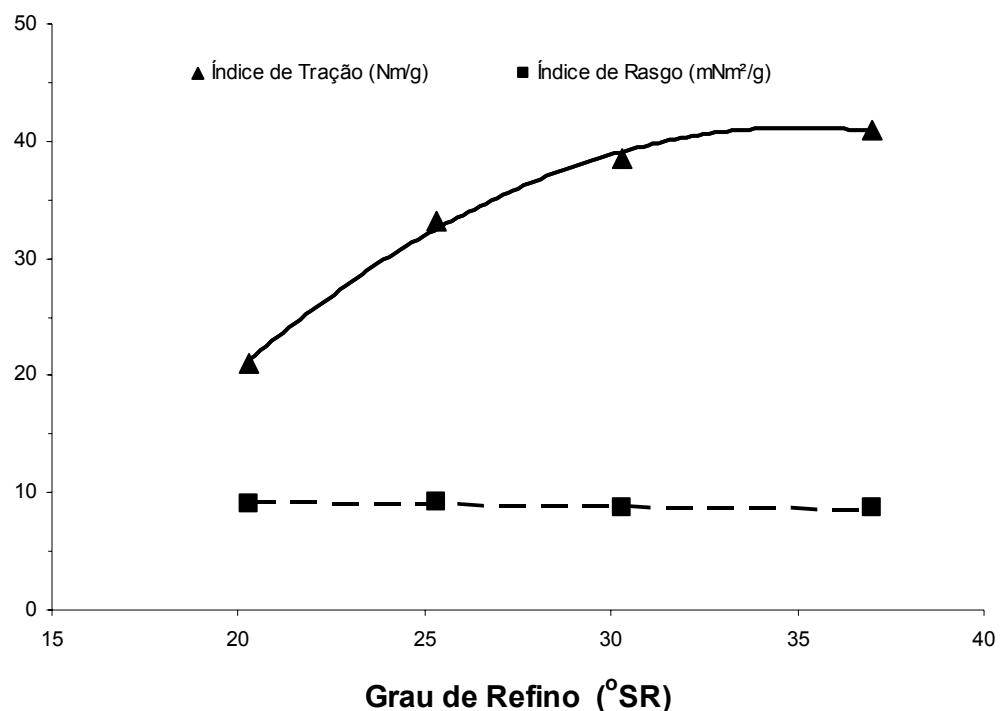


Figura 4.15 Curva de refino para a polpa celulósica sem tratamento eletroquímico para os índices de tração e rasgo.

A resistência ao arrebentamento e à tração *zero-span* mostram tendência de aumento à medida que se refina a polpa, no entanto, o índice de tração atinge o ponto máximo em 37 °SR a partir do qual as possibilidades de ganho para esta propriedade são

mínimas. As equações 4.5 e 4.6 apresentam as correlações para o índice de arrebentamento e tração *zero-span* nas unidades kPam^2/g e kN/m respectivamente. O alongamento apresenta aumento bastante discreto com o refino e é dado pela equação 4.7, em porcentagem.

$$I_A = -0,003 GR^2 + 0,251 GR + 3,3336 \quad (r^2=0,9978) \quad (4.5)$$

$$T_{ZS} = 0,0617 GR + 4,3299 \quad (r^2=0,7613) \quad (4.6)$$

$$A = 0,003GR^2 - 0,1293GR + 3,3336 \quad (r^2=0,9476) \quad (4.7)$$

onde:

I_A é o índice de arrebentamento (kPam^2/g)

Z_R é a tração zero-span (kN/m)

A é o alongamento (%)

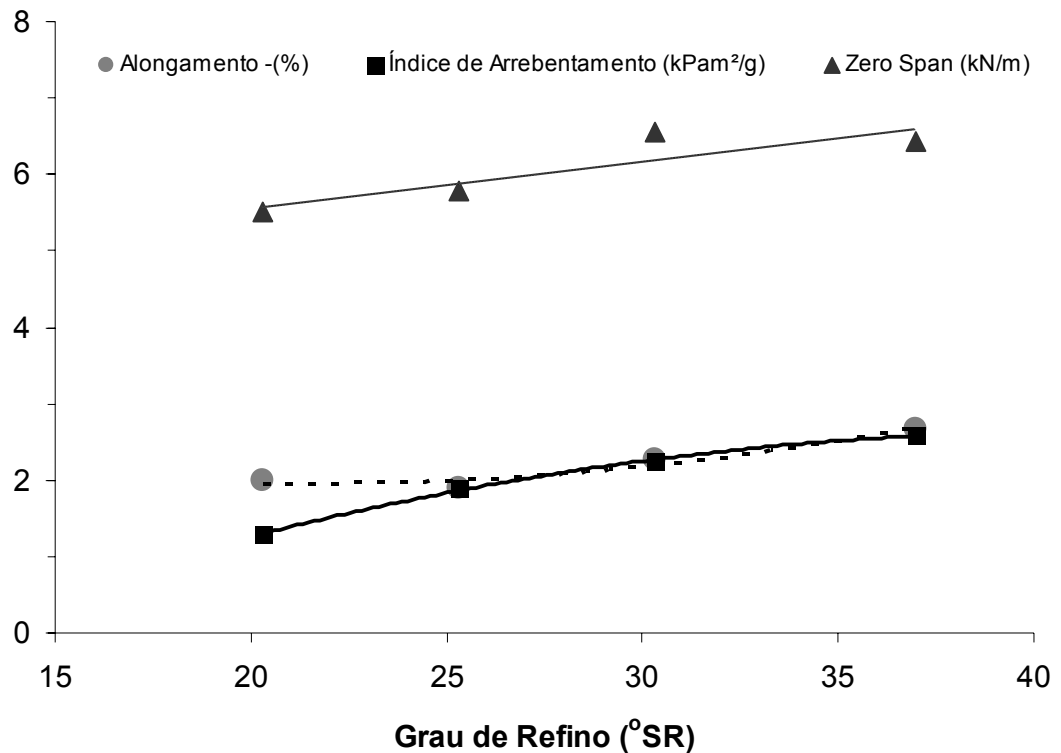


Figura 4.16 Curva de refino para a polpa celulósica sem tratamento eletroquímico para o alongamento, índice de arrebentamento e tração *zero-span*.

4.2.2 Propriedades mecânicas da polpa celulósica após tratamento eletroquímico em escala de bancada.

As amostras de polpa celulósica após o tratamento eletroquímico em escala de bancada foram submetidas à análise de resistência a tração *zero-span* e estão mostradas na Tabela 4.8 e na Figura 4.17. Em função da pequena quantidade de amostra, não foi possível medir outras propriedades mecânicas como foi feito com as amostras do experimento e escala piloto. Com exceção da amostra que foi tratada a 700 A/m^2 , houve um aumento da resistência à tração *zero-span* em relação ao tempo de tratamento, não havendo interferência significativa para correntes de 250 e 320 A/m^2 . No entanto, a partir de 480 min de tratamento, os dados apresentam queda nesta propriedade e estabilizaram por volta de 8 kN/m mostrando, todavia, uma menor variabilidade entre as amostras tratadas independente da densidade de corrente aplicada. Estes resultados mostram que a maior variação nas propriedades de resistência de tração *zero-span* não estão relacionados somente à densidade de corrente, mas ao processo de agitação prolongada que altera o grau de refino e diminuem o tamanho das fibras.

Tabela 4.8 Resistência à tração *zero-span* para as amostras de polpa celulósica submetidas ao tratamento eletroquímico nas densidades de corrente de 250 , 320 e 700 A/m^2 ao longo do tempo.

Tempo (min)	Zero Span (kN/m)					
	250 A/m ²		320 A/m ²		700 A/m ²	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ
0	5,52	0,25	5,52	0,25	5,52	0,25
60	6,60	0,09	8,44	0,00	8,66	0,17
180	11,95	0,92	10,33	0,83	5,16	0,07
480	6,95	0,40	8,72	0,25	7,48	0,17
960	8,19	0,83	8,55	0,49	8,38	1,94

A Figura 4.16, que relaciona os resultados da resistência à tração *zero-span* em relação ao refino, mostra uma leve tendência de aumento desta propriedade à medida que a fibra é refinada. É possível que o efeito de agitação da polpa celulósica tenha beneficiado a resistência da fibra nos primeiros 180 min, porém o excessivo corte deve ter contribuído para que a tração *zero-span* voltasse a decrescer com o tempo. Todavia, para a densidade de corrente de 700 A/m^2 , há uma diminuição brusca no início voltando a apresentar valores

ligeiramente maiores com o tempo o que pode indicar que a densidade de corrente tenha influência no processo. No entanto, neste experimento, devido ao tamanho da amostra, não foi possível medir a resistência à drenagem o que nos impede de obter conclusões mais precisas. A relação da resistência à drenagem em função da densidade de corrente será mais detalhadamente discutida no experimento realizado em escala piloto, onde a quantidade de polpa tratada permitiu que fossem feitos outros ensaios de resistência mecânica e também do grau de refino.

