

1231

GUÍA INDUSTRIAL - CELULOSE KRAFT

DIVISÃO DE PADRÕES DE EMISSÃO DE ÁGUAS E SOLO
DIVISÃO DE PADRÕES DE EMISSÃO ATMOSFÉRICAS

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO H. MOTA JUNIOR, 545 CEP 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

CLASS 1
AU
8300
C3389 (RCET)
18719

8300
C3389 (RCET)
018719

INDICE DE ASSUNTOS

1º RELATÓRIO

Quadro da Indústria de Celulose no Brasil e Exterior - As
pectos Economicos.

2º RELATÓRIO

Processamento Industrial nas Indústrias de Celulose Kraft

3º RELATÓRIO

Caracterização Qualitativa e Quantitativa dos Resíduos Lí
quidos.

4º RELATÓRIO

Medidas Internas de Controle de Poluição.

5º RELATÓRIO

Poluentes Atmosféricos.

6º RELATÓRIO

Tratamento dos Despejos Líquidos.

ANEXO

Relatório das Atividades Desenvolvidas na Champion Papel
e Celulose S.A.

4

PREPARAÇÃO DE GUIAS INDUSTRIAIS

1º RELATÓRIO PARCIAL

QUADRO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE NO BRASIL E EXTERIOR

ASPECTOS ECONÔMICOS

5

1. ASPECTOS GERAIS

2. PRODUÇÃO

3. CONSUMO E COMERCIALIZAÇÃO

4. PERSPECTIVAS

6

ROTEIRO - PAPEL E CELULOSE KRAFT

- APRESENTAÇÃO
- ASPECTOS ECONÔMICOS
- PROCESSAMENTO INDUSTRIAL
- POLUENTES EMITIDOS
- CONTROLE DAS EMISSÕES

QUADRO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE NO BRASIL E EXTERIOR

ASPECTOS ECONÔMICOS

CELECO - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

1. ASPECTOS GERAIS

A celulose é matéria prima básica na produção de papel e de produtos celulósicos e derivados, tais como : nitrato de celulose, acetato de celulose, carboximetil celulose, rayon viscoso e outros.

Devido às suas excelentes propriedades físicas e de seus derivados, esta matéria prima tem larga aplicação em outros setores industriais. Dentre os vários produtos obtidos a partir de celulose, pode-se citar os filmes fotográficos, sedas artificiais, explosivos, celofanes e alguns produtos da indústria alimentícia que se utilizam de seus derivados, por exemplo : os embutidos das indústrias de carne em conserva, os sorvetes que têm a viscosidade aumentada com a utilização de metil celulose e sódio carboximetil, também utilizados em indústrias farmacêuticas e de tintas.

Produto manufaturado fibroso, a celulose é obtida principalmente da madeira, podendo também ser utilizados algodão, linha, palhas, bagaço de cana e similares.

As madeiras utilizadas para a fabricação da celulose são classificadas em dois grupos.:

Pinos-Araucárias, que são madeiras moles, de onde se extrai uma celulose de fibras longas, e que devido a sua maior resistência mecânica são muito utilizadas em papéis de embalagem.

Eucaliptos, madeiras duras, que produzem a celulose de fibras curtas, sendo mais utilizadas em papéis de impressão e de escrita.

8.

ver, os quais exigem mais capacidade e quase não necessitam re
sistência mecânica.

A ausência de florestas naturais que forneçam a matéria prima aos complexos industriais é um dos fatores que fazem com que a implantação deste tipo de indústria necessite grandes investi
mentos. A aquisição de grandes áreas contíguas, destinadas ao plantio de florestas homogêneas, se faz necessária, além de outros custos posteriores até a entrada em produção das áreas plantadas, tais como : preparação de canteiros de mudas, compra de sementes, plantio, desbaste, corte e transporte.

O período de corte varia entre as diversas árvores, o Pinheiro pode ser utilizado, em média, após 11 anos do plantio, enquanto que o eucalipto leva em média 6 anos, tornando o ciclo de retorno de investimento, neste setor, bastante lento.

2. PRODUÇÃO

Apesar de ter apresentado, durante o período 1962/75, um ritmo elevado de crescimento, os níveis de produção continuam insufi
cientes para suprir a demanda do setor.

A falta de celulose para suprir as necessidades do mercado in
terno, sempre trouxeram problemas ao setor. Quando, inicialmente, quase toda a produção de papel dependia de importações, sen
tiam-se as dificuldades devido às flutuações cambiais, proble
mas tarifários e de fretes. Posteriormente, com algumas indús
trias produzindo no Brasil, estes problemas diminuíram, porém, com o crescimento do consumo interno estas indústrias, que su
priam as demais com o excedente de sua produção, tornaram-se insuficientes.

Em 1975, o Brasil produziu 1.189.608 t, enquanto em 1962 a pro

dução era de 278.147 t, registrou-se, então, neste período, um acréscimo médio de 12% a/ano.

Como se pode observar no Quadro I.

QUADRO I - Evolução da Produção Celulose (T/ano)

Ano	Fibra Longa			Fibra Curta			Total
	Branqueada	Não Brang.	Total	Branqueada	Não Brang.	TOTAL	
1962	32.630	83.508	116.188	98.629	63.330	161.959	278.147
1963	28.885	107.506	136.391	120.787	62.321	183.108	319.499
1964	27.375	121.331	148.706	132.829	62.254	195.083	343.789
1965	32.519	133.692	166.211	146.721	57.141	203.862	370.073
1966	31.780	181.872	213.652	181.729	56.244	237.973	451.625
1967	27.473	169.051	196.524	200.785	77.914	278.699	475.223
1968	23.947	185.942	209.889	240.850	66.387	307.237	517.126
1969	24.237	202.671	226.958	259.852	80.501	340.353	567.311
1970	44.635	233.521	278.156	291.216	94.691	385.907	664.063
1971	52.593	239.549	292.142	325.416	103.942	429.358	721.500
1972	48.946	259.690	308.636	346.772	242.932	589.704	898.340
1973	48.235	281.593	329.828	383.554	258.305	641.859	971.687
1974	56.259	322.910	379.169	442.941	307.416	750.357	1.129.526
1975	70.344	288.424	358.768	475.447	355.393	830.840	1.189.603

Fonte: APEPC

Com o total produzido em 1975, o Brasil situou-se em 11º lugar na produção mundial de celulose, com uma participação de 1,3% do total mundial, segundo estimativas divulgadas pela FAO, sendo os Estados Unidos os maiores produtores com uma participação de 35,4% da produção total.

O Quadro II, a seguir, mostra a produção estimativa de celulose e pasta mecânica, notando-se um declínio de 13 milhões de T (11,5%) na produção de 1975 em relação a 1974. Observou-se uma queda na produção de quase todos os países, com exceção feita à Rússia e China que mantiveram as suas produções e o Brasil, que registrou um crescimento, embora a nível inferior ao dos anos anteriores.

Quadro II - Produção Mundial Estimada de Celulose
e Pasta Mecânica

Produção em 1.000 T			
Países	1974	1975	Variação (%)
Estados Unidos	39.072	35.575	(9,0)
Canadá	18.864	15.135	(19,8)
Japão	9.575	8.350	(12,8)
Rússia	8.180	8.180	-
Suécia	9.478	8.111	(14,4)
Finlândia	6.379	4.978	(22,0)
China	2.000	2.000	-
França	1.878	1.687	(10,2)
Noruega	2.080	1.640	(21,2)
Alemanha	1.653	1.393	(15,7)
Brasil	1.294	1.353	(4,6)
Soma	100.453	88.402	(12,0)
Demais	12.324	11.956	(3,0)
Total	112.777	100.358	(11,0)

Dentre os estados produtores de celulose, destaca-se São Paulo, com 620 mil T produzidas, as quais representam 52,14% da produção total, em 1975, evidenciando a concentração dos meios produtivos, originada pelo sistema industrial evoluído e grande centro consumidor existentes.

O gráfico a seguir, dá uma idéia da produção de São Paulo em relação aos demais estados.

Participação dos Estados na Produção de Celulose
em 1.000 T

11

Quanto à distribuição da capacidade instalada, a predominância, em 1975, foi das indústrias menores, dimensionadas entre 1 e 50 t/dia, as quais superaram os 50%, de acordo com o quadro .

Quadro - Capacidade Instalada, 1975

t/dia	Número de Empresas	Participação (%)
1 a 10	15	32
11 a 50	11	23
51 a 150	12	26
151 a 300	4	8
+ 301	5	11

Fonte APFPC

Uma evidência da concentração da produção, é que embora, houvessem 47 empresas no setor, apresentando predominância das menores, a maior parcela da produção é devido a 9 empresas, com 942 mil T, representando 79,17% do volume produzido.

Espera-se a curto prazo uma maior concentração, devido aos projetos com capacidade de padrão internacional a serem instalados e reestruturação nas capacidades de empresas de porte médio.

3. CONSUMO E COMERCIALIZAÇÃO

Basicamente, a produção de celulose segundo dados estatísticos recentes, foi voltada para o mercado interno, sendo suficiente para cobrir uma boa parcela das necessidades internas, principalmente, da indústria de papel.

Isto pode ser visto, através do quadro III onde por comparação entre exportação e importação, nota-se que os seus volumes tem sido relativamente compensatórios, e que a participação brasi

leira no mercado externo tem sido, de certo modo, modesta; em 1975, o volume exportado representou apenas 12,7% do total produzido.

Quadro III - Consumo Aparente - Celulose

Anos	Produção 1.000 T	Importação 1.000 T	Exportação 1.000 T	Consumo Aparente		População milhões
				Global 1.000T	Per Capita (Kg)	
1971	722	69	23	768	8,1	95,4
1972	898	166	134	930	9,3	99,6
1973	972	122	189	905	8,8	102,5
1974	1.130	174	133	1.171	11,1	105,5
1975	1.190	80	152	1.118	10,3	108,5

Considerando o período de 1971/75, como um todo, nota-se um crescimento no consumo aparente global, em torno de 45%, não obstante, fossem registrados declínios no consumo em 1973, de (- 2,6%) e em 1975 de (- 4,5%).

Um fato a se ressaltar, quanto às exportações, são as dificuldades de busca e consolidação de mercados para a celulose brasileira, devido ao relativo desconhecimento no mercado externo da celulose à base de eucalipto, de fibras curtas, mercado este, habituado à celulose de fibras longas.

Reflexo da insuficiência de produção, a maior parte das importações realizadas, foi constituída de celulose de fibras longas.

Os quadros a seguir, mostram os volumes importados e exportados, discriminados por produto.

Quadro IV - Pastas Químicas e Semi Químicas - Importações Autorizadas (em T)

Discriminação	1971	1972	1973	1974	1975
Pastas Químicas					
Branqueadas	61.999	129.615	75.161	123.880	74.536
Não Branqueadas	6.479	35.836	45.756	49.931	4.803
Pastas Semi Químicas	-	2.100	200	200	-
Pastas para dissolução	23.470	12.069	25.294	23.625	21.001
Outras	228	145	179	3.801	447
TOTAL	92.178	179.666	147.191	198.017	100.787

Fonte : Banco do Brasil - Nucex

Quadro V - Pastas Químicas e Semi Químicas - Exportações Efetivas (em T)

Discriminação	1971	1972	1973	1974	1975
Pastas Químicas					
Branqueadas	5.709	5.874	13.956	3.672	6.189
Não Branqueadas	16.739	128.373	175.113	129.633	145.179
Pastas Semi Químicas	-	-	-	-	200
Pastas para Dissolução	667	-	-	-	-
Outras	-	-	100	-	-
TOTAL	23.116	134.248	189.169	133.305	152.198

Fonte : Banco do Brasil - Nucex

4. PERSPECTIVAS

Considerando as necessidades de consumo interno e de ampliação das exportações, bem como, dos recursos disponíveis - existência de áreas de terras a ocupar, clima adequado ao crescimento de várias espécies de madeira e mão de obra abundante, o Governo Federal, vem criando estímulos ao desenvolvimento do setor de Papel e Celulose, objetivando a auto suficiência e abertura de fluxo de exportações.

Através do Programa Nacional de Celulose, incluso no mecanismo de Coordenação e Acompanhamento dos Programas Especiais do II Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) espera-se que até 1980, o Brasil tenha garantido o suprimento interno de celulose e gere excedentes exportáveis.