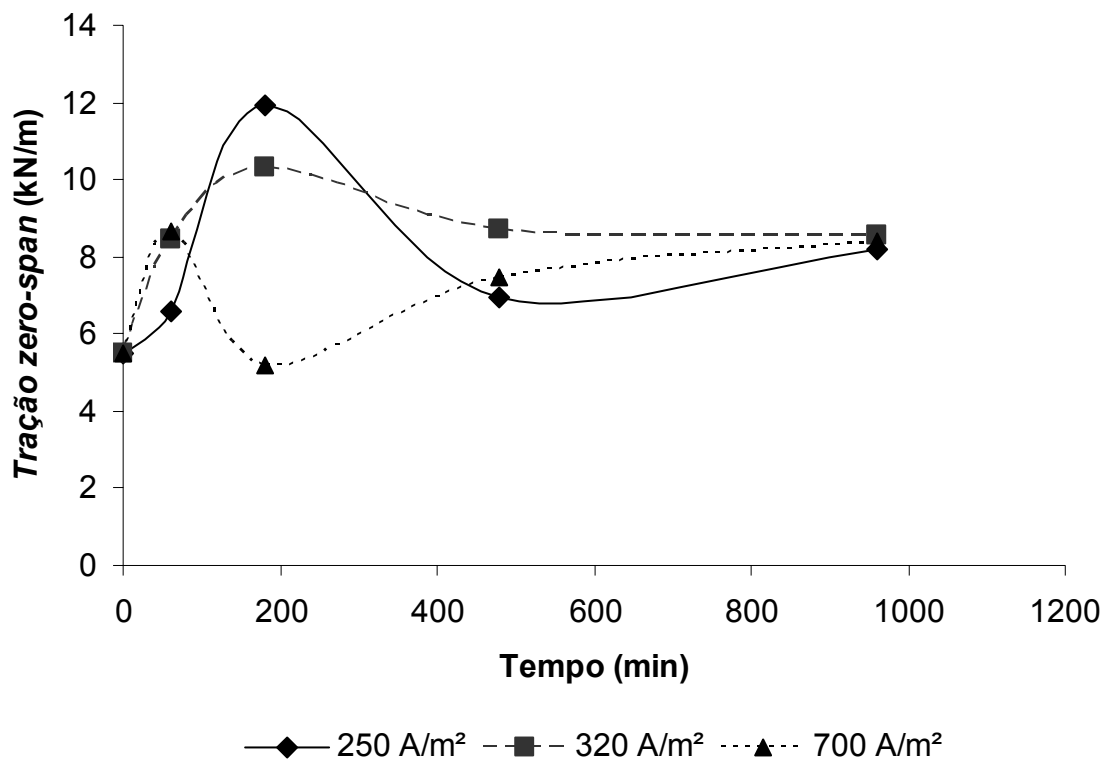


Figura 4.17 Resistência à tração *zero-span* em função do tempo de eletrodissolução para a polpa celulósica tratada a 250, 320 e 700 A/m².

4.2.3 Propriedades mecânicas da polpa celulósica após tratamento eletroquímico em escala piloto.

A Tabela 4.9 mostra os dados de resistência mecânica das amostras submetidas ao tratamento eletroquímico. As corridas 1 e 2 mostram que a aplicação de corrente altera o grau de refino, já que os tempos de processo para estas corridas foram exatamente os mesmos. Com o objetivo de verificar este efeito com mais precisão, optou-se por realizar um

experimento com e sem corrente por período prolongado apenas para verificar o comportamento do grau de refino em relação ao campo elétrico. O resultado foi a obtenção de um grau de refino de 79 °SR para amostra submetida a 250 A/m² por 70 horas e 65 °SR para amostra submetida apenas à agitação do sistema, também por 70 horas. A corrente possivelmente facilita a quebra das pontes de hidrogênio entre hidroxilas de moléculas de celulosas vizinhas facilitando a formação de novas pontes de hidrogênio com a água favorecendo a fibrilação.

Uma vez que o grau de refino altera a resistência mecânica do papel, faz-se necessário avaliar os dados da Tabela 4.9 juntamente com os dados de curva de refino mostrados no item 4.2.1. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram as correlações entre o grau de refino e os índices de tração, rasgo, alongamento, arrebentamento e tração *zero-span*.

Tabela 4.9 Resultado dos ensaios mecânicos aplicados à polpa celulósica antes (ST) e após (1, 2, 3, 4) o tratamento eletroquímico em escala piloto.

Ensaio	Corridas									
	ST		1		2		3		4	
Tempo (min)	0		120		120		120		420	
j (A/m ²)	0		0		270		22		250	
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
GR (°SR)	20,30	-	22,00	-	31,00	-	19,30	-	25,30	-
G (g/m ²)	65,03	-	64,08	-	62,87	-	65,66	-	65,36	-
I _T (Nm/g)	21,11	1,01	25,40	0,92	28,50	1,56	25,39	1,79	29,81	1,30
A (%)	1,99	0,23	2,26	0,16	1,87	0,28	2,25	0,13	2,57	0,24
I _R (mNm ² /g)	9,12	0,52	9,79	0,75	10,18	0,69	9,89	0,86	9,94	0,86
R _T (mNm)	0,10	0,01	0,07	0,01	0,08	0,02	0,09	0,01	0,11	0,01
I _A (kPam ² /g)	1,29	0,15	1,64	0,15	1,90	0,08	1,60	0,03	2,01	0,10
T _{ZS} (kN/m)	5,52	0,25	5,55	0,37	5,58	0,64	6,13	0,36	5,72	0,37

GR (Grau de refino); G (Gramatura); I_T (Índice de tração); A (Alongamento); I_R (Índice de rasgo); R_T (Rigidez Taber); I_A (Índice de arrebentamento); T_{ZS} (Tração *zero-span*).

A amostra sem tratamento (ST) refere-se à condição inicial da polpa de celulose, sem qualquer agitação ou refino. Nestas condições, o grau de refino medido na amostra foi de 20 °SR. A Figura 4.18 mostra que não houve nenhuma alteração significativa no índice de tração para o experimento 1 que foi conduzido sem a passagem de corrente elétrica por 120 minutos. O experimento 2, conduzido a 270 A/m² durante 2 horas apresentou diminuição de 28% na resistência à tração e o experimento 4, conduzido à 250 A/m² e 420 min, também apresentou diminuição de 11,3%. Já o experimento 3, que foi conduzido a 22 A/m² e 120

min, apresentou aumento do índice de tração de 37%, o que mostra que a passagem de pequenas correntes pode favorecer o aumento do índice de tração para um mesmo grau de refino, enquanto que correntes elevadas tendem a diminuir-lo. A explicação para este fenômeno deve ser melhor estudada; no entanto, é possível que pequenas correntes contribuam para a quebra das pontes de hidrogênio que favorecem a ligação entre os grupos funcionais da celulose, favorecendo ainda mais o processo de entumescimento da fibra conforme a teoria do refino. Correntes muito elevadas, por outro lado, podem estar causando outros tipos de reações eletroquímicas na molécula de celulose, inclusive com os grupos hidroxila, desfavorecendo a ligação fibra-fibra por meio de pontes de hidrogênio e por consequência, diminuindo o índice de tração.

É importante salientar que houve aumento expressivo de 26% no índice de tração para o experimento 2 se comparado ao valor da amostra sem tratamento. No entanto, ao se considerar o efeito do grau de refino, o que se observa é a queda de 28%, o que indica que neste caso, o aumento do índice de tração se deve à fibrilação causada pela recirculação da polpa no reator eletroquímico.

Observando-se a Figura 4.19, verifica-se que o alongamento foi influenciado pela simples recirculação da polpa no sistema por 120 minutos, ou seja, mesmo sem a passagem de corrente elétrica houve um aumento de 16% para o alongamento se comparado aos dados da curva de refino. Este fenômeno pode estar relacionado ao corte das fibras ocorrido no refino em laboratório, já que a simples recirculação da polpa é menos agressiva para a celulose que o refino feito em refinador PFI. Esta conclusão apoia-se no fato de que Sacon *et al.* 1995 citados por Neves (2000), trabalhando com misturas de pastas refinadas em moinho Jokro¹³ com valores de resistência à drenagem entre 25 e 40 °SR, observaram que para pastas de eucalipto os valores de alongamento eram menores que para aqueles para *pinus*, sendo que misturas destas pastas exibiram valores intermediários. Este trabalho mostra que há uma relação entre o alongamento e o tamanho da fibra.

A Figura 4.19 mostra que nos dados do experimento 3, que foi conduzido a 22 A/m² e 120 minutos, o aumento do alongamento é da mesma ordem de grandeza do experimento sem corrente, o que mostra que a baixa densidade de corrente aplicada não influenciou esta propriedade. Já no experimento 2, o alongamento sofreu diminuição de 24%, possivelmente pela mesma razão discutida em relação ao índice de tração

¹³ O moinho ou refinador Jokro é um equipamento normatizado para determinação de curvas de refino em laboratório, no entanto este refinador é menos utilizado que o PFI.

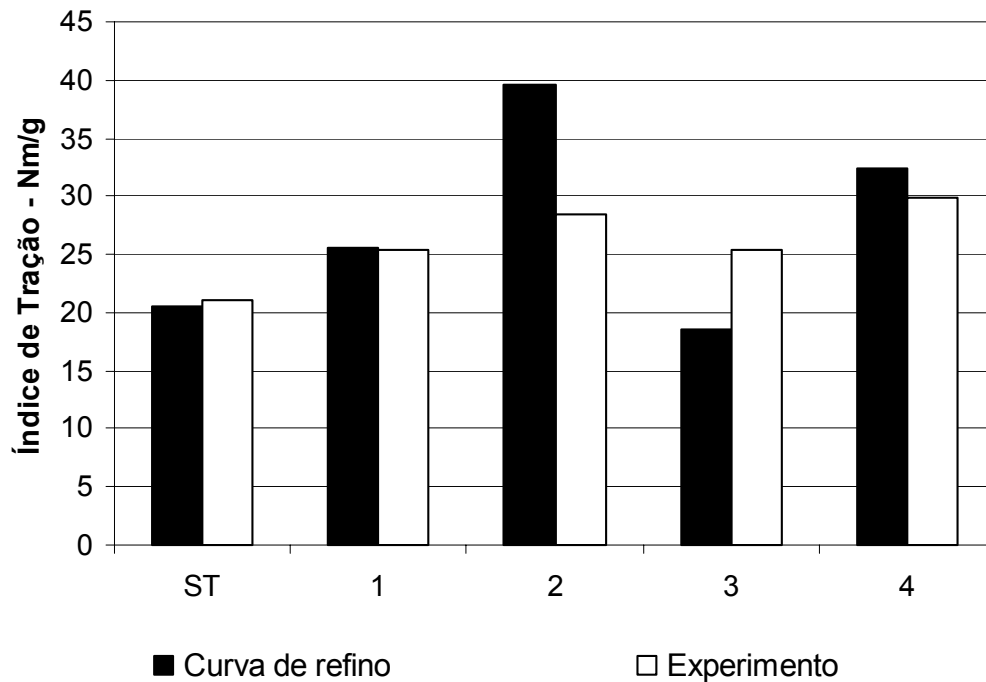


Figura 4.18 Comparação dos índices de tração experimentais e os calculados pela curva de refino dado pela equação 4.3 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1,2, 3 e 4.

O experimento 4, ao contrário do índice de tração, apresentou aumento de 29,6%, quando era de se esperar uma diminuição como ocorreu com o índice de tração. A explicação para este comportamento é a mesma, ou seja, a preservação do tamanho das fibras no sistema eletroquímico em comparação com o refinador PFI. É importante notar que tanto o índice de tração quanto o alongamento aumentaram se comparados à polpa sem tratamento (ST) e à que foi submetida apenas à agitação (experimento 1) o que mostra que em ambos os casos, a aplicação de corrente favoreceu estas propriedades.

Na Figura 4.20 pode ser observada a comparação entre os índices de rasgo para os diversos experimentos. Verifica-se que houve aumento expressivo em todos os experimentos. Ratnieks *et al.*(1995) relatam que o rasgo é uma propriedade que está intrinsecamente associada às dimensões das fibras, sendo que a presença de fibras longas na mistura faz com que seus valores de índice de rasgo predomine. Da mesma forma que foi discutido para o índice de tração e alongamento, o efeito do corte das fibras no refino usando refinador PFI foi maior que o efeito obtido pela simples recirculação da polpa no sistema tanque-reator eletroquímico, o que explica o maior valor de índice de rasgo mesmo para o experimento conduzido sem corrente elétrica. O maior comprimento das fibras favorece o entrelaçamento entre elas e um maior valor para o índice de rasgo. Os experimentos 1 e 3,

conduzidos sem aplicação e com baixa densidade de corrente (22 A/m^2), respectivamente, apresentaram aumento de 7% no índice de rasgo, enquanto que os experimentos 2 e 4, conduzidos com altas densidades de corrente, apresentaram aumentos de 15 e 10%, respectivamente, como mostra a Figura 4.20, o que leva a concluir que a aplicação de corrente elétrica favoreceu o índice de rasgo. É possível que o experimento 4 não tenha apresentado resultados ainda maiores devido ao tempo que ficou em recirculação contribuindo para o corte das fibras. Não é possível saber que reações eletroquímicas ocorreram para que se obtivessem estes valores, portanto o estudo deste fenômeno deve ser aprofundado. Do ponto de vista prático, a aplicação de campos elétricos em refinadores pode ser de grande utilidade quando se necessita de papéis com altos índices de rasgos, como é o caso da produção de sacos para cimento. É possível que se consiga maiores valores de índice de rasgo com graus de refino menores, reduzindo-se os altos custos de refinação e preservando mais a fibra, já que para se obter altos valores de grau de refino é necessário submeter a fibra celulósica a condições mais agressivas.

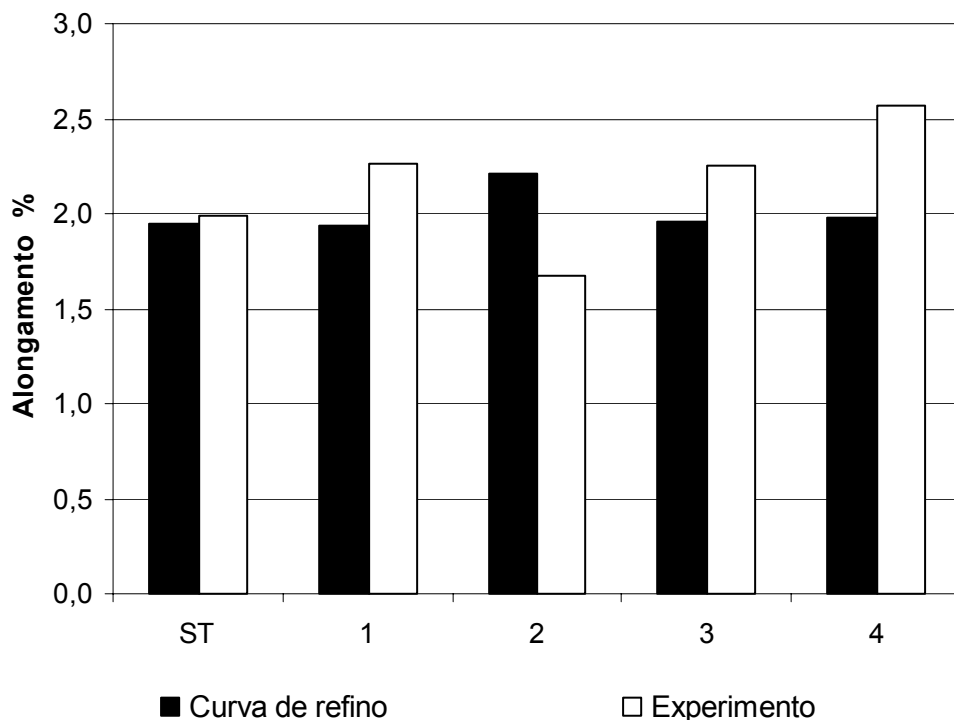


Figura 4.19 Comparação dos valores de alongamento entre os dados experimentais e os calculados pela curva de refino dados pela equação 4.7 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1, 2, 3 e 4.

A Figura 4.21 mostra a comparação dos índices de arrebetamento experimentais com os obtidos pela curva de refinação. O índice de arrebetamento apresentou, em relação à curva de refino, 7% de aumento para o experimento 1, sem corrente elétrica e com recirculação por 120 minutos, e aumento de 35% para o experimento 3 a 22 A/m^2 e 120 minutos. Para o experimento 2, a 270 A/m^2 e 120 minutos, houve queda de 19,5% nesta propriedade e para o experimento 4, a 250 A/m^2 por 420 minutos, houve um aumento de 6%.

Este comportamento é muito semelhante ao que ocorre com o índice de tração e o alongamento, o que mostra que para esta propriedade também há uma relação com o comprimento de fibras.

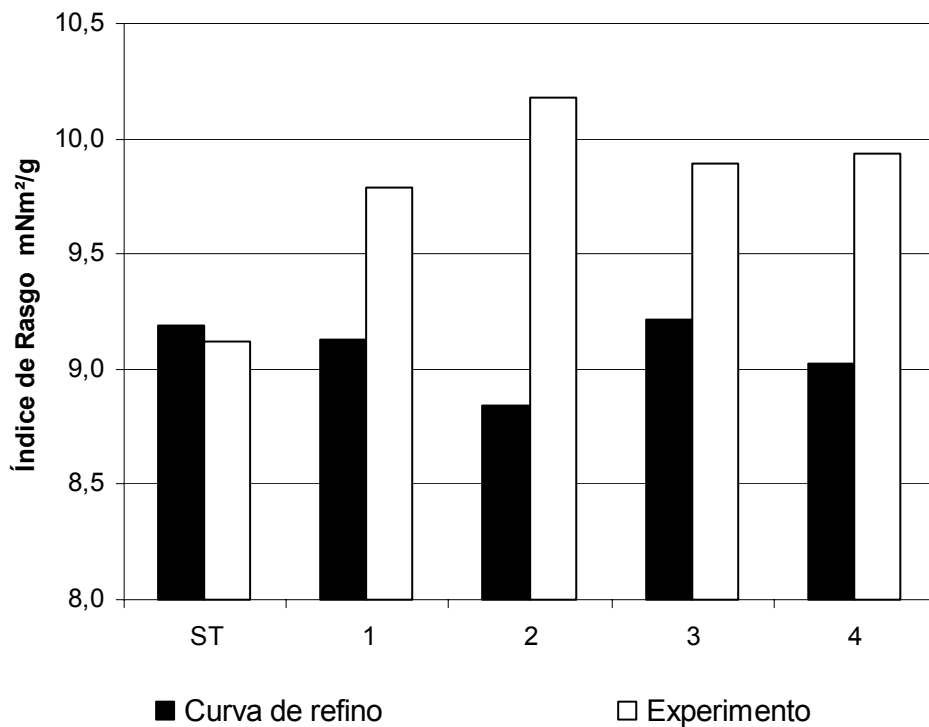


Figura 4.20 Comparação dos índices de rasgo experimentais e os dados da curva de refino calculados pela equação 4.4 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1, 2, 3 e 4.

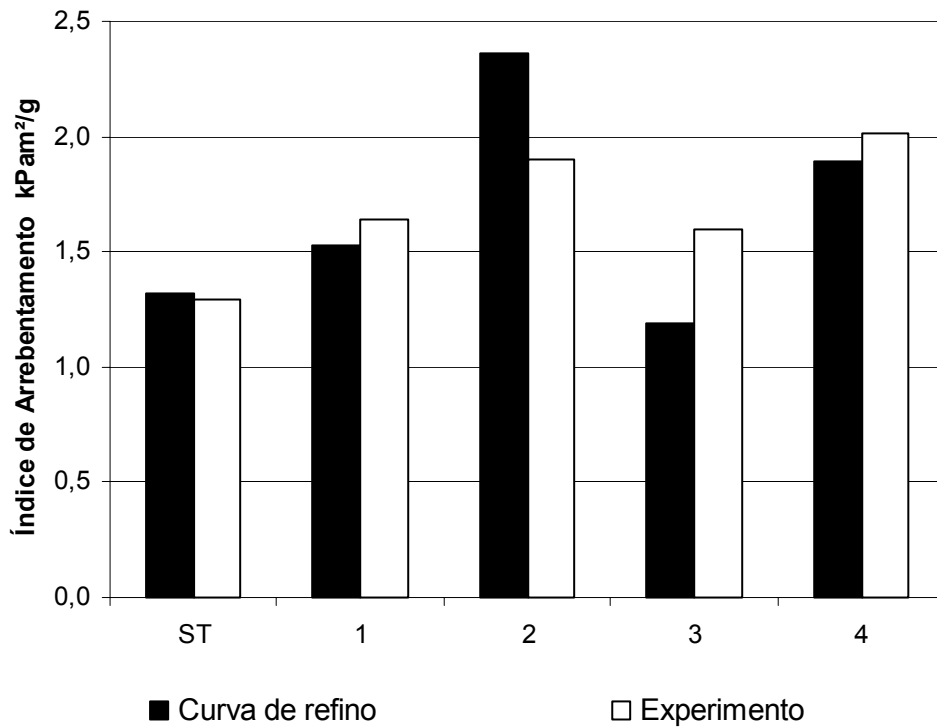


Figura 4.21 Comparação dos índices de arrebatamento experimentais e os dados da curva de refino calculados pela equação 4.5 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1, 2, 3 e 4.