Este programa prevê a produção física, até 1980 de :

	Produção (1000 t)
Papeis	3.680
para imprensa periódica	550
para escrever e imprimir	950
para embalagens	1.300
industriais e outros	880
Celulose	4.200
para o mercado interno	2.200
para o mercado externo	2.000
Pasta mecânica	650

A longo prazo, segundo previsões da FAO, haverá uma demanda não satisfeita para a celulose, gerada pelo crescimento mundial de celulose, sem que haja condições de produção da parcela adicional pelos atuais países fornecedores.

Visando uma participação mais ativa do Brasil, a longo prazo no cenário mundial, foi incorporado ao PNPC, o Programa Especial de Exportação, tendo por objetivo aumentar o excedente exportável de celulose.

A meta do programa especial de exportação é alcançar um excedente exportável de 20 milhões de toneladas, em quantidades crescentes a partir de 1983.

O quadro VI, apresenta o crescimento previsto para o consumo de papel e celulose nos mercados mais significativos, até o ano 2.000.

15

Quadro VI - Projeção do Consumo Mundial de Papel e Celulose 1973/2000
(em milhões T)

Papel	Crescimento médio	1973	1980	1985	1990	1995	2000
América do Norte	3%	65,5	81	93	108	126	145
Europa	4%	51,2	67	82	100	121	148
Japão	4%	15,7	21	25	31	37	45
América Latina	7%	6,7	11	15	21	30	42
Outros	5%	15,5	22	28	36	45	58
Total	-	154,6	202	243	296	359	438
Celulose	-	120,1	157	187	225	269	324

Fonte : PNPC

Para assegurar o cumprimento das metas propostas de auto suficiência e exportação de celulose em larga escala, algumas medidas foram tomadas tais como : concessão de incentivos fiscais aos projetos específicos do setor, estímulos à implantação de unidades produtoras de celulose, que se utilizem de outras matérias primas, como o sisal, bambú, bagaço de cana e outros, estabilização do percentual do incentivo fiscal ao reflorestamento. Além dos programas normais de florestamento, foi recomendado pelo PNPC, a criação dos Distritos Florestais, os quais fornecerão a matéria prima que garantirá o programa de exportação a longo prazo.

Tais distritos teriam área aproximada de 140.000 hectares, visando a implantação de 2 unidades produtoras de celulose com capacidade de 1.000 t/dia, as quais teriam minimizados os seus custos de exploração e transporte.

O quadro VII a seguir permite visualizar as metas de produção de celulose, baseadas nos distritos florestais.

Quadro VII - Programa, de Exportação de Celulose - Dis-
tritos Florestais

Anos	Plantio (1.000 t)	Corte (1.000 t)	Produção de Celulose (1.000 T)	Investimento (milhões de dolares)	Receita de Ex- portação (mi- lhões de dola- res)
1975	10	-	-	20	-
1976	10	-	-	27	-
1977	40	-	-	43	-
1978	80	-	-	80	-
1979	120	-	-	110	-
1980	160	-	-	340	-
1981	180	-	-	545	-
1982	200	-	-	855	-
1983	200	20	700	1.060	210
1984	200	40	1.400	1.160	420
1985	200	80	2.800	970	840
1986	200	120	4.200	780	1.260
1987	200	160	5.600	680	1.680
1988	200	180	6.300	680	1.890
1989	200	200	7.000	880	2.100
1990	200	220	7.700	1.080	2.310
1991	200	240	8.400	1.180	2.520
1992	200	280	9.800	975	2.940
1993	200	320	11.200	775	3.360
1994	200	360	12.600	670	3.780
1995	200	380	13.300	670	3.990
1996	190	400	14.000	860	4.200
1997	190	420	14.700	1.060	4.410
1998	160	440	15.400	760	4.620
1999	140	480	16.800	360	5.040
2000	120	520	18.200	160	5.460
Soma	4.200	-	170.100	16.780	51.030

Fonte : PNPC

Caso as metas acima previstas sejam atingidas, a participação bra-
sileira no mercado internacional, seria a seguinte :

Por 1995, 3,2 bilhões, ou seja 10,3% do total destinado ao

Quadro VIII - Participação Brasileira no Mercado Mundial de
Celulose e pasta Mecânica - 1973/2000

	1973	1980	1985	1990	1995	2000
A) Produção Mundial de Celulose 10^6 t	120	157	187	225	269	324
B) Exportação proposta 10^6 T	-	2	5	10	15	20
Percentual B/A	-	1,3%	2,7%	4,4%	5,6%	6,2%
C) Produção para consumo interno 10^6 T	1,0	2,8	4,6	6,4	9,0	12,5
D) Total produção brasileira 10^6 T	1,2	4,8	9,6	16,4	24,0	32,5
Percentual D/A	1,0%	3,1%	5,1%	7,3%	8,9%	10,0%

Fonte : PNPC

Um fator a ser ressaltado, é de que as indústrias de celulose e papel exigirem investimentos em nível elevado para a sua implantação, e para assegurar a expansão setorial, através de novos projetos ou de ampliação das indústrias existentes, o BNDE tem canalizado recursos imprescindíveis aos programas propostos.

Seguindo as diretrizes gerais da política econômica do Governo o BNDE, definiu suas linhas operacionais, dando prioridade para os programas e projetos com impacto positivo direto no balanço de pagamentos, via geração de excedentes exportáveis, através do apoio financeiro do seu Plano de Ação 1976-79.

Durante o ano de 1975, o BNDE forneceu recursos ao setor de celulose e papel, num montante de Cr\$ 1,1 bilhões, representando 8,1% do Programa de Insumos Básicos, em 1976 os recursos ultrapassaram as previsões do Plano de Ação, sendo destinados ao setor Cr\$ 3,1 bilhões, ou seja 13,3% do total destinado aos Insumos Básicos, segundo dados divulgados recentemente.

Em função dos estímulos citados, surgem diversos empreendimentos no setor, dentre os projetos existentes destacam-se - Braskraft S.A. Florestal e Industrial com capacidade nominal de

600 t/dia, prevista para 1980, com produção de celulose de fi
bras longas - Aracruz Celulose S.A. com capacidade nominal a
ser instalada de 1.200 t/dia em 1973 - Celulose Nipo-Brasileira
S.A. CENIBRA com capacidade nominal de 750 t/dia em 1977 e 750
t/dia em 1984, totalizando 1.500 t/dia - Jaci Florestal e Agro
pecuária 750 t/dia em 1979 e 750 t/dia em 1985, totalizando -
1.500 t/dia.

Faz ao interesse pelo desenvolvimento do setor, tanto pelo Go
verno, através de seus programas visando a auto suficiência e
aumento de exportações, quanto pelos investidores, através dos
novos projetos e ampliações dos existentes, é prevista uma ex
pansão na produção a curto prazo, atingindo o pleno abasteci
mento do mercado interno e uma maior participação brasileira no
mercado mundial a médio e longo prazo.

Contudo, para que as previsões sejam viáveis, além de todo o es
forço dispendido, são necessárias medidas que assegurem a colo
cação do excedente da produção brasileira, através da conquista
de um mercado permanente para a celulose à base de fibras cur
tas.

PREPARAÇÃO DE GUIAS INDUSTRIAIS

2º RELATÓRIO PARCIAL:

Processamento Industrial nas indústrias
de celulose Kraft.

ra reuso na diluição da polpa que está entrando no filtro para lavagem. O extravasamento das caixas de nível pode constituir-se num resíduo líquido (existindo entretanto possibilidade de reuso).

Estágio de Extração Alcalina

A função primordial desta etapa é a eliminação de "cloro-ligninas" que são em sua maior parte solúveis em soluções alcalinas quentes. Se não fossem separadas estas substâncias alcançariam os estágios de branqueamento propriamente ditos e consumiriam maior quantidade de agentes oxidantes de branqueamento.

A polpa que deixa a lavagem do estágio precedente (cloração, ou branqueamento com oxidantes) deve entrar na torre de extração alcalina com uma consistência entre 10% a 20%. O reativo utilizado é o hidróxido de sódio, exclusivamente para manter a alcalinidade, em quantidades variando de 0,7% a 2,5% em relação ao peso da ^{massa} polpa (o hidróxido de cálcio é considerado inconveniente pois precipita "cloro-ligninas" fortemente ^{coloridas} ~~coloridas~~). As torres de retenção para este processo são geralmente de fluxo descendente (mas podem ser utilizadas as de fluxo ascendente com difusores), alimentadas por gravidade ou bombeamento. Dentro das torres a suspensão flui a uma temperatura entre 60° C e 80° C, com um tempo de detenção entre 1h e 2h. O pH inicial entre 11,8 - 12,2 não se altera durante o processo.

Como se dá no fim de todo estágio a massa é diluída e em seguida lavada em filtros a vácuo, *resultando um resíduo líquido, reusável em parte.*

Estágio de Branqueamento com Hipoclorito

Os hipocloritos de cálcio ou sódio são utilizados para bran

Estágio de Cloração

A cloração, normalmente o primeiro estágio da maior parte das sequências, é uma continuação do processo de purificação iniciado na digestão da madeira uma vez que ele visa remover lignina residual. O cloro reage rapidamente com os componentes não-carbohidratados das polpas para formar um material - muito colorido, parcialmente solúvel em água, ~~usualmente~~ ^{usualmente} chamado "cloro-lignina".

Alguns aspectos da tecnologia envolvida no processo são :

- a ~~polpa celulósica~~ ^{massa} armazenada nos depósitos de alta consistência é diluída até baixas consistências em torno de 3% a 4% que evita um alto calor de reação e limita o acréscimo de temperatura a 3° C;
- em seguida adiciona-se cloro elementar em solução ou em fase gasosa, assegurando-se uma mistura adequada, que atualmente faz-se em misturadores externos de polpa e cloro gasoso. A mistura é injetada na base da torre de cloração, (torre de fluxo ascensional com baixa consistência);
- o pH da suspensão deverá ser inferior a 2, faixa onde se dá menor degradação da celulose. Isto se alcança usualmente pois 50% a 75% do cloro aplicado passa a ácido clorídrico, abaixando o pH da suspensão;
- a reação no estágio de cloração é rápida, mas para um melhor aproveitamento dos reagentes o tempo de detenção nas torres é da ordem de 45 a 60 min;
- após terminado o processo a ~~polpa~~ ^{massa} é diluída até consistência entre 0,8% a 1,25%, lavada, usualmente em filtros rotatórios a vácuo, para eliminar-se completamente o ácido clorídrico formado e parcialmente as cloro-ligninas. A água utilizada nos chuveiros é água limpa e o filtrado é mandado para caixas de nível pa

celulose

polpa Kraft está em franco desenvolvimento em nossos dias, sendo ^{razoável} inúmeras as combinações possíveis de operações. Já é bem conhecido que um melhor resultado em termos de cor é obtido, com menos ataque a celulose, se quantidades menores de agentes branqueadores são aplicados em estágios sucessivos com lavagens entre eles. Desta forma as variáveis de operação de um estágio (pH, consistência, concentração de reativos, temperatura, tempo, etc...) não podem ser fixadas isoladamente. Assim mesmo na descrição breve dos estágios básicos abaixo, faz-se menção a algumas faixas de variação destas variáveis.

Estágio de cloração

A polpa celulósica vinda dos tanques de armazenamento é diluída até atingir consistência de 3% a 4%. Adiciona-se a suspensão cloro gasoso ou em solução. O pH da carga deverá estar abaixo de 2 e a temperatura entre 20° C a 30° C. A reação é rápida, mas para aproveitamento total do reagente utiliza-se um tempo de retenção de 45 a 60 min.

O estágio de cloração constitui uma continuação do processo de purificação iniciado na etapa de obtenção da polpa dos cozimentos, lavagem, etc..., porque constitui principalmente para eliminação da lignina residual, tendo pouca ação propriamente branqueadora. As cloro-ligninas que se formam aqui são solúveis em água e em meio alcalino devendo assim ser separadas na lavagem e no estágio subsequente.

Portanto, para se obter um polpa mais branca estas substâncias devem ser quimicamente modificadas ou simplesmente removidas. O branqueamento de polpas Kraft é feita pela combinação destes dois efeitos, exigindo :

- deslignificação da polpa por cloração
 - tratamento caústico para remoção das cloro-ligninas solúveis em alcalis
 - branqueamento por oxidação dos grupos cromofóricos.
- Oxidantes : hipocloritos, dióxido de cloro, peróxidos, etc.