A Figura 4.22 mostra o comportamento para a tração *zero-span* para os diversos experimentos conduzidos no reator eletroquímico piloto e mostra praticamente o mesmo comportamento do índice de tração apresentado na Figura 4.18. As amostras do experimento 1 (sem corrente e sem recirculação) não apresentaram variação significativa, já os experimentos 2 (270 A/m^2 e 120 min) e 4 (250 A/m^2 e 420 min) apresentaram redução de 10,6 e 3%, respectivamente, enquanto o experimento 3 (22 A/m^2 e 120 min) apresentou incremento de 11% para a tração *zero-span*, o que mostra que a passagem de pequenas densidades de corrente podem aumentar a resistência à tração *zero-span* para um mesmo grau de refino, enquanto que densidades de corrente elevadas tendem a diminuí-la. A discussão feita para o comportamento do índice de tração também é aplicável à tração *zero-span*.

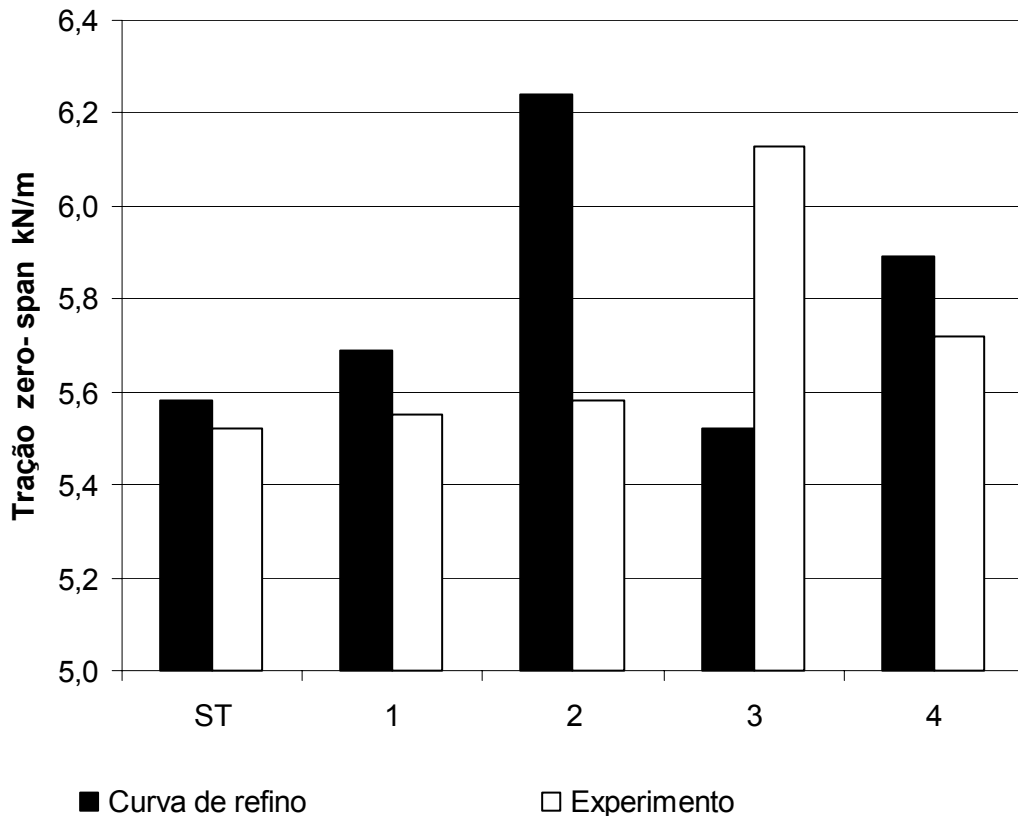


Figura 4.22 Comparação das resistências à tração *zero-span* experimentais e os dados da curva de refino calculados pela equação 4.6 para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1,2 3 e 4.

A rigidez Taber não apresentou correlação com o grau de refino. Os resultados obtidos na curva de refino apresentaram valores entre 0,10 e 0,12 mNm, independentes do grau de refino. O papel apresentou valores em torno da média de 0,11 mNm, com desvio padrão de 0,009. O resultado das amostras obtidas nos diversos experimentos (Tabela 4.9) estão mostrados na Figura 4.23. Os dados mostram que, com exceção do experimento 4, em todos os outros houve diminuição da rigidez Taber. A simples recirculação da polpa por 120 minutos foi suficiente para uma diminuição de 43%. A aplicação de corrente elétrica contribuiu para que a queda da rigidez fosse menor como se pode verificar nos experimentos 2 e 3 (Figura 4.23). O resultado mostra ainda que densidades de correntes menores e tempos maiores favorecem a rigidez, evitando quedas tão bruscas. O experimento 4, que foi conduzido com densidade de corrente de 250 A/m^2 , apresentou aumento de 11% na rigidez Taber após 420 min. A rigidez é uma propriedade que está relacionada com a espessura e o volume específico do papel. A refinação ou recirculação prolongada que ocorreu no

experimento afetam o volume específico. Neves (2000) comenta que a rigidez Taber aumenta com o volume específico do papel, que por sua vez diminui com o refino. Observando os dados da Figura 4.23, verifica-se que a única mudança entre a polpa sem tratamento e o experimento 1 é o grau de refino, que passou de 20 para 22 °SR. Com base nisso, pode-se dizer que o aumento observado na rigidez está relacionado com a recirculação prolongada e não com a passagem de corrente elétrica. Outra forma de se alterar a rigidez é pela diminuição da espessura do papel. Gratton e Hamel (1995), trabalhando com calandragens¹⁴ em cartões para melhorar o acabamento e ao mesmo tempo minimizando as perdas em rigidez, mostram esta relação entre espessura e rigidez em seu trabalho.

Com o objetivo de avaliar o impacto do tratamento eletroquímico na polpa celulósica foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 4.24 mostra estas imagens com aumento de 1000 vezes e apresenta ausência de cortes ou fibrilas.

É possível observar que apesar da alteração do grau de refino, não houve agressão às fibras após o tratamento eletroquímico, reforçando a hipótese de que a aplicação de corrente elétrica contribui para o aumento de algumas propriedades do papel sem, no entanto, prejudicar a integridade da fibra celulósica.

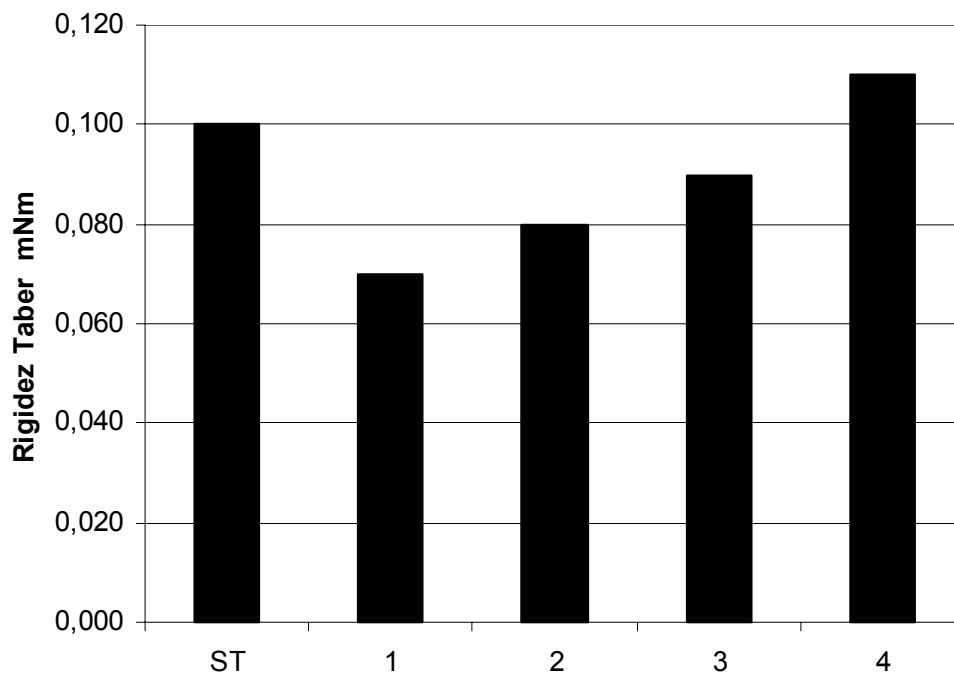


Figura 4.23 Comparação da rigidez Taber para polpa sem tratamento (ST) e os experimentos 1,2,3 e 4.

¹⁴ O processo de calandragem consiste em passar o papel no final da seção de secagem entre dois rolos lisos com pressão. Este processo diminui a aspereza do papel e também diminui o volume específico devido ao processo de prensagem.

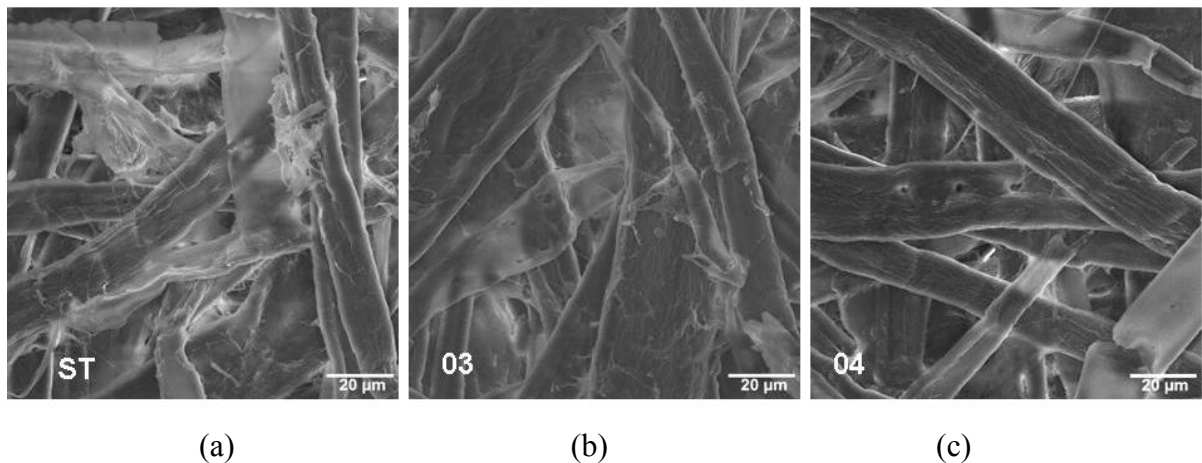


Figura 4.24 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostras sem tratamento (a), 22 A/m² e 120 min (b) e 250 A/m² e 420 min (c). Aumento de 1000x.

4.3 Consumo de Energia na eletrodissolução do alumínio

A partir da medida da diferença de potencial nos eletrodos e do valor da corrente elétrica aplicada, é possível calcular a energia total consumida no processo, que é dada pela equação:

$$E = USjt \quad (4.8)$$

onde:

E - Energia total aplicada ao sistema (J)

U - Diferença de potencial entre os eletrodos (V)

S - Área ativa do eletrodo (m²)

j - Densidade de corrente (A/m²)

t - Tempo (s)

Dividindo a equação 4.8 pela massa de papel seco tratado, temos consumo específico de energia para o sistema estudado que é dado pela equação 4.9.

$$E' = \frac{USjt}{m} \quad (4.9)$$

onde m é a massa seca de papel tratado.

Do ponto de vista de consumo de energia, quanto menor a diferença de potencial aplicada ao sistema, menor será o consumo de energia, como pode-se verificar pela equação

4.9. A variável que mais afeta a diferença de potencial no sistema estudado é a resistência ôhmica e há duas maneiras de diminuí-la: a primeira delas é diminuir a distância entre os eletrodos e a segunda modificar a condutividade do meio.

A diferença de potencial para o sistema pode ser aproximada pela lei de Ohm, dada pela equação 2.28, e a resistência ôhmica é dada pela equação 2.29, que relaciona a distância entre os eletrodos, a condutividade do sistema e a seção transversal dos eletrodos. Desta forma, combinando as equações 2.28 e 2.29 pode-se obter a diferença de potencial entre os eletrodos em função da distância entre eles e da condutividade do meio conforme a equação 4.10.

$$U = \frac{dj}{k} \quad (4.10)$$

Substituindo a equação 4.10 na equação 4.9 tem-se o consumo de energia específico em função da condutividade do meio e da distância entre os eletrodos dado pela equação 4.11:

$$E' = \frac{dj^2 S \Delta t}{mk} \quad (4.11)$$

onde:

E' : Energia específica consumida no tratamento (J/kg)

d : distância entre eletrodos do reator eletroquímico (m)

Δt : variação de tempo do tratamento (s)

m : massa de papel seco tratado (kg)

k : condutividade do meio (S/m)

Multiplicando-se a energia específica pela vazão mássica a ser tratada pode-se calcular a potência instalada como dado pela equação 4.12.

$$P = E' \dot{m} \quad (4.12)$$

onde:

P é a Potência requerida no sistema (W)

\dot{m} é a vazão mássica (kg/s)

4.3.1 – Consumo de energia no reator de bancada

O consumo de energia no reator em bancada foi calculado considerando a massa de 2 g de polpa seca, uma densidade de corrente de 320 A/m^2 , $0,0027 \text{ m}^2$ de área ativa para o eletrodo, distância entre eletrodos de 5,5 cm e queda de potencial de 10 V. Nestas condições, atingiu-se 80% de eficiência eletroquímica após 180 minutos de eletrólise (Figura 4.4) com o consumo de energia de 46,6 kJ/g de polpa seca (equação 4.11). Este valor de consumo de energia pode ser considerado muito alto, porém, a partir dos dados de eficiência de imagem conclui-se que 60 minutos de eletrólise são suficientes para remover praticamente todas as partículas acima de $300 \mu\text{m}$ (Tabela 4.3), nas mesmas condições experimentais. Neste caso, as eficiências eletroquímica e de imagem são 52,3 % e 66,5 %, respectivamente, e o consumo de energia é reduzido para 15,5 kJ/g polpa seca.

A taxa de reação e o consumo de energia são influenciados pela distribuição randômica e pequeno tamanho das partículas. Uma vez que as partículas estão em movimento no meio, a corrente elétrica tende a desviar-se delas, passando pelo meio condutivo e perdendo energia por efeito Joule. Conseqüentemente, o consumo de energia pode ser reduzido de forma significativa com a diminuição da distância entre os eletrodos, uma vez que esta redução diminuirá a queda de potencial. O consumo de energia pode também ser reduzido aumentando-se a turbulência que, por sua vez aumentará o coeficiente de transferência de massa. Pode-se também aumentar a concentração de alumínio simplesmente elevando-se a consistência da polpa que resultará em maior eficiência eletroquímica (Fig. 4.4). Todas estas variáveis afetam a constante cinética do processo eletroquímico, significando que estas modificações de projeto e condições de operação provocará um impacto positivo elevado com conseqüente diminuição do consumo de energia do sistema.

4.3.2 – Consumo de energia no reator piloto

O projeto do reator piloto foi definido levando-se em conta o resultado do consumo de energia do reator em bancada e buscando melhorar a turbulência entre os eletrodos através do bombeamento da polpa celulósica e redução da distância entre os eletrodos, o que permitiu um menor consumo de energia e também uma menor adição de sulfato de alumínio para atingir a densidade de corrente desejada.

O melhor resultado obtido no reator piloto foi realizado com densidade de corrente de 250 A/m^2 , $0,045 \text{ m}^2$ de área ativa do eletrodo, distância entre eletrodos de 2,5 cm,

concentração de 0,23% de sulfato de sódio e tempo de tratamento de 420 minutos, sendo medida uma queda de potencial de 26 V entre os eletrodos. Nestas condições, a eficiência eletroquímica e de imagem obtidas foram de 60 e 71%, respectivamente, e a potência requerida para o sistema de 73,71 kJ/g de papel seco, que da mesma forma que o experimento em bancada pode ser ainda considerada muito alta, no entanto, valem para este sistema as mesmas considerações feitas no item 4.3.1 como formas de se aumentar a eficiência energética do sistema. É importante ainda ressaltar que o consumo específico do sistema piloto foi maior que o de bancada devido à diminuição da concentração de sulfato de sódio na suspensão o que aumentou a resistência ôhmica do sistema, apesar da diminuição da distância entre os eletrodos. É importante salientar também que a cinética eletroquímica é influenciada pelas condições de operação do sistema (condutividade, temperatura, concentração de alumínio inicial, consistência da polpa, etc.) e pelos parâmetros de projeto do reator (distância entre eletrodos, velocidade de fluxo entre os eletrodos, tempo de residência em cada passagem, etc.) que podem ser manipulados de forma a obter a melhor configuração do ponto de vista de consumo energético. Não foi objetivo deste trabalho buscar a melhor configuração em relação ao consumo de energia, desta forma, sugerimos para trabalhos posteriores um estudo mais detalhado das condições ótimas de consumo de energia para o sistema.

4.3.3 – Considerações sobre o consumo energético e viabilidade econômica do sistema.

As Tabelas 4.10 e 4.11 mostram o consumo de energia dos experimentos e apresentam simulações considerando possíveis condições industriais de projeto e operação do sistema. A tabela 4.10 refere-se ao sistema em bancada enquanto que a 4.11 refere-se ao piloto. Com base na equação 4.9, foi calculada a diferença de potencial média entre os eletrodos, que se mostrou bastante coerente com os dados experimentais e pode, desta forma, ser usada para estimar a queda de potencial de outras condições de distância entre eletrodos e diferentes condutividades.

Para simular as condições industriais foi estabelecida a distância de 1 cm entre os eletrodos. A dificuldade de se trabalhar com estas distâncias no sistema piloto são os constantes entupimentos da linha, e maiores variações de vazão, porém, num processo industrial são factíveis, já que os sistemas de formação da folha em caixas de entrada utilizam distância desta ordem de grandeza. No sistema em bancada, a necessidade de se agitar o sistema com agitador magnético impossibilitou o uso de distâncias menores.

Com base nos dados mostrados nas Tabelas 4.10 e 4.11 pode-se concluir que o processo estudado torna-se viável economicamente ao se trabalhar com altas condições de condutividade e pequenas distâncias entre os eletrodos. O erro no cálculo da diferença de potencial entre os eletrodos é maior no experimento em bancada podendo chegar próximo de 30% para densidade de corrente de 700 A/m^2 e cerca de 15% para densidade de corrente de 250 A/m^2 , no entanto, no experimento piloto, em que a distância entre os eletrodos é muito menor, este erro ficou abaixo de 5% na maioria dos experimentos, sendo que em apenas uma corrida experimental apresentou erro de 19%.

Para uma planta industrial processando 50 ton/dia de embalagens longa vida, a quantidade de polpa celulósica a ser submetida ao tratamento eletroquímico seria de 37,5 ton/dia, já que apenas 75 % da massa de embalagem é constituída de celulose. Desta forma, considerando os dados obtidos no reator piloto no qual foi aplicada uma densidade de corrente de 250 A/m^2 por um período de 420 min e simulando-se as novas condições de condutividade em 47 mS/cm (curva de condutividade Anexo A) e distância entre eletrodos de 1cm, pode-se calcular a potência requerida para o reator eletroquímico de 654,5 kW (Tabela 4.11). Nestas condições, as eficiências eletroquímica e de imagem serão aproximadamente 60 e 71 %.

Comparando-se os dados das simulações com densidade de corrente de 250 A/m^2 por 420 minutos nos sistemas em bancada e piloto, considerando as mesmas condições de condutividade e distância entre eletrodos, verifica-se que as potências requeridas calculadas foram de 1963 e 654,5 kW respectivamente. Este resultado mostra que alguns dos fatores que afetam o sistema, já discutidos anteriormente e implementados no sistema piloto, como por exemplo, o aumento da turbulência e a diminuição da distância entre os eletrodos, produziram efeitos positivos não apenas na redução da resistência ôhmica, já que as condições simuladas nos dois casos são as mesmas, mas na cinética de reação eletroquímica. Desta forma, o melhor resultado obtido a partir dos dados do reator piloto reforça os argumentos discutidos no itens 4.3.1 e 4.3.2 quanto aos fatores que afetam a cinética eletroquímica do sistema e o consumo de energia.