Desta forma o processo é feito usualmente em vários estágios, fazendo-se uma lavagem da massa após cada um deles. O número de estágios pode variar desde dois até dez, com diversas combinações dos passos básicos e usos de oxidantes alternativos para branqueamento. Nos três níveis de tecnologia já citados, antiga, típica e mais recente, as sequências que surgem como características são (*) :

Tecnologia	ESTAGIO				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
antiga	C	E	H	-	-
típica	C	E	(D) (H)	E	(D) (H)
mais recente	C	E	(D) (H)	(D) (H)	(D) (H)

C = cloração E = ^{ext} (D) ou (H) = extração ou lição

E = extração alcalina

(D) = dióxido de cloro

(H) = hipoclorito de sódio

} usos alternativos

Existem já em aplicação entretanto outras sequências de 6 a 7 estágios (exemplo CEHDED), e vem se iniciando o uso de oxigênio nas operações de branqueamento em sequências como OCEDED (Enstra, África do Sul) ou AODED (Husun, ^{Suecia} ~~Suecia~~) (onde A simboliza um pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído).

O processamento de branqueamento em estágios múltiplos, de

24
1% a 1,25% e a torta após lavagem atinge consistência de 10% a 15%.

No último filtro da série é utilizada para lavagem água limpa quente ou um efluente reusado adequado. O filtrado deste elemento passa aos chuveiros do filtro precedente e assim por diante. No primeiro filtro da série o filtrado é coletado e armazenado, constituindo-se no licor negro fraco que é enviado a recuperação, e ainda é utilizado na diluição do licor de cozimento do digestor e do conteúdo do tanque de descarga (permitindo assim que ele seja bombeado as operações subsequentes).

A polpa lavada é mandada ao tanque de resuspensão (onde é novamente diluída ^{até uma consistência de 5% a 6%}) sendo em seguida enviada aos depuradores centrífugos (ou peneiras finas).

A massa depurada vai então ao espessamento, para aumentar sua consistência antes de ser mandada ao armazenamento que precede seu envio a planta de branqueamento ou máquina de papel. A água drenada nesta fase (espessamento) é geralmente reusada em outros processos.

Dois tipos de espessamento são utilizados: adensamento por gravidade (em "decúpers") ou adensamento a vácuo (em filtros a vácuo). No primeiro caso (tecnologia antiga) chega-se a consistências de 3% a 6% e no segundo de 15% a 25%.

4. Branqueamento

(Ver Fig. 14.2) (Fluxograma Fig. 14.3)

Esta etapa visa fundamentalmente a eliminação ou modificação das substâncias que pelas suas características de absorção de luz na região visível, conferem cor as polpas celulósicas. São substâncias que se encontram associadas a lignina, mas representam uma porção pequena em relação a ela.

Após o cozimento, a pressão no digestor é reduzida a aproximadamente a $5,5 \text{ Kg/cm}^2$ antes de se fazer a descarga. Esta é feita, nos digestores descontínuos, abrindo-se uma válvula no fundo do tanque, passando a carga total do digestor para o tanque de descarga, por diferença de pressão. Esta liberação brusca faz com que os cavacos cozidos se desfaçam em uma polpa constituída de fibras individuais.

No tanque de descarga um separador ciclônico na parte superior separa os vapores de descarga da polpa e do licor. Estes vapores podem ser então enviados a trocadores de calor dando origem a um condensado. O tanque de descarga tem no fundo um misturador para diluir a carga de alta consistência do digestor com licor negro fraco permitindo o seu bombeamento para a fase seguinte da lavagem.

Antes de se iniciar a lavagem algumas indústrias fazem peneiramento grosseiro da polpa para separação de nós (O rejeito das peneiras retorna aos digestores). É comum que esta remoção de nós seja feita após a lavagem, mas a remoção prévia tem a vantagem de formar uma massa densa, uniforme e facilmente lavável.

3. Lavagem e Depuração ^{2. Espessamento} (Fluxograma mais detalhado Fig. IV.3)

A finalidade da lavagem é a separação a mais completa possível entre a polpa celulósica e o licor negro. Normalmente ela é feita em difusores ou filtros rotatórios a vácuo. Os primeiros eram empregados na indústria de tecnologia antiga, tendo sido substituídos quase integralmente pelos filtros a vácuo. Atualmente existe uma tendência para combinar os dois processos.

No caso do uso de filtros a vácuo, eles são arranjados em série de 2 a 4 elementos, com lavagem em contracorrente. A consistência da suspensão como ela chega ao filtro é de

Uma vez carregado o digestor inicia-se o processo de cozimento aumentando-se a temperatura, com admissão de vapor direto ou aquecimento indireto do licor, e com aumento simultâneo da pressão. Na fase inicial do cozimento ocorrem diversos fenômenos importantes: o ar é eliminado do digestor por deslocamento; o licor penetra nos cavacos; começam a destilar-se os componentes voláteis da madeira como a água-rás; os componentes sólidos mais solúveis da madeira passam a dissolver-se. A uma pressão entre 3,5 a 4,0 Kg/cm² se inicia a formação de mercaptanas, sulfetos e alcoois e aumenta a velocidade de deslignificação rapidamente. Com o aumento continuado da temperatura diminui o desprendimento de gases não-condensáveis e cresce rapidamente a velocidade de dissolução da lignina.

Nestas temperaturas mais elevadas caso se mantivesse a concentração inicial de alcalis ativos a celulose seria fortemente atacada. Mas na verdade, desde que se inicia a deslignificação uma parte dos alcalis se combina com a lignina, resultando concentrações menores, não se verificando então aquele ataque em forma acentuada.

O tempo durante o qual o digestor é mantido à máxima pressão varia de 45 a 90 minutos (ou mesmo 120 min em certos casos). As máximas temperaturas oscilam aproximadamente entre 163° C e 175° C com pressões correspondentes de 6,6 a 8,0 Kg/cm². As temperaturas menores e os tempos de cozimento maiores são usados para as polpas muito deslignificadas (3% a 4% de lignina).

Deve-se notar que o tempo de cozimento (tempo "para" + tempo "a" determinada temperatura) é muito dependente do uso previsto da polpa e da decisão individual de cada fábrica sobre a combinação daqueles tempos "para" e tempo "a" uma determinada temperatura.

22

* conteúdos em 2 volumes (os dois tomos
e parâmetros básicos do processo são o
mesmo, de outro a seguir)

Nota: Composição do licor branco com
alcalis expressor, como Na_2O , (exemplo)

REACTIVE	Concentration g Na ₂ O / l
NaOH	75,8
Na ₂ CO ₃	21,1
Na ₂ S	36,2
Na ₂ SO ₄	0,9
Z	134,0

Q. Now, you're going to tell me that the defendant was not in the car at the time of the shooting, is that correct?

DESCRIÇÃO DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL (Fluxograma na Fig. 2)

1. Preparo da madeira

Nesta etapa a madeira em toras é descascada, limpa e ~~formada~~ ^{montada} em cavacos de tamanho uniforme.

O descascamento é executado por uma das seguintes vias :

1. Mecânica : são usados descascadores de faca ou fricção. A eficiência é baixa, com alto consumo de energia, podendo ser alto também o consumo d'água.
2. Hidráulica : a casca é removida por jatos d'água a alta pressão. São utilizadas grandes quantidades de água que pode entretanto ser reciclada.

A casca resultante do processo pode ter vários destinos dos quais a incineração para recuperação de calor, é o mais promissor.

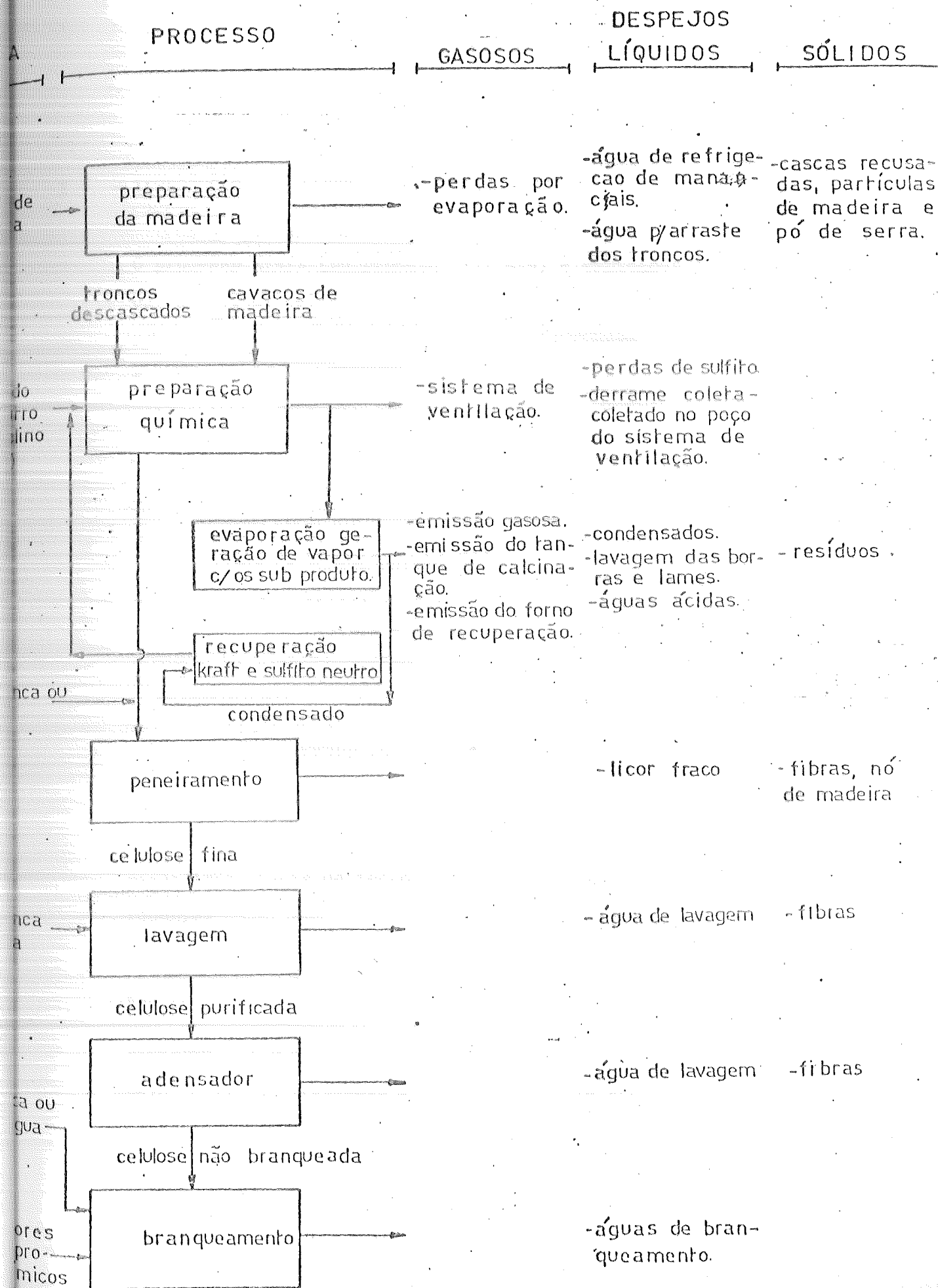
Depois de terem sido descascadas as toras são transportadas em geral por correias transportadoras aos picadores, (um dos mais utilizados é o picador de facas múltiplas) - sendo reduzida a cavacos. Os cavacos passam por peneiras classificadoras, que separam os de dimensões excessivas, em seguida são separadas as lascas e a serragem. Os cavacos retidos nas peneiras vão para repicadores e retornam para classificação.

Os cavacos produzidos são então armazenados para posterior carregamento no digestor.

2. ^{Cozimento} Obtenção da Pulp Celulósica (Cozimento)

O objetivo do cozimento alcalino da madeira é dissolver as substâncias que ligam suas fibras constituintes, tais como lignina, hemiceluloses e outras substâncias não-celulósicas,

ETAPAS FUNDAMENTAIS DO PROCESSO



30

PROCESSAMENTO INDUSTRIAL PARA OBTENÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS

PROCESSO KRAFT

I - INTRODUÇÃO

O processo Kraft (ou processo sulfato) é empregado para obtenção de polpas celulósicas a partir da maioria das espécies de madeira (e ainda de outras fontes de fibras). O destino final da celulose produzida e o tipo de matéria prima utilizada podem introduzir no processo modificações profundas.