Tabela 4.10 Consumo específico de energia para o experimento em bancada e estimativa de potência requerida para sistema industrial.

Corridas/ Simulações	j (A/m ²)	t (min)	d (cm)	conc. Na ₂ SO ₄ (%)	k [*] (mS/cm)	E' (kJ/kg papel)	Potência Instalada (kW)**	média da ddp real (V)	ddp calculada (V)	Erro no cálculo da ddp (%)
1		60			17,25	10935	4746		8,0	11,4
2	250	180	5,50	1,48	17,40	32805	14237	9,0	7,9	12,2
3		480			17,50	87480	37966		7,9	12,7
4		960			18,00	174960	75933		7,6	15,1
5		60				17,80	15552		6750	9,9
6	320	180	5,50	1,48	17,15	46656	20249	10,0	10,3	-2,6
7		480			17,40	124416	53997		10,1	-1,1
8		960			18,35	248832	107993		9,6	4,1
9		60			17,60	57834	25100		21,9	-28,7
10	700	180	5,50	1,48	17,75	173502	75300	17,0	21,7	-27,6
11		480			18,25	462672	200800		21,1	-24,1
12		960			18,55	925344	401599		20,8	-22,1
Simulação 1		60							646	280
Simulação 2	250	180	1,00	5,00	47,00	1939	841	-	0,5	-
Simulação 3		480				5170	2244		0,5	-
Simulação 4		420				4524	1963		0,5	-

* condutividade de resultados experimentais calculados pela média entre o valor inicial e final (Tabela 4.1)

* condutividade das simulações com no anexo A

** Potência instalada para uma planta que converta 50 ton/dia de ELV (37.5 ton/dia de papel a tratar) equação 4.12

Tabela 4.11 Consumo específico de energia para o experimento em escala piloto e estimativa de potência requerida para sistema industrial.

Corridas/ Simulações	j (A/m ²)	t (min)	d (cm)	conc. Na ₂ SO ₄ (%)	k _{med} [*] (mS/cm)	E' (kJ/kg papel)	Potência Instalada (kW)**	média da ddp real (V)	ddp calculada (V)	Erro no cálculo da ddp (%)
2	270	120	2,50	0,23	3,29	22307	9681	25,5	21	19,4
3	22	120	2,50	-	0,18	2210	959	31,0	30	2,0
4	250	420	2,50	0,23	2,33	73710	31990	26,0	27	-3,3
Simulação 1	270	120	1,00	5,00	47,00	503	218	-	0,57	-
Simulação 2	250	120	1,00	5,00	47,00	431	187	-	0,53	-
Simulação 3	22	120	1,00	5,00	47,00	3	1	-	0,05	-
Simulação 4	250	420	1,00	5,00	47,00	1508	654	-	0,53	-

* condutividade de resultados experimentais das corridas 2, 3 e 4 calculada pela média de k_o e k_f (Tabela 4.4)

* condutividade das simulações com base no anexo A

** Potência requerida para uma planta que converta 50 ton/dia de ELV (37.5 ton/dia de papel a tratar) equação 4.12

5.0 CONCLUSÕES

Após análise dos dados experimentais pode-se concluir que o sistema eletroquímico pode efetivamente remover as partículas metálicas de alumínio por eletrodissolução, no entanto o consumo de energia deve ser melhor estudado para que a técnica tenha aplicação industrial. Outras conclusões podem ser obtidas deste trabalho e estão listadas a seguir:

Sistema em bancada

No sistema em bancada, após 500 minutos foi possível atingir de 88 a 92% de eficiência eletroquímica e de 74 a 88% de eficiência de imagem para qualquer densidade de corrente estudada. Após 180 minutos, usando 320 A/m^2 , foi possível atingir 84% de eficiência eletroquímica e 86% de eficiência de imagem. Após 60 minutos de tratamento eletroquímico as partículas acima de $300 \mu\text{m}$ foram totalmente removidas e o sistema apresentou eficiências globais de 42,5, 52,3 e 61,4% para eficiência eletroquímica e 58,2; 66,5 e 80,4% para eficiência de imagem para as densidades de corrente aplicadas de 250, 320 e 700 A/m^2 , respectivamente.

O estudo do processo de eletrodissolução analisado no sistema em bancada mostrou que a reação eletroquímica é afetada tanto pela transferência de carga quanto pela transferência de massa e sua cinética é de primeira ordem. A constante aparente da taxa de reação calculada para os experimentos em bancada apresentou os valores de $5,37 \times 10^{-3}$, $1,04 \times 10^{-3}$ e $1,40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para 250, 320 e 700 A/m^2 , respectivamente.

Sistema piloto

O experimento em escala piloto apresentou maiores divergências entre a eficiência de imagem e eletroquímica para tempos de reação até 120 min do que os de bancada, no entanto para o experimento no qual foi aplicada 250 A/m^2 durante 420 min, esta diferença foi amenizada. A eficiência de imagem e eletroquímica para o sistema piloto operado por 120 minutos com aplicação de 270 A/m^2 de densidade de corrente apresentaram valores de 12 e 47% respectivamente. Já o experimento onde foi aplicada a densidade de corrente de 250 A/m^2 por 420 minutos apresentou 60 e 72% de eficiência eletroquímica e de imagem, respectivamente.

Foi possível concluir pela análise de EDS que a concentração relativa de alumínio frente a outros metais presentes na amostra modificou-se consideravelmente passando de 35 para 16,4% para a amostra sem tratamento e amostra submetida a tratamento eletroquímico por 420 min com aplicação de 250 A/m^2 de densidade de corrente, respectivamente. Este resultado confirma a redução de alumínio medida pelas análises químicas e pela análise de imagem por microscopia óptica.

O experimento em escala piloto mostrou que a aplicação de corrente elétrica favorece a refinação da polpa celulósica. Amostras submetidas ao sistema experimental sem corrente e com a aplicação de 250 A/m^2 por até 70 horas apresentaram grau de refino de 65 e 79 °SR, respectivamente.

O índice de tração do papel produzido com a polpa celulósica foi favorecido quando se aplicou densidade de corrente de 22 A/m^2 , no entanto densidades de correntes maiores, da ordem de 250 a 270 A/m^2 , tiveram efeito negativo sobre esta propriedade do papel.

Densidades de corrente da ordem de 22 A/m^2 aplicadas por 120 minutos não influenciaram o alongamento, já densidades de corrente da ordem de 270 A/m^2 aplicadas pelo mesmo tempo afetaram esta propriedade que apresentou valores 24% abaixo da pasta refinada nos mesmo níveis de grau de refino. No entanto, para tempos maiores da ordem de 420 minutos a aplicação de densidades de corrente de 270 A/m^2 beneficiou esta propriedade. A análise dos dados leva à conclusão de que o efeito do corte no refino em refinador PFI foi muito maior que a simples recirculação no sistema reator-tanque, ou seja, o aumento do alongamento não foi devido à corrente elétrica, mas à preservação do tamanho das fibras no experimento que afeta diretamente esta propriedade.

O índice de rasgo foi favorecido com a aplicação de corrente elétrica. A aplicação de 22 A/m^2 de densidade de corrente resultou em índice de rasgo 22% maior do que o experimento sem corrente exposto ao mesmo tempo de recirculação no sistema reator-tanque. Para densidade de corrente de 270 A/m^2 pelo mesmo tempo de reação o aumento no índice de rasgo foi de 15%. Já no experimento em que foi aplicada 250 A/m^2 por 420 minutos o aumento foi de 10%. Desta forma, pode-se dizer que a densidade de corrente menor teve maior efeito sobre o incremento do índice de rasgo que densidades de corrente maiores, no entanto, o experimento conduzido por 420 minutos sofreu também o efeito do corte de fibras que diminui a resistência ao rasgo.

O índice de arrebentamento foi favorecido pela aplicação de 22 A/m^2 e prejudicado com a aplicação de 270 A/m^2 de densidade de corrente pelo mesmo tempo de tratamento com aumento de 35% e diminuição de 19,5% respectivamente, quando comparados os valores dados pela curva de refino para os mesmo valores de grau de refino. Por outro lado, o experimento conduzido por 420 minutos com a aplicação de 250 A/m^2 apresentou aumento de 6%. Este fato deve-se ao refino mais agressivo e com maior corte de fibras do refinador PFI se comparado ao sistema de recirculação reator-tanque como já foi comentado para outras propriedades. Como o comprimento de fibras também afeta a resistência ao arrebentamento, a polpa submetida ao refino em laboratório apresentou menor resistência ao arrebentamento para o mesmo grau de refino.

A rigidez Taber não apresentou correlação com a curva de refino. No entanto, pode-se perceber que a aplicação de corrente elétrica favoreceu esta propriedade no sentido de evitar que a queda ocorrida em relação à amostra original fosse maior, uma vez que a simples recirculação da polpa sem corrente elétrica por 120 minutos, foi suficiente para que houvesse queda de 43% desta propriedade. Esta queda foi menos acentuada para os experimentos com densidades de corrente de 22 e 270 A/m^2 durante 120 minutos, porém após 420 minutos aplicando-se 250 A/m^2 , houve aumento de 11% da rigidez comparando-se com a amostra inicial o que mostra que o efeito prolongado da corrente elétrica pode ter afetado positivamente esta propriedade, porém, a rigidez deveria diminuir devido à diminuição das fibras que ocorre na recirculação o que dificulta qualquer afirmação conclusiva sobre a causa deste efeito benéfico da corrente elétrica sobre a rigidez.

Comparativo entre bancada e piloto

Comparando-se os resultados do reator em bancada com o piloto nas mesmas condições de densidade de corrente, concluiu-se que o sistema em bancada apresentou maiores eficiências eletroquímica e de imagem.

A análise de microscopia óptica para os experimentos em bancada e piloto mostraram que há um aumento gradativo de partículas com diâmetros menores na medida que o tratamento eletroquímico avança com o tempo, devido à diminuição de tamanho de partículas de diâmetros maiores que ao reagirem eletroquimicamente passam a ser classificadas em classes de menores diâmetros.

Consumo de energia

O consumo de energia mensurado nos experimento em bancada foi de 46,6 kJ/g de polpa seca considerando-se 3 horas de tratamento eletroquímico e aplicando-se 320 A/m² de densidade de corrente, ou 15,5 kJ/g de polpa seca para o tratamento por 1 hora nas mesmas condições. O sistema em escala piloto consumiu 73,71 kJ/g de polpa seca para o experimento com maior remoção de alumínio (250 A/m² e 420 min). Estes valores podem ser considerados elevados, no entanto, elevando-se a concentração de sulfato de sódio para 5% e diminuindo-se a distância entre os eletrodos para 1 cm é possível reduzir consideravelmente o consumo de energia devido à diminuição da queda de potencial entre os eletrodos. Simulando-se uma planta industrial que recicle 50 ton/dia de embalagens longa vida e conseqüentemente precise tratar 37,5 ton/dia de polpa celulósica estimamos que a potência requerida para o tratamento eletroquímico para toda a celulose produzida é de 654,5 kW (Tabela 4.11) considerando as mesmas condições do experimento piloto conduzido a 250 A/m² por 420 minutos.

Com base nas simulações de consumo de energia, pôde-se verificar que a cinética do sistema piloto foi favorecida pela maior turbulência devido ao sistema de recirculação contínuo e também da menor distância entre os eletrodos o que resultou em menor consumo de energia se comparado às mesmas condições de simulação do sistema em bancada.

6.0 SUGESTÕES

Para estudos futuros, sugerimos uma abordagem mais detalhada no que se refere ao consumo de energia do sistema. A aplicação das condições de densidade de corrente, tempo de tratamento, distância entre os eletrodos e condutividade do meio simuladas e apresentadas nas Tabelas 4.10 e 4.11 podem ser exploradas experimentalmente.

O estudo da cinética no reator piloto não foi possível ser avaliado neste trabalho, porém é desejável conhecer a influência das diversas variáveis do sistema como temperatura, consistência, condutividade, distâncias de eletrodos, etc. na constante de reação do sistema.

Sabe-se que a turbulência do sistema afeta diretamente a taxa de transferência de massa, desta forma, conhecer o fenômeno em regime turbulento e comparar as taxas de reação no regime laminar permitirão um maior entendimento da técnica.

A consistência é uma variável importante que não foi explorada neste trabalho. É conveniente avaliar o efeito da concentração da polpa celulósica no processo de eletrodissolução, uma vez que aumentando-se esta variável, haverá aumento da concentração inicial de alumínio que afetará a cinética do processo. Uma possibilidade seria estudar a aplicação do campo elétrico após a formação de uma manta celulósica antes ou após o refino, ou ainda após a formação da folha de papel.

A aplicação da metodologia de medição de partículas de alumínio se mostrou bastante efetiva para o que se propôs a medir neste trabalho e deve ser mais explorada para outras aplicações na área de celulose e papel, podendo ser aplicada para contagem de impurezas na celulose que pode conter resíduos de resina ou dos papéis reciclados, onde é possível avaliar quantidade e tamanho de contaminantes.

A aplicação de corrente elétrica em refinadores industriais pode trazer benefícios em termos de propriedades mecânicas e consumo de energia. Sugerimos que este tema possa ser abordado em pesquisas futuras.

Durante o processo de tratamento da polpa celulósica por eletrodissolução há formação de hidrogênio e oxigênio que podem ser coletados e separados. É desejável conhecer se é tecnicamente e economicamente viável utilizar estes gases gerados e se sua utilização contribuem para a viabilidade econômica do processo.

É necessário estudar formas de recircular o eletrólito de forma a garantir que as altas condutividades farão parte apenas do sistema de tratamento eletroquímico e não de toda a planta de fabricação de papel. Uma forma de se fazer isso industrialmente é engrossar a polpa celulósica com aplicação de vácuo e diluí-la novamente no eletrólito até a consistência

ótima de trabalho. Uma vez tratada, a polpa celulósica passaria pelo mesmo processo para extração do eletrólito condutivo sendo novamente diluída em água.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE- Associação brasileira de embalagens. www.abre.org.br .Acesso em 04/07/2008.

BEKTAS, N *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by electro-coagulation. **Journal of Harzardous Materials**, v.106B, p. 101-105, 2004.

BENSADOK, K. *et al.* Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p.423-430, 2008.

BISANG, J.M. Modelling the startup of a continuous parallel plate electrochemical reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p.379-384, 1997.

BRETT, O.A.M.; BRETT, C.M.A. **Eletroquímica**, 1.ed. Oxford: Oxford University Press, 1993.

BUGAJER, S *et al.*. In: D'ALMEIDA, M; L.O. **Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT/SENAI , 1988, 964 p.

CEMPRE INFORMA n. 58, 2001. São Paulo: Cempre. Disponível em www.cempre.org.br. Acesso em 04/07/2008.

CEMPRE INFORMA n. 96, 2007. São Paulo: Cempre. Disponível em www.cempre.org.br. Acesso em 04/07/2008.

CERQUEIRA, M.H. Placas y Tejas producidas a partir del reciclado del Polietileno y Alumínio presentes en los embalajes Tetra Pak. **Tecnología y Construcción**. v. 18-3, p.47-51, Caracas, 2002.

CERQUEIRA, M.H. **Processamento do compósito LDPE/Al proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas e desenvolvimento de suas modificações com fibras de madeira**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de materiais)- DEMA- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

CHEN, G. Electrochemistry technology in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v.38, p. 11-41, 2004.

CRESPILHO, F.N.; SANTANA,C.G.; REZENDE, M.O.O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando Eletroflotação. **Química Nova**, v.27, n. 03, 2004. p.387-392.

CRESPILHO,F.N.; REZENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**.1.ed. São Carlos: Rima, 2004. 85 p.

D'ALMEIDA, M. L. O.;VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000, 370 p.

DOHERTY, T. *et al.* An improved Model of Potential and Current Distribution within a Flow-Through Porous Electrode, **Electrochimica Acta**, v.41, n.04, p. 519-526, 1996.

EHIRIM, E.O. **Modelagem e Simulação de Reatores eletroquímicos para eletroseparação de metais em eletrodos de leito particulado**. 2000. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro de Ciências Exatas e Tecnologia- Universidade Federal de São Carlos, S.Carlos, 2000.

FELDMANN, F. “Consumismo” In: TRIGUEIRO, A. **Meio Ambiente no século 21**. Rio de Janeiro: Sextante, 2003. p. 142-157.

FOCKEDEY,E. & LIERDE, A.V. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. **Water Research**, v. 36, p. 4169-4175, 2002.

GAO,P *et al.*. Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. **Separation and Purification Technology**, v. 43, p.117-123, 2005.

GAO,P. *et al.* Removal of Chromium (VI) from wastewater combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. **Separation & Purification Technology**, v.43, p.117-123, 2005.

GELLINGS, P.J.; BOUWMEESTER, H.J.M. **The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry**. 1.ed. New York: CRC Press, 1996. 630 p.

GILEADI, E.; URBACH,M. **Encyclopedia of Electrochemistry- Thermodynamics and Electrified Interfaces- Vol. 1**, 1. ed. Weinheim:VCH, 2002. 610 p.

GRATTON, M.F.; HAMEL, J. High finish-high stiffness paperboard. **Tappi Journal**, v.78 n.1, p. 167-175, 1995.

GUBULIN, J.C. Eletroseparação de metais pesados em eletrodos tridimensionais: Equações de Transporte.In: XXIII ENEMP, 2, 1995. **Anais**. p. 871-881.

HOLT, P.K. *et al.* A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects**. v.211, p. 233-248, 2002.

JIANG, J-Q. *et al.* Laboratory study of electro-coagulation-flotation for Water treatment. **Water Research**. , v.36, p.4064-4078, 2002.

JIANTUAN, G. *et al.* New Bipolar electrocoagulation –electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 36, p. 33-39, 2004.

KHEMIS,M. *et al.* Treatment of Industrial liquid water by electrocoagulation:Experimental investigations and overall interpretation model. **Chemical Engineering Science**, 61; p.3602-3609, 2006.

KREYSA, G.; HEITZ,E. **Principles of Electrochemical Engineering: Extended Course of a DECHEMA experimental course**, 1.ed. Weinheim;New York: VCH, 1986. 294 p.

LIMA, A.F. *et al.*. In: D'ALMEIDA, M.;L.O. **Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo:IPT/SENAI , 1988, 964 p.

MASLIYAH, J.H. **Electrokinetic Transport Phenomena**. 1.ed. Edmonton:AOSTRA, 1994. 363 p.

MERENDINO, E; NEVES, F.L. “Comparação das propriedades mecânicas do papel obtido a partir da reciclagem de embalagens longa vida pós-consumo e de aparas de papelão ondulado”. In: In: 40º Congresso Internacional de Celulose e Papel,2007, São Paulo. **Anais**. São Paulo, 2008. Mídia CD.

MERENDINO, E. ; NEVES, F.L. “ Compact recycling plant for milk and beverage packages”. In: IV Global Conference on Sustainable Product Development and Life Cycle Engineering, 2006, SãoCarlos. **Anais**. São Carlos: USP., 2006. Mídia CD.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU,G.B.; PRABHAKAR,S. Removal of sulfate and sulfite ions by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109 B, p.37-44, 2004.

NEVES, F.L. **Efeito da interação entre fibras virgens e recicladas nas características físicas de cartões multifolhados**. 2000. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras)- ESALQ- Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba, 2000.

NEVES, F.L. Novos Desenvolvimentos para Reciclagem de embalagens longa vida. In: 37º Congresso Anual de Celulose e Papel, 2004,S.Paulo. **Anais**. São Paulo,2004. Mídia CD.

NEVES, F.L. Reciclagem de Embalagens Cartonadas Tetra Pak. **O Papel**, v.60, n.2, p.38-45, 1999.