Existem etapas fundamentais (Fig. 1) dentro do processo Kraft que podem ser relacionadas como :

- 1 - Preparação da madeira
- 2 - Obtenção da polpa por cozimento *Cozimento*
- 3 - Lavagem e Peneiramento (Depuração) e Espesamento
- 4 - Branqueamento
- 5 - Recuperação de produtos químicos

Cada uma das etapas fundamentais pode ser realizada com o emprego de técnicas alternativas ou subprocessos que caracterizam três níveis de tecnologia (*): antigo, atual e mais recente.

Os fluxogramas esquemáticos representativos dos processos nos 3 níveis citados estão nas Fig. A, B, C em anexo.

Passaremos a seguir a descrição breve destas etapas fundamentais, e dos subprocessos de tecnologia mais recente (esquematizados na Fig. 2).

(*) Cost Of Clean Water, vol. III

I - INTRODUÇÃO

II - DESCRIÇÃO DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL

1. Preparo da Madeira
2. Obtenção da Polpa por Cozimento
3. Lavagem e Peneiramento (ou Depuração) e Espessamento
4. Branqueamento
5. Recuperação de Produtos Químicos

III - EFLUENTES LÍQUIDOS E SÓLIDOS

IV - EFLUENTES CASCOSOS

queamento final das polpas celulósicas. A reação do hipoclorito com lignina ainda é muito pouco esclarecida, e tanto oxidação quanto cloração da lignina ocorrem neste estágio. Entretanto a oxidação parece ser a reação mais importante, chegando boa parte da lignina residual a ser convertida até dióxido de carbono.

A ação deste oxidante não é seletiva, sendo também atacados os compostos celulósicos, especialmente nas faixas de pH 6 - 7. Daí se indica para o processo uma faixa de pH entre 8 - 11 (um pH excessivamente alto diminui muito a velocidade da reação). Também quando utilizado mais de uma vez em uma sequência (por exemplo CEHEH) o branqueamento com hipoclorito causa excessiva degradação da celulose. Com as atuais exigências de polpas mais brancas e resistentes o hipoclorito vem sendo substituído pelo dióxido de cloro e peróxidos, passando a ser utilizado apenas como estágio intermediário para evitar excesso de consumo de dióxido nos estágios subsequentes (exemplo CEHDED).

Outras variáveis importantes no estágio de hipoclorito são:

- Temperatura : de 30° a 60°, dependendo a temperatura ótima de várias variáveis, inclusive o tipo de polpa que se deseja. A reação é exotérmica e ocorre um ligeiro aumento de temperatura que deve ser considerado no ajuste da temperatura inicial; a velocidade de reação dobra a cada 7,5° C de acréscimo.
- Concentração de hipoclorito : no caso de branqueamento em vários estágios a adição de hipoclorito não supera 1,5% a 2,5% como cloro disponível, podendo chegar a valor tão baixo quanto 0,5% em estágios finais.
- Consistência : pode variar de 5% a 18%. As consistências mais elevadas tem a vantagem de diminuir o tem

po de reação, mas ao mesmo aumenta^o perigo de ^{dan} ~~clor~~
~~cloração~~ das fibras celulósicas.

- Tempo : é uma variável dependente das outras mencio-
nadas, podendo chegar a 2 h para alta consistência e
de 6 h a 8 h para baixas consistências.

Estágio de Branqueamento com Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro vem sendo adotado cada vez mais como agen-
te de branqueamento (apesar de seu custo mais elevado) em
estágios subsequentes a cloração e mesmo no estágio de clo-
ração em mistura com o cloro. Uma de suas características
mais importantes é sua grande seletividade de ação, ao des-
truir a lignina sem degradar a celulose, mantendo assim a
resistência da fibra inalterada. As reações químicas envol-
vidas no processo são complexas e ainda não inteiramente de-
terminadas.

O dióxido de cloro reage com a água dando origem a ions de
clorito e clorato, e portanto devem ser procuradas condi-
ções de uso que minimizem a perda por reação com água e ma-
ximizem a reação com lignina. Estas condições são variá-
veis e dependem do tipo e condições da ^{matéria} ~~polpa~~ a ser branquea-
da, da sequência de branqueamento que está sendo utilizado e
da posição particular do estágio de dióxido dentro da se-
quência.

Algumas condições gerais em relação as principais variáveis
envolvidas no processo são :

- quantidade de reativo adicionado : é extremamente de-
pendente dos processos anteriores ao estágio de dió-
xido. Podem ser citados como extremos :

-(0,6% - 0,3%) como Cl_2 disponível (estágios ante

34
(13)
riores CEH);

- 1,5% como Cl_2 disponível (estágios anteriores CE).

- consistência : a consistência dentro de uma larga margem, não é importante para a qualidade final da polpa, sendo fixada por outros fatores tais como, economia de calor gasto no aquecimento da suspensão e existência de problemas mecânicos associados a consistências muito elevadas. A faixa de consistência utilizada na prática é de 12% a 17%. Os tipos de torres de retenção utilizada são em geral as de fluxo ascendente e as combinadas (ascendentes-descendentes).
- pH : na faixa de variação de pH de 2 a 8 podem ser igualmente obtidas polpas de alta qualidade. Os melhores resultados entretanto se obtêm entre pH 3,0 e 5,5.
- temperatura : na operação prática normal as temperaturas variam de 60° C a 80° C.
- tempo : é uma variável inteiramente dependente das demais anteriores. Em geral oscila entre 2,5 h e 4,0 h para que se completem todas as reações envolvidas.

Após todo o processo de branqueamento a ^{lavada} polpa pode ser ainda novamente lavada e espessada caso se pretenda obter "folhas o bastante secas para serem enfardadas". Estes fardos que já contém de 35% a 45% de fibra seca ao ar são colocadas em prensas hidráulicas e sujeitas a pressões até 200 Kg/cm², resultando em um produto final, com 50% a 60% de fibras seca ao ar.

Nas indústrias integradas de celulose e papel a polpa branqueada é apenas estocada com alta consistência antes de passar à fase de produção de papéis.

5. Recuperação de Produtos Químicos

O licor ~~do~~ negro fraco que resulta da operação de lavagem, é coletado, armazenado e enviado em parte ¹a planta de recuperação de produtos químicos (Fig. 12). Este licor negro contém grande parte dos alcalis originais (95% a 98%) agora sob a forma de carbonatos ² e sulfetos (os carbonatos surgem de reação do hidróxido de sódio com matéria orgânica da madeira). Há também pequena quantidade de sulfato de sódio e sílica. A Tabela ^(IV-2) 2 apresenta um exemplo de características de um licor negro fraco, características estas variáveis de uma indústria a outra.

TABELA ^{IV-2} 2 - Características qualitativas do licor negro fraco.

- Temperatura - 88° C
- Sólidos Totais % - 16,1 - 16,5
- Na_2CO_3 (g Na_2O /l) - 29,04
- NaOH (g Na_2O /l) - 3,63
- Na_2S (g Na_2O /l) - 5,83
- Na_2SO_4 (g Na_2O /l) - 1,16
- Outros compostos de sódio como Na_2O 9,57
- Sódio Total Na_2O 49,23

Dentro da planta de recuperação são seguidos os seguintes passos básicos: (Fig. 13)

5-1 - Primeira fase da concentração do licor negro fraco

Feita em evaporadores de múltiplo efeito. O licor negro é enviado aos evaporadores com um conteúdo de sólidos totais em torno de 15% (12% - 18%) e é concentrado até 45% a 55% de sólidos totais. A maior parte das indústrias têm sistemas de evaporadores de múltiplo efeito com cinco a sete efeitos, do tipo vertical de tubo longo. O licor é normalmente admitido em um dos extremos

(15)

e o vapor no outro, para se ter um esquema de contracor
rente. Em cada um dos efeitos são gerados condensados que
constituem-se ^{numa das} na principal fonte ^{solução} de contaminação da indús-
tria.

No último efeito, mantido sob vácuo, o vapor é mandado
a condensadores, que podem ser de contato direto, conden
sadores ^{ou} barométricos e condensadores de superfície. Os
condensados aqui gerados são normalmente ^{reaproveit} reaproveitados,
mas também podem se transformar em efluentes líquidos im
portantes.

~~e o vapor no outro, para se ter um esquema de contra corrente. Em cada um dos efeitos são gerados condensados que constituem-se na principal fonte de contaminação da indústria.~~

5-2 - Segunda fase de concentração do licor negro (vide fluxo mais detalhado Fig. IV-4)

O licor negro concentrado até 45% a 55% de sólidos nos evaporadores de múltiplo efeito é mandado a um tanque de armazenamento. Em seguida passa a evaporadores de contato ^{direto} ~~avulso~~ onde é aumentada a sua concentração até 60% a 70%.

Os tipos de evaporadores usados são em geral três: (1) evaporador de ciclone; (2) evaporador de cascata; (3) lavador Venturi. Em todos eles a evaporação é conseguida pela passagem de gases quentes vindos do economizador de calor do forno de recuperação. Estes gases entram no evaporador com uma temperatura em torno de 300 320° C, recolhendo umidade do evaporador e saindo a uma temperatura de ¹⁰⁰ ~~130~~ - 150° C, arrastando consigo uma quantidade apreciável de material particulado, formado entre outras coisas de partículas de sais de sódio ^{final} ~~para~~ mente divididas (originárias do forno de recuperação).

Nas indústrias que controlam esta fonte de contaminação do ar, existem unidades auxiliares como precipitadores eletrostáticos ou lavadores Venturi, que permitem a recuperação dos reativos, enviados em seguida ao tanque de mistura (anterior ao forno de recuperação).

5-3 - Incineração do licor concentrado em forno de recuperação (fluxo, ver Fig. IV-5)

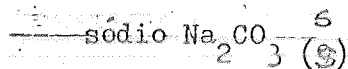
O licor negro concentrado sai do evaporador, sofre pré-aquecimento e vai até ao tanque de mistura onde se faz a adição do sulfato de sódio de reposição. A mistura é

novamente pré-aquecida e vai ao forno de recuperação onde entra em combustão, dando origem a um fundido que se deposita no fundo do forno.

Os gases de combustão saem pela parte superior do forno a aproximadamente 980° C e passam por diversos dispositivos de troca de calor, produzindo vapor superaquecido para geração de energia e vapor de processo. Finalmente vão ser utilizados, já a uma temperatura bem mais baixa (320°³⁰⁰C) no evaporador de contato ^{direto} ~~avento~~ como se viu no item 2 acima.

Durante a combustão, no forno acontecem algumas reações fundamentais para recomposição dos produtos químicos do licor de cocção :

1 - Conversão de compostos de sódio a carbonato de



2 - Redução de sulfato de sódio a sulfeto



e ainda outras :

3 - Formação de gás sulfídrico (H_2S) (em parte nos evaporadores de contato ^{direto} ~~avento~~)

4 - Oxidação de H_2S a SO_2

5 - Reação de SO_2 com Na_2CO_3 para formar Na_2SO_3

6 - Redução do sulfito de sódio a sulfeto

7 - Reação de CO_2 com NaOH para dar Na_2CO_3

Caustificação

5 4 - Formação do Licor verde (Ver fluxo mais detalhado na

Fig. 5) *(fluxograma Fig 1X-6)*

O fundido do forno de recuperação é constituído basicamente por Na_2CO_3 e Na_2S , com algumas pequenas quantidades de Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como impurezas. Ele é dissolvido com o licor branco fraco da fase de caustificação dando origem ao chamado licor verde (no tanque de dis

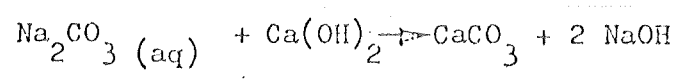
solução há formação de vapores que arrastam produtos químicos ocasionando perdas. Além disso desprendem -
→ se gases como hidrogênio (explosivo) e gás sulfídrico.

O licor verde assim formado é armazenado antes de ser enviado a um clarificador para sedimentação de impurezas tais como partículas de combustão incompleta que não se dissolveram, fragmentos do revestimento do forno, etc.. O sobrenadante do clarificador é enviado ao apagador de cal e os sedimentos enviados para retirada de sais de sódio agregados (os sedimentos lavados são resíduos sólidos inaproveitáveis). A água de lavagem, por sua vez é mandado ao tanque de armazenamento do licor branco fraco.

5 - Caustificação do licor verde (Ver fluxo mais detalha do fig. 5)

O licor verde clarificado é levado ao apagador de cal onde é misturado ao óxido de cálcio recuperado no forno de cal (com algum acréscimo de cal de reposição). Os sólidos que não se dissolvem são separados por sedimentação, lavados e os sedimentos rejeitados como resíduos sólidos.

A reação de caustificação já se inicia no apagador de cal mas necessita de maior tempo para se completar. Assim o sobrenadante do apagador passa a tanques de mistura em série (com tempo de detenção de aproximadamente 1 1/2 ^{hora} de ~~detenção~~ a 102 - 104° C). A reação que se dá é basicamente :



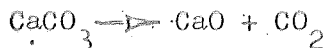
O líquido caustificado contendo CaCO_3 em suspensão é mandado a um clarificador para separá-los por sedi

mentação. O sobrenadante é o licor branco que será reutilizado no cozimento da madeira nos digestores.

O lodo calcáreo sedimentado é mandado a um lavador para extrair a soda cáustica remanescente: A água utilizada nesta operação pode originar-se das seguintes fontes : condensado de evaporadores (ou água fresca), efluente do lavador de sedimentos do licor verde, efluente do filtro de cal. O sobrenadante da lavagem é o chamado licor branco fraco utilizado na preparação do licor verde já citado.

3-56 - Recuperação de Cal (~~ver fluxo mais detalhado no fig. 6~~)

Após a lavagem o lodo calcáreo sedimentado no lavador é mandado a filtros a vácuo (ou centrífugas) onde se adensa até 40% a 45% de umidade. Daí é enviado a um forno de cal (geralmente rotatório) onde é calcinado :



Obtém-se assim o óxido^{cc} cálcio que retorna ao processo.

(10) 41

III - FONTES POTENCIAIS DE RESÍDUOS (LÍQUIDOS E SÓLIDOS) NO PROCES SO KRAFT

Em um processamento industrial como o descrito no item II já existem uma série de procedimentos de reuso que ~~já~~ podem ser considerados inerentes aos processamentos atuais e que foram adotados devido a estímulos de natureza econômica, principalmente. No relatório sobre técnicas de controle internas ao processo serão abordados aqueles procedimentos que visam reduzir o potencial poluidor e que portanto deverão ser adotados tendo como estímulo principal a proteção ao meio ambiente. Estes procedimentos deverão modificar em graus variáveis os processos resumidos no fluxograma da Fig. 1.

Aqui neste capítulo III o que se pretende é tão somente relacionar as fontes de geração de resíduos existentes dentro deste processamento básico descrito (Estas fontes são obviamente fontes potenciais que podem ser eliminadas parcial ou totalmente por técnicas de controle internas ao processo). Em relatórios subsequente tentar-se-á descrever quantitativa e qualitativamente estes mesmos efluentes aqui apenas relacionados.

Esta quantificação apresenta problemas e os relatórios seguintes deverão destacar estes problemas e preferencialmente sugerir alguns procedimentos básicos para suprir as prováveis lacunas do trabalho (numa fase de obtenção de dados em indústrias locais).

Na Fig. 2 podem ser vistas indicadas as correntes potenciais já citadas. Considerando-se a indústria dividida basicamente em ³ áreas : (1) Área de preparação da madeira; (2) Área de obtenção de polpa; (3) Área de branqueamento; (3) Área de recuperação de produtos químicos; dentro de cada uma delas podem ser listadas as seguintes fontes de resíduos líquidos ou-

42

(22)

sólidos :

(1) Área de Preparação da Madeira e Obtenção da Polpa Celulósica

- A) água de descascamento por jatos d'água (processo hidráulico)
- B) cascas de árvore e finos dos picadores
- C) gases de alívio do digestor condensados (após recuperação da aguarrás)
- D) condensados do tanque de descarga
- E) filtrado do espessador

(As fontes C e D devem ser citadas também como fontes potenciais de resíduos gasosos).

(2) Área de Branqueamento

- F) filtrado da lavagem do estágio da cloração
- G) filtrado da lavagem dos estágios de extração alcalina
- H) filtrados da lavagem dos estágios de hipoclorito ou dióxido de cloro

(3) Área de Recuperação de Produtos Químicos

- I) condensados de cada um dos efeitos do evaporador de múltiplo efeito (após recuperação de ácidos graxos ou resínicos eventualmente existentes)
- J) condensados do condensador de contato direto (ou outro dos tipos já citados)
- L) resíduo sólido da lavagem da bôrra do licor verde ("dregs")
- M) resíduos sólidos do apagador de cal
- N) filtrados do filtro de lodo
- O) águas do lavador de gases do forno de recuperação

LISTA DE FIGURAS

- FIG 1 - Etapas fundamentais do Processo
FIG 2 - Fluxograma Básico
FIG 3 - Sistema de lavagem da polpa
FIG 4 - Forno de recuperação e acessórios
FIG 5 - Fluxograma mais detalhado do processo de caustificação
FIG A, B, C - Fluxogramas definidores dos 3 níveis de tecnologia.

ANEXOS

FIG A - Tecnologia antiga

FIG B - Tecnologia atual

FIG C - Tecnologia mais recente

FLUXOGRAMAS DO

PROCESSAMENTO DA CELULOSE

PROCESSO KRAFT (COLTATO)

FIG A — TECNOLOGIA ANTIGA

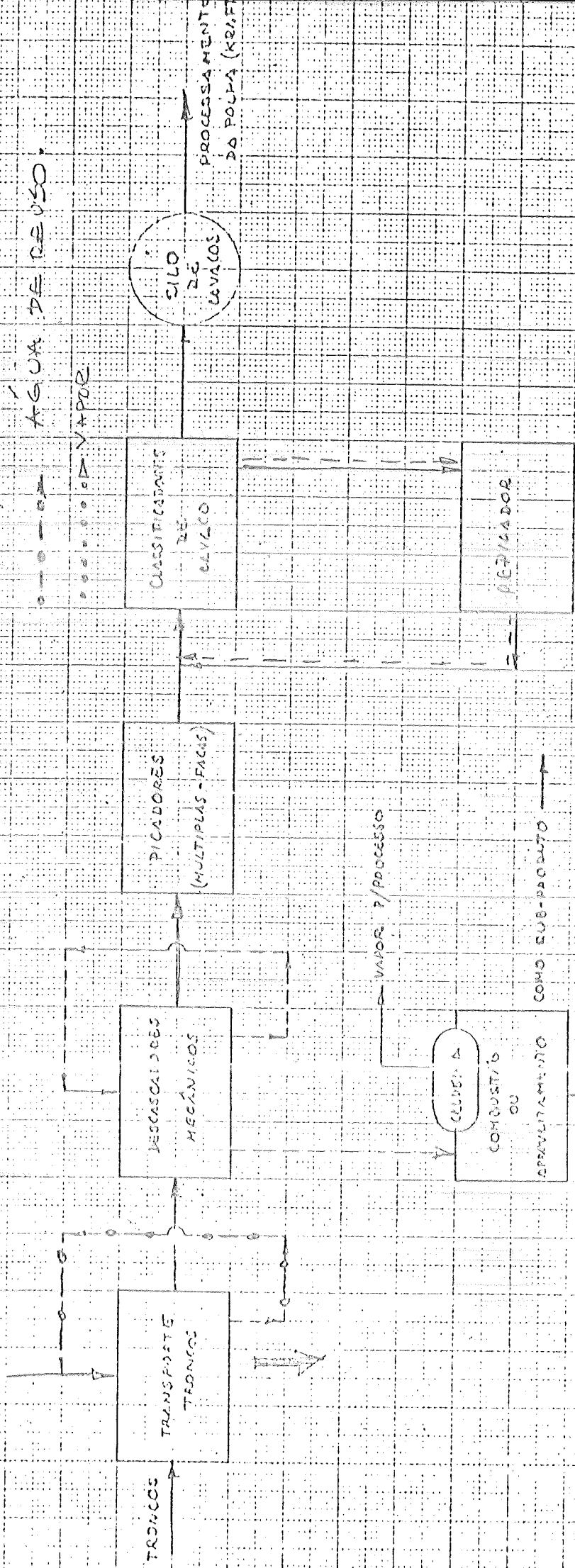
FIG B — TECNOLOGIA ATUAL

FIG C — TECNOLOGIA MAIS RECENTE

PAULO SALVADOR FILHO

JUNHO /76

PREPARAÇÃO DA MADEIRA (TECNOLOGIA MAIS RECENTE)

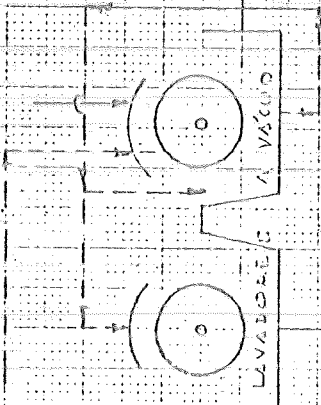
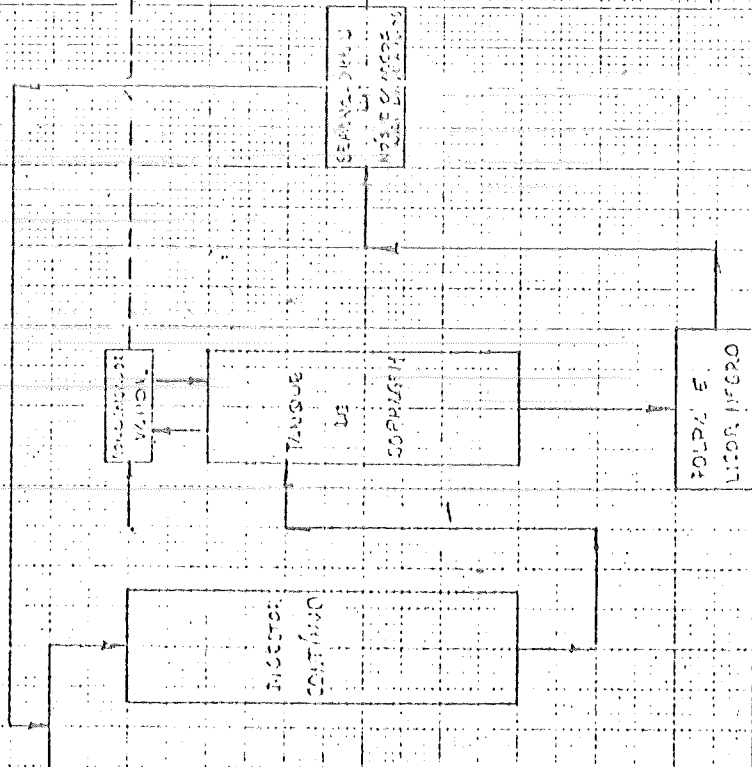


= LUXO PRINCIPAL DE PROCESS
 - - - LUXO SECUNDARIO DE PROCESS
 - - - AGUA DE DEPOSICAO
 - - - DESPEJOS LIQUIDOS
 - - - AGUA DE REUSO
 - - - VAPOR

PROCESSO KRAFT (SULFATO)

- LAVAGEM E REFINAMENTO DA POLPA

- (TECNOLOGIA MAIS RECENTE)