NEVES, F.L.; ZUBEN, F.J. Recycling of Aluminum and Polyethylene from Tetra Pak Carton Packages as Plastic Composite. In: GPEC- Global Pastics Environmental Council – Feb, 2003, Detroit- USA. **Proceeding Book**,_2003. p.371-378.

NEVES, F.L.; ZUBEN . Compact Recycling Plant for Milk and Beverages Packages. In: Global Conference on Sustainable Product Development and Life Cycle Engineering.2006, São Carlos. **Proceeding** , São Carlos:USP, Mídia CD.

NEVES,F.L.; COURY,J.R. Metodologia para análise de distribuição de tamanhos de partículas de contaminantes em papéis reciclados. In: 41º Congresso Internacional de Celulose e Papel,2008, São Paulo. **Anais**. São Paulo, 2008. Mídia CD.

NEVES, J.M.; BLANCO,A.P. Recuperação de fibras secundárias de materiais com resistência a úmido : cartões para embalagens de leite .**O Papel** , v.57, p Janeiro,1996.

PATI, R.K.;VRAT,P. ; KUMAR,P. Economic analysis of paper recycling vis-a-vis wood as raw material. **International Journal of production economics**, v.103, p.489-508, 2006.

PESQUISA CICLOSOFT - Compromisso Empresarial para Reciclagem, 2008. Disponível em www.cempre.org.br . Acesso em 04/07/2008.

POURBAIX, M.. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. National Association of Corrosion Engineers, USA, p.644,1974.

RATNIEKS,E. *et al*. Propriedades papeleiras de misturas de polpas- Fibras de eucalipto, aparas destintadas e fibras longas. **O Papel**, v.9, p.48-53,1995.

RENNER,K. Deinkability of printing inks. In: **Recycled fiber and deinking- Papermaking Science and Technology**, GÖTTSCHING,L.; PAKARINEN, H., 1.ed. Finland:Tappi Press, 2000, 649 p.

ROA-MORALES G. *et al*. Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 124-129, 2007.

RUOTOLO, L.A.M. **Estudo cinético e hidrodinâmico da eletrodeposição de íons cobre em eletrodos tridimensionais de leito fixo**. 1998. 128 f. Dissertação, UFSCar, São Carlos, 1998.

RUOTOLO, L.A.M. **Redução de cromo hexavalente utilizando-se filmes de polímeros condutores como materiais eletródicos.** 2003. 190 f. Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, 2003.

SEIDEL, J.M. **Análise de viabilidade técnica, econômica e ambiental das várias formas de reciclagem de embalagens cartonadas revestidas com plástico e alumínio.** 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado Profissional)- IPT- Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2004.

SILVA, A.P. **Eletroseparação de ions cobre em eletrodo de leito fluidizado em escala piloto.**2000. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro de Ciências Exatas e Tecnologia- Universidade Federal de São Carlos, S. Carlos, 2000.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists.** 3.ed. Vancouver – Canada: Angus Wilde Publications Inc., 2002. 425 p.

ZAÑARTU, U. *et al.* Electro-oxidation of chlorophenols at a gold electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2545-2551, 2001.

ZEYER, C. *et al.* (a) The distribution of impurities in pulp and paper: the effects of random distribution of impurities on image analysis. **Tappi Journal**, v. 78, n. 02, p.168-175, 1995.

ZEYER, C. *et al.* (b) The effect of sample size on the confidence interval for image analysis of impurities in pulp and paper. **Tappi Journal**, v.78, n.02, p.176-179, 1995.

ZUBEN, F. The Thermal Plasma Technology Separates Aluminum from Plastics in Packages. In: INCEED- International Conference on Energy, Environmental and Disasters, 2005, Charlotte- USA, **Proceeding Books.** Charlotte, 2005.

ANEXO A

ANEXO A

Para determinação dos parâmetros iniciais dos experimentos foram determinadas as curvas e correlações entre a condutividade e concentração de sulfato de sódio para baixas concentrações (Figura A1.1), altas concentrações (A1.2) e relação entre condutividade e temperatura de uma solução de sulfato de sódio (A1.3).

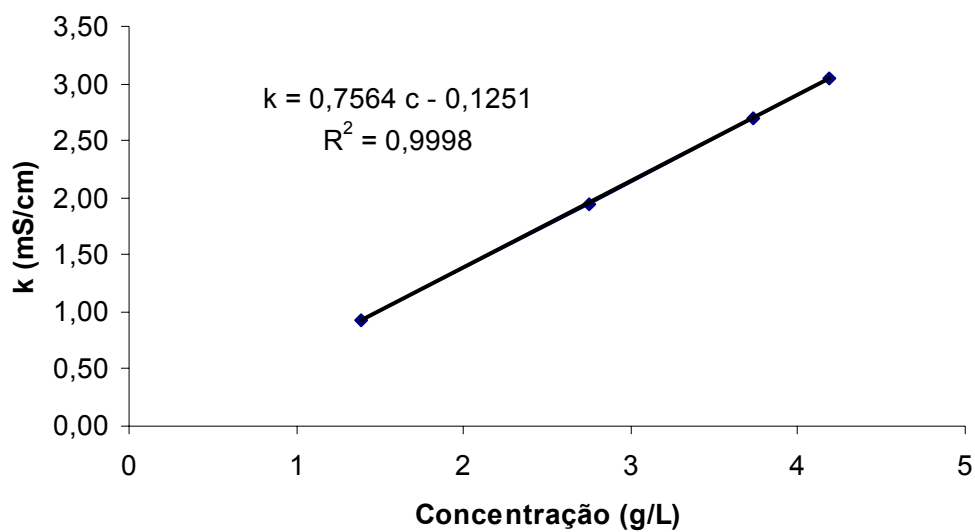


Figura A1 Curva da condutividade de uma solução a 25 °C em mS/cm em função da concentração de Na_2SO_4 para soluções diluídas.

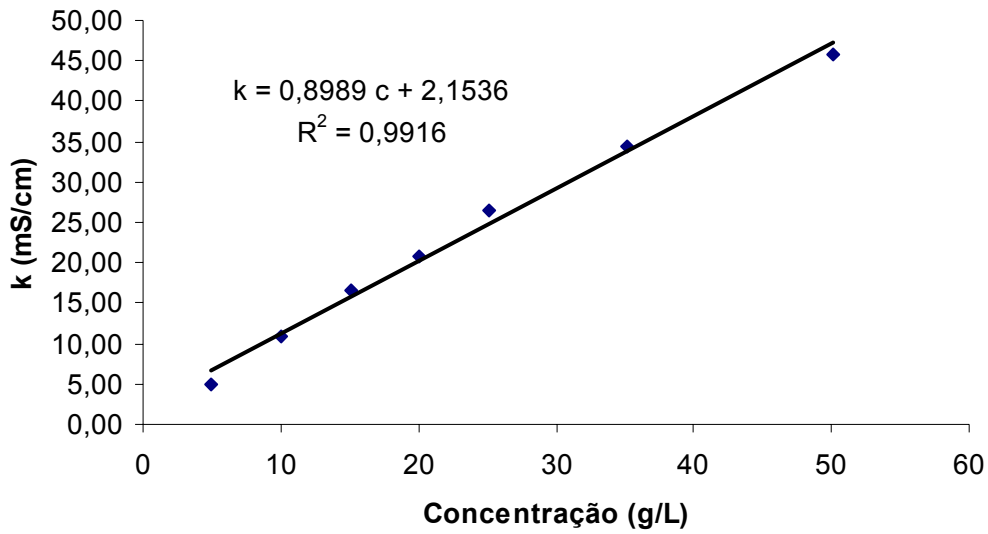


Figura A2 Curva da condutividade de uma solução a 25 °C em mS/cm em função da concentração de Na_2SO_4 para soluções concentradas.

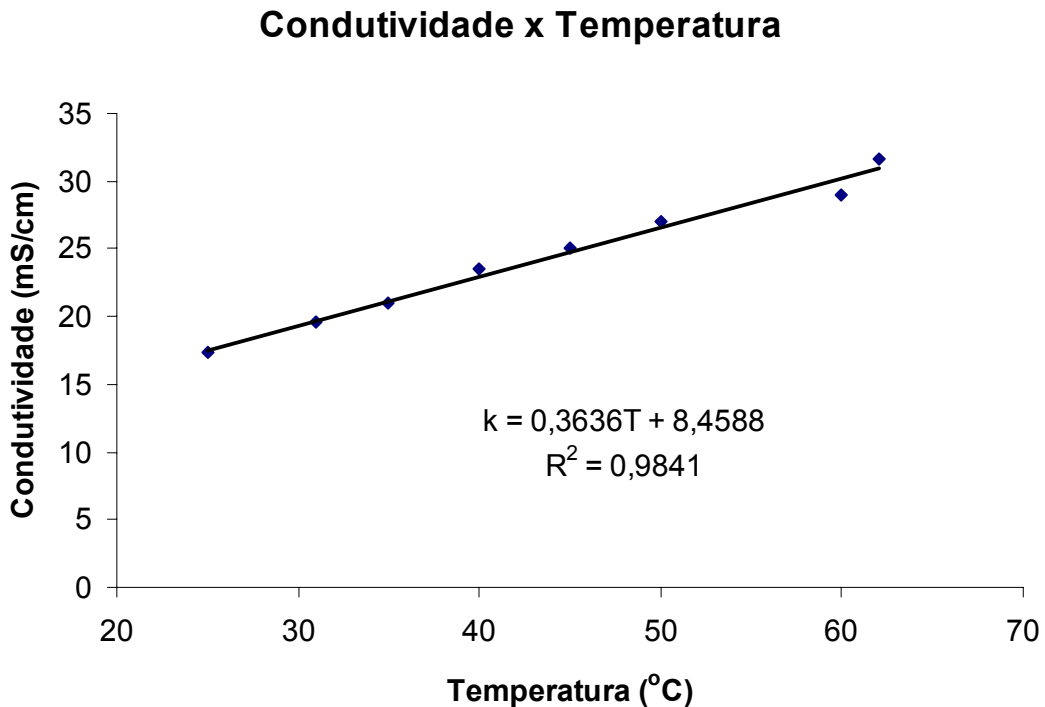


Figura A3 Curva da condutividade em função da temperatura de uma solução 1,5% Na_2SO_4 em massa.