GERAÇÃO DE VAPOR E ENERGIA

TURBINA DE CORAÇÃO

INJEÇÃO CONTÍNUA

LIGOR E POLPA
REFINADO

RECONDICIONAMENTO DO LIGOR E POLPA

REFINADOR

ESTOCAGEM

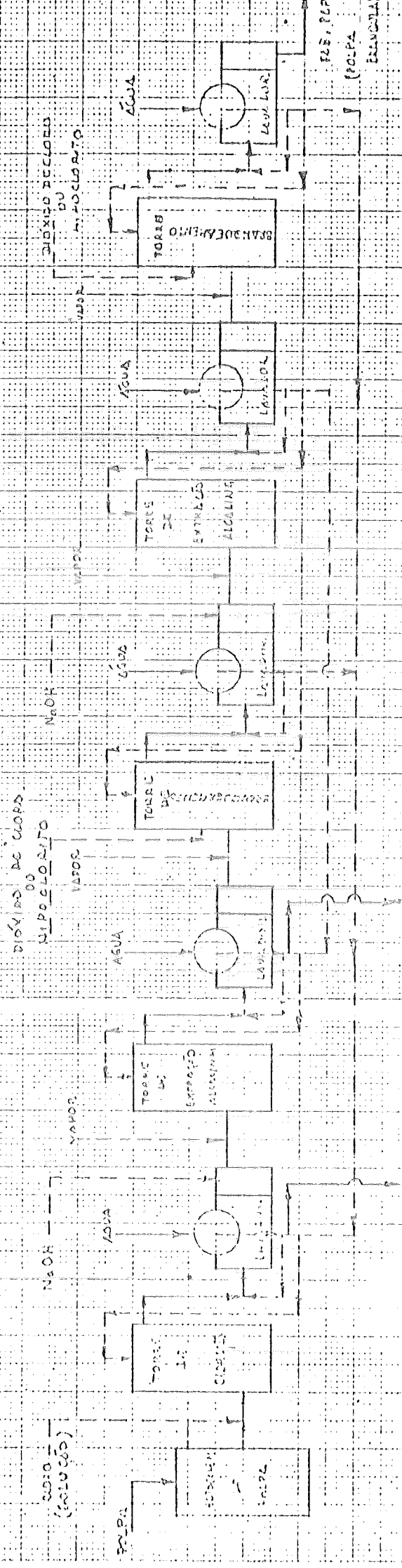
REFLETORES

BRANQUEAMENTO DA POLPA

BRANQUEAMENTO DA POLPA

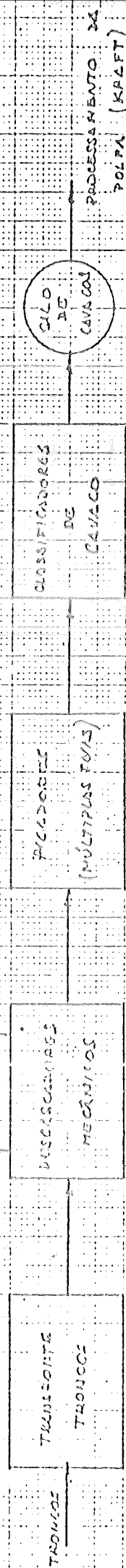
(POLPA SUFETADA)

(TECNOLOGIA MAIS RECENTE)



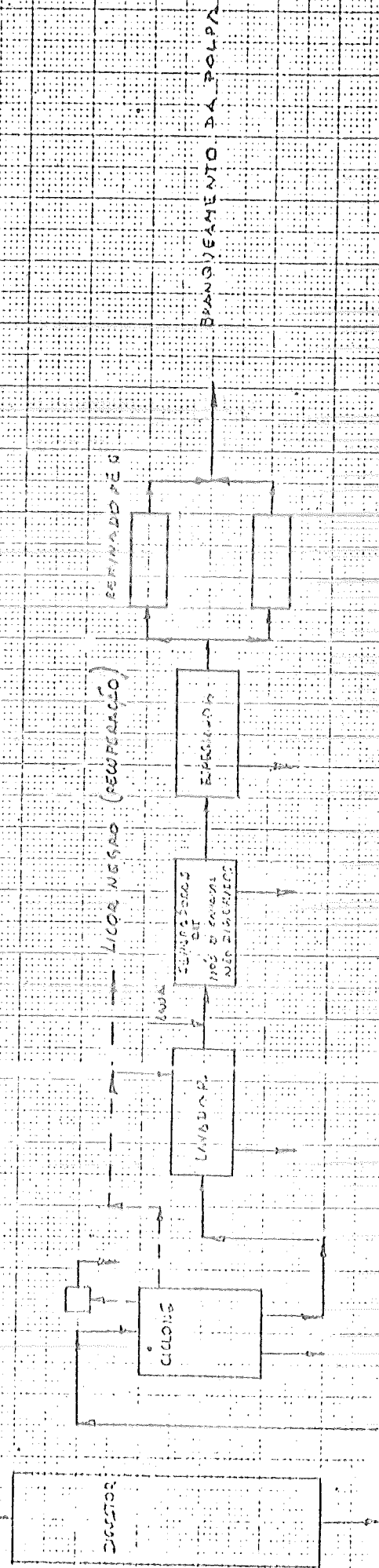
EFLUENTE FINAL
DO BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE

PREPARAÇÃO DA MADEIRA (TECNOLOGIA MAIS ANTIGA)



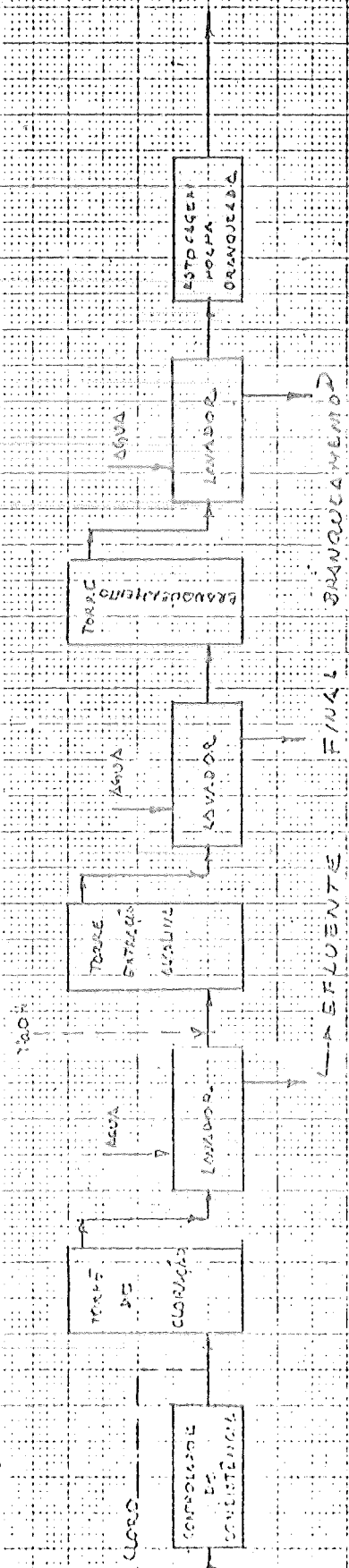
ESTOCAGEM
T-P
QUEIMA

PROCESSO KRAFT (SULFATO) - LOMAS E DESENVOLVIMENTO DA PULPA (TECNOLOGIA MAIS ANTIGA)

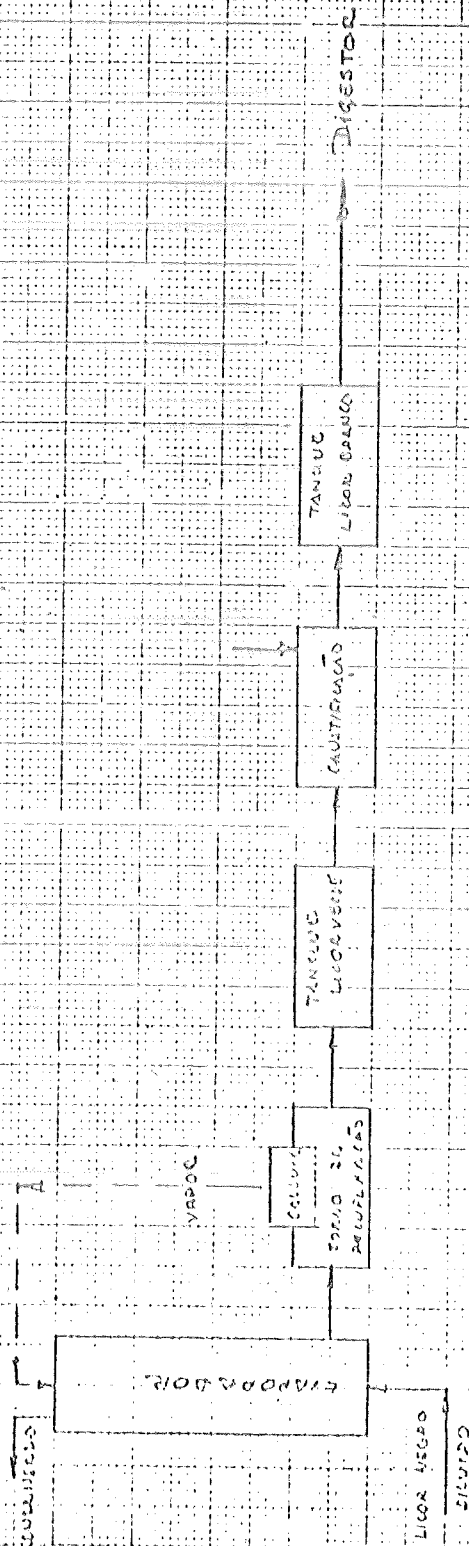


BRANQUEAMENTO DA POLPA

(TECNOLOGIA MAIS ANTIGA)

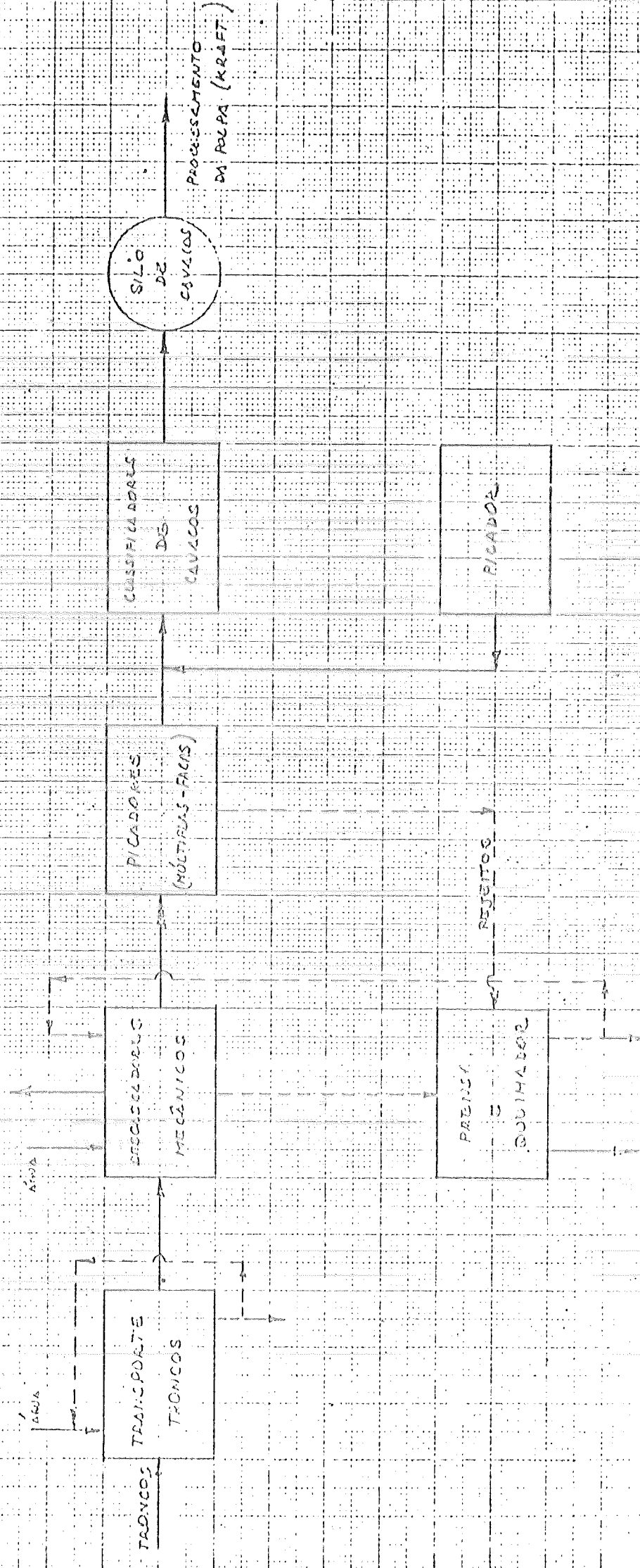


RECUPERAÇÃO DO LICOR NEGRO (TECNOLOGIA MAIS ANTIGA)

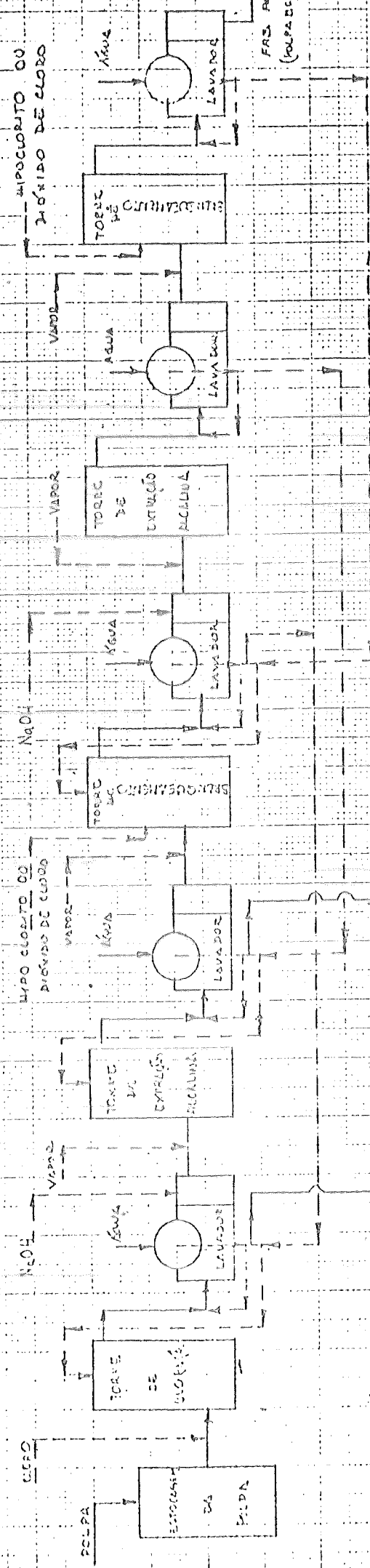


PREPARAÇÃO DA MADEIRA

(TECNOLOGIA ATUAL)



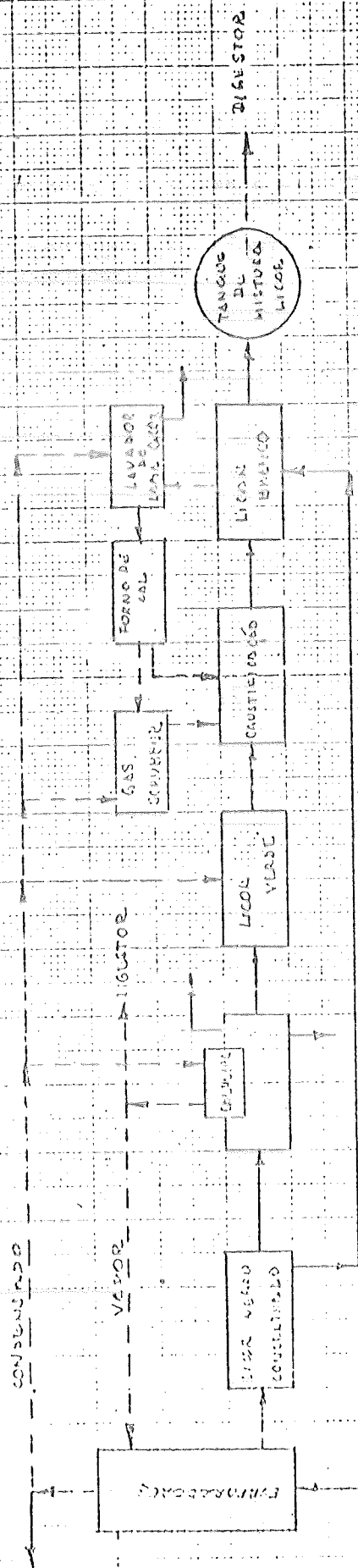
BRANQUEAMENTO DA POLPA (POLPA SULFATO) (TECNOLOGIA ATUAL)



EFLUENTE FINAL DO BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE

Debra Dean of Oryza Sativa

(TECNOLOGIA ATOM)



3º RELATÓRIO PARCIAL

CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA

DOS RESÍDUOS LÍQUIDOS

1. INTRODUÇÃO

2. GENERALIDADES

3. OS DESPEJOS LÍQUIDOS DE CADA ÁREA DO PROCESSAMENTO E FINAL DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE

4. ANEXOS

5. REFERÊNCIAS

59

1. INTRODUÇÃO

A caracterização dos despejos líquidos de indústrias de celulose, processo Kraft, foi feita considerando quatro áreas de processamento, que podem ser aceitas como comuns à todas elas e as fontes potenciais de resíduos por área, aquelas conforme descrititas no relatório nº 2. A caracterização destes resíduos, foi realizada através de dados extraídos da bibliografia, tendo sido selecionadas três fontes, que julgamos poderem fornecer dados comparáveis entre si.

Complementando o trabalho, são apresentadas características qualitativas dos despejos (côr, pH, DBO, etc.), estando aqui incluído considerações sobre o efluente final e através de dados representativos dos despejos de três indústrias, são tecidas algumas observações.

2. GENERALIDADES

Na descrição do processamento industrial, conforme o relatório nº 2, as fontes potenciais de despejos, dentro de cada etapa ou área fundamental, foram enumeradas da seguinte forma :

- Preparo da Madeira
 - . água de descascamento
 - . cascas de árvores e finos
- Obtenção da Polpa Celulósica por Cozimento
 - . gases de alívio do digestor, condensados
- Lavagem, Depuração e Espessamento
 - . condensados do tanque de descarga
 - . filtrado do espessador
- Branqueamento
 - . filtrado da lavagem da cloração
 - . filtrado da lavagem dos estágios da extração alcalina
 - . filtrado da lavagem dos estágios de hipoclorito ou dióxido de cloro
- Recuperação de Produtos Químicos
 - . condensados de cada um dos efeitos do evaporador
 - . condensados do condensador de contato direto
 - . resíduo sólido da lavagem da borra verde
 - . resíduo sólido do apagador de cal
 - . filtrado do filtro de lodo
 - . água do lavador de gases do forno de recuperação

Como foi fixado no relatório, estas são fontes potenciais, que ocorreriam em uma situação de circuitos "semi" abertos, isto é, circuitos que só incluem as práticas de reuso mais comuns, como por exemplo, recuperação do licor negro, dos despejos da lavagem da borra do licor negro.

Para caracterização das fontes individuais listadas daquele for

ma, a partir de dados bibliográficos, surgem dois problemas básicos :

1. Os dados bibliográficos obtidos não dividem os despejos da mesma forma como foram apresentados no relatório nº 2. Estes dados muitas vezes representam misturas ou combinações decorrentes de várias daquelas fontes individuais e que outros despejos não discriminados anteriormente, são caracterizados através desses dados.
2. Entre as fontes bibliográficas, existem diferenças nestas com binações.

Desta forma foi adotada a seguinte forma de apresentação de da dos :

- Selecionou-se três fontes diferentes que se acredita forneçam dados comparáveis entre si. Estes dados daí obtidos são apresentados na forma como eles aparecem nas referências e que algumas interpretações destes dados são citadas nas tabelas nºs 1, 2 e 3.

- Para se salientar as semelhanças e divergências entre os da dos destas fontes, elas foram agrupadas e apresentadas para ca da um das 4 áreas que efetivamente são comuns a qualquer indús tria Kraft, que são :

- . Preparo da Madeira
- . Obtenção da Polpa Celulósica
- . Branqueamento
- . Recuperação de Produtos Químicos

Os dados readaptados desta maneira são apresentados na tabela 4.

Área	Parâmetro	pH		Sólidos Totais Kg/t		Sol. Dissolvidos Kg/t		Sol. Suspensos Kg/t		DBO Kg/t		Vazão m³/t	
		Variacão	Média	Variacão	Média	Variacão	Média	Variacão	Média	Variacão	Média	Variacão	Média
Preparação da Madeira	Origem	6,5-8,0	7,0	1,8-23,0	6,0		1,8	0,9-18,0	4,0	0,9-4,5	1,4	3,8-38	12
Obtenção da Polpa Celulósica	Tanque de Descarga (1)		12		9,5		7,7		1,8		0,45		3,8
	Depuração da Celulose	9-10	10	27-29	28		2,6	2,3-3,6	1,8	4,5-8,2	6,4	3-36	14
	Lavagem e Espessamento da celulose	8,9-9,4	9,0	43-82	64		58	4,5-13,6	6,8	4,5-16,0	11	11-42	26
	Condensados dos evaporadores		10	2,7-5,0	3,2		1,8		0,05	3,0-4,1	3,6	3,6-7,0	4,5
Recuperação de Produtos Químicos	Águas do condensador de superfície		9,5	0,4-1,36	0,9		0,9	0,03-0,09	0,05	0,7-2,0	1,4	1,0-2,4	1
	Despejos alcalinos		10,0	21-109	46		43,6	1,0-2,6	2,3	3,6-4,8	4,1	2-36	9
	Águas de Lavagem da lama do licor verde		12,0		9,9		9,5		0,45		0,45		0,8
Branqueamento			2,9	98-133	109		82	6,3-56	27	3,6-490	14	45-121	72
TOTAL					276		207		44		43		143

Fonte : The Cost of Clean Water (1967) volume III - Industrial Waste Profice nº 3

(1) : Interpretada como "vazamentos" do tanque de descarga

TABELA 2 - Características dos despejos de fábrica de celulose branqueada, segundo origem e área do processo

Área	Parâmetros	DBO Kg/t	Vazão m ³ /t
	Origem		
Preparo da Madeira		1	3,4
Obtenção da Polpa Celulósica	Condensados (1)	2,3	0,4
	Perdas na lavagem	5,9	25,4
Recuperação de Pro- dutos químicos		6,4	9,1
Branqueamento		13,6	54,2

Fonte : Howard Edde, Eva Sebras - Bergstroms (1974) - Internal Pollution Controls in the pulp and paper Industry Journal WPCF, vol.46 nº 11, november 1974

(1) : Interpretado como sendo condensados gerados no digestor e tanque de descarga

TABELA 3 - Características dos Despejos da Champion Celulose S.A. segundo a origem e área do processo

Área	Parâmetros	pH	Temp. °C	Sol.Total Kg/t	Sol.Dis- solvido Kg/t	Sol.Sus- penso Kg/t	DBO Kg/t	Casos Dissolvidos			Cloro Resi- Kg/t	Vazão m ³ /t
								CH ₃ SH Kg/t	H ₂ S Kg/t	CH ₃ SOH Kg/t		
Preparo da Madeira	Origem											
	Lavagem das toras e picadores	10,40	20	2,58	2,52	0,06	1,05	-	-	-	-	0,6
Obtenção da Polpa Celulósica	Condensados do Tanque de descarga	10,40	48,0	6,45	5,16	1,26	8,94	0,24	0,05	0,17		4,3
	Lavagem e Depuração da polpa	10,40	41	189,2	189,2	-	77,2	-	-	-	-	44
Recuperação de Produtos Químicos	Condensados dos evaporadores	6,50	46	0,66	0,66	-	-	0,10	0,02	0,07	-	8,6
	Lavagem e drenagem da lama de cal	12	27,5	5,71	3,1	2,61	-	-	-	-	-	4,08
Branqueamento	Cloração	1,85	34	13,1	8,71	0,93	-	-	-	-	0,01	6,7
	Extração alcalina	10,55	41	92,83	92,44	0,38	1,53	-	-	-	-	19,2
TOTAL				310,53	301,19	5,24	88,72	0,34	0,07	0,24	0,01	87,48

Fonte : Haffner, Odilon Caio - Disposição de Resíduo Industrial de uma Fabrica de Celulose - ABCP, 26/08/1969

TABELA 4 - Caracterização dos Despejos da Fabricação da Celulose, por áreas do processo, segundo 3 fontes (Valores Médios)

Fontes		1				2		3					
Área	Parâmetros unidade de	Sólidos Totais Kg/t	Sólidos Suspensão Kg/t	Sólidos Dissolvi- do Kg/t	DBO Kg/t	Vazão m ³ /t	DBO Kg/t	Vazão m ³ /t	Sólidos Totais Kg/t	Sólidos Suspensão Kg/t	Sólidos Dissolvi- Kg/t	DBO Kg/t	Vazão m ³ /t
Preparo da Madeira		6,0	4,0	1,8	1,4	12	1	3,4	2,58	0,06	2,5	1,05	0,6
Obtenção da Polpa Celulósica		101,5	10,4	68,3	17,8	43,8	8,2	25,8	195,6	-	194,3	86,1	48,3
Recuperação de Produtos Químicos		60,0	2,8	55,8	9,5	15,3	6,4	9,1	6,3	-	3,7	-	12,6
Branqueamento		109	27	82	14	72	13,6	54,2	106	1,3	101	-	25,9
TOTAL		276	44	207	43	143	29	93	310	-	301	-	87

- 1 - The Cost of Clean Water
- 2 - Howard Edde, Evas Sebbas - Bergstrom
- 3 - Hafner Odilon Caio - Champion Papel e Celulose

3. OS DESPEJOS LÍQUIDOS DE CADA ÁREA DE PROCESSAMENTO E FINAIS DE INDÚSTRIAS DE CELULOSE

A seguir descreveremos algumas características dos despejos líquidos gerados em cada área do processamento e do efluente final de indústrias de celulose.

3.1. - Preparo da Madeira

3.1.1. - Características Gerais

Os despejos gerados nesta área, provenientes das operações de lavagens e descascamento da madeira, apresentam pouca cor, valores de pH em torno de 7, e os sólidos em suspensão são constituídos em sua maioria por areia. Quando estes despejos são reusados, passam por caixas de areia e neste caso alguns autores recomendam que deverá ser avaliado o potencial corrosivo dessas águas (1).

3.1.2. - DBO e Sólidos em Suspensão

Dentre os processos de descascamento, os mais utilizados são o descascamento úmido realizado em cilindro rotativo e o descascamento hidráulico. Os despejos do primeiro apresenta valores para a DBO, que varia de 15 a 20 Kg por tonelada, e concentração de sólidos em suspensão que varia entre 15 a 20 Kg por tonelada de madeira descascada, enquanto os despejos oriundos do descascamento hidráulico apresentam valores em ter

mos de DBO e sólidos em suspensão que variam entre 0,5 a 5 Kg e 3 a 27,5 Kg por tonelada de madeira descascada, respectivamente (2).

Em anexo apresentamos as Tabelas 6 e 7, onde são apresentadas características dos despejos dos dois processos, onde se pode verificar que os valores obtidos do descascamento hidráulico, são inferiores ao do descascamento úmido. Isto pode ser explicado pelo fato de que no primeiro caso se usa água de melhor qualidade e que o tempo de contato da água com a madeira é menor, evitando-se a lixiviação da madeira e minimizando a solubilização de produtos solúveis encontrados em cascas de madeira.

3.2. - Obtenção da Polpa Celulósica por cozimento

3.2.1. - Características Gerais

Os despejos originados nesta área, foram classificados em três tipos :

- gases de alívio do digestor, condensados
- condensados do tanque de descarga
- despejos da lavagem, depuração e espessamento (licor negro diluído)

Os gases de alívio do digestor condensados, ou simplesmente chamados de condensados do digestor, contêm em sua composição principalmente água, vapores de álcool, principalmente o metanol, compostos orgânicos de enxofre (CH_3SH , $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) e aguarrás.

Algumas indústrias recuperam a aguarrás dos condensados do digestor, que poderá ser utilizada, dentre outros usos, como produto intermediário em fabricação de inseticidas e como removedor de pinturas. Apresenta em sua composição, 50 a 60% de alfa pireno, 15 a 20% de beta pireno, 10 a 15% de terpenos monocíclicos e impurezas (sulfetos de metila e mecaptanas). A aguarrás apresenta cor escura, odores desagradáveis, devido a presença dos compostos orgânicos de enxofre e é corrosiva, devido a formação de ácido sulfídrico.

Os condensados do tanque de descarga, do ponto de vista qualitativo, são idênticos aos do digestor, mas a concentração de compostos que apresentam maus odores é infinitamente menor.

Valores de DBO (mg/l) e pH dos condensados gerados no tanque de descarga e sistema de recuperação de calor de três fábricas é mostrado abaixo (9):

Fabrica Parâmetro	A	B	C
pH	10,1		9,5
DBO	3.720	277-718	4.410

O licor negro diluído tem uma cor de café avermelhado, contendo em sua composição complexos de lignina com o grupo SNa , e alcalis na sua maioria em forma de carbonatos e sulfatos.

Valores de DBO (mg/l) e pH de águas de lavagens

das três fábricas, são mostrados abaixo (9) :

Parâmetro \ Fábrica	A	B	C
pH		10,5	10,3
DBO		18-25	109

3.2.2. - DBO

Os condensados combinados, isto é, os condensados referidos, somados aos condensados da área de recuperação de produtos químicos, contribuem com a maior parcela de DBO, cerca de 70%, dos despejos de uma fábrica de celulose não branqueada e com cerca de 25% de DBO dos despejos, de uma fábrica integrada, celulose branqueada-papel (3).

O metanol, dos compostos orgânicos existentes nos condensados, é o que está presente em maior porcentagem (cerca de 80%) (2), e é também o composto que contribui com a maior parcela, para a carga de DBO total destes despejos. Considerando o potencial poluidor destes despejos concernentes a DBO e à presença dos compostos, que provocam maus odores, existem técnicas de tratamento (stripping) para abater a carga poluidora destes despejos, que serão descritas no relatório : tecnologia de recuperação e reaproveitamento de águas.

3.3. - Branqueamento

3.3.1. - Características Gerais

Básicamente os despejos desta área podem ser divididos em dois tipos : os despejos fortemente alcalinos, originados do estágio da extração alcalina e os despejos fortemente ácidos originados do estágio da cloração.

As características destes despejos, com relação ao pH e DBO (mg/l), são indicados abaixo, através de resultados obtidos em despejos de 3 fábricas (9). Na Tabela (8) em anexo são mostradas as características dos despejos do branqueamento da indústria de papel Simão.

Fábrica Despejo Parâmetro	A		B		C	
	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino
pH	2,5	12,3	3,0	12,5	2,6	10,7
DBO	7,0	291	43-64	99-120	82	60

Devido a finalidades das operações existentes no branqueamento, ou seja, remoção da lignina presente na polpa, os despejos se apresentam bastante coloridos e tanto com relação a cor, volume e carga da DBO, são considerados os despejos que contribuem com as maiores parcelas nos despejos totais de uma fábrica de celulose branqueada.

3.3.2. - Água Utilizada

A área do branqueamento é a área que utiliza a maior quantidade de água do processo. Geralmente é estabelecido que para o branqueamento realizado em cinco estágios, o volume de água utilizada é de cerca de 190 m^3 por tonelada (5) e

que em cada estágio da lavagem considerando uma consistência média de 8% da polpa, a quantidade de água utilizada é de cerca de 12 m^3 por tonelada (6).

3.3.3. - Côr

Os despejos da área de branqueamento apresentam grande quantidade de côr, e da côr dos despejos totais de uma fábrica, contribuem com cerca de 90%. Os despejos do estágio de extração alcalina, contribuem com a maior porcentagem (cerca de 80 - 90%) da côr dos despejos da área.

Os despejos da extração alcalina tem uma côr de cerca de 9.000 unidades de platina-cobalto e os despejos do estágio de cloração, cerca de 1.300 (5).

3.3.4. - DBO

Dos despejos gerados no processo de obtenção da celulose, os despejos da área de branqueamento, são os que apresentam maior demanda de oxigênio e tem nos despejos de extração alcalina, a maior contribuição de DBO dos despejos da área, ~~considerando que neste estágio, se dá a maior produção das cloroalginas, formadas no estágio de cloração.~~

Alguns autores consideram que a DBO dos despejos do branqueamento varia de 11 - 23 Kg/t enquanto outros mencionam a faixa de 20 - 42 Kg/t. Fábricas modernas onde existem técnicas de controle internas, a DBO se situa em torno de 12 Kg/t (5).

3.4. - Recuperação de Produtos Químicos

3.4.1. - Características Gerais

Nesta área são gerados os despejos representa-
dos pelos condensados dos evaporadores, que pro-
vavelmente podem ser considerados como a maior
fonte de contaminação para a estação de trata-
mento dos esgotos (3) e os despejos fortemente
alcalinos oriundos da caustificação.

Valores de pH e DBO (mg/l) dos despejos da caus-
tificação de duas fábricas (9), são mostradas -
abaixo :

Fábrica	B	C
Parâmetro		
pH	12,9	12,0
DBO	14-97	94

Do ponto de vista qualitativo, os condensados
dos evaporadores se assemelham aos condensados
citados anteriormente.

Estes condensados que são praticamente incolo-
res não contém sólidos em suspensão e apresen-
tam alta temperatura.

Valores de pH e DBO (mg/l) dos condensados dos
evaporadores de 3 fábricas, estão indicadas
abaixo :

Fábrica	A	B	C
Parâmetro			
pH	6	7,9-11,1	8,9
DBO	59	200	270

É estimado que a quantidade de água removida do licor negro nos evaporadores de múltiplo efeito é de cerca de 6 toneladas por tonelada de polpa celulósica produzida e que esta quantidade removida é distribuída da seguinte forma : condensados dos corpos dos evaporadores : 4,6 toneladas, condensados do evaporador de superfície : 1,4 toneladas e água de selo da bomba de vácuo: 0,1 toneladas (6).

Como foi citado anteriormente para o reaproveitamento destes condensados no processo deverá ser realizado um tratamento para redução dos poluentes e como, por exemplo o tratamento por stripping de todos os condensados é anti-econômico, deverão ser escolhidos aqueles que deverão ser submetidos ao tratamento, em função do potencial poluidor.

Com relação à presença de metanol, foi experimentalmente confirmado que este aparece em maiores concentrações nos condensados de superfície e nos dois últimos efeitos, e com relação a maior concentração de compostos orgânicos de enxofre, estes se verificam nas águas de selo da bomba de vácuo.

Os condensados de primeiro efeito é claro e geralmente são usados como águas de alimentação das caldeiras e os condensados do segundo e terceiro efeitos, também considerados sem muita cor, geralmente são descarregados.

3.5. - Efluente Final

Um dos aspectos importantes relacionados às características do efluente final, se refere ao valor de pH, considerando sua influência na estação de tratamento dos despejos e quanto às características de toxicidade dos despejos. Com relação a este último aspecto em estudos realizados (9), foi demonstrado que o pH, era o fator que poderia ser o mais responsável pela toxicidade de peixes, quando os despejos são descarregados em corpo receptor. Abaixo apresentamos valores de pH do efluente final de fábricas : B e C (9), Indústria de Papel Simão (10) e da Indústria Ripasa Celulose e Papel (11) :

Fábrica	pH
B	3,4
C	3,2
Indústria de Papel Simão	2 - 12
Indústria Ripasa	2,2 - 12,5

Foram feitas, 151 determinações de pH no efluente final da Indústria de Papel Simão que revelou :

valor mínimo de pH = 2,0

valor máximo de pH = 12,0

e que :

- % de valores de pH compreendidos entre 5 e 9 - 14,6
- % de valores de pH maiores que 9 - 8,0
- % de valores de pH menores que 5 - 77,4
- % de valores de pH menores ou igual a 3 - 57,6

Considerando que 77,4% dos valores medidos teve pH abai

xo de 5 pode se afirmar que o efluente final da Indústria de Papel Simão é predominantemente ácido.

Os despejos da Ripasa indicam a faixa de variação de pH entre 2,20 e 12,50, e o valor médio das amostras compostas revelou um valor de $\text{pH} = 10,58$.

Então das quatro fontes citadas, 3 três delas apresentam um pH predominantemente ácido para o efluente final de indústrias de celulose-sulfato. Outras características do efluente final da Simão e da Ripasa, são mostradas nas Tabelas (9) e (10) em anexo.

TABELA 5 - Valores de pH, DBO e Volume dos Despejos de Fábricas de Celulose-Sulfato

Fábrica Parâmetro	A			B			C		
	pH	DBO mg/l	Volume m ³ /dia	pH	DBO mg/l	Volume m ³ /dia	pH	DBO mg/l	Volume m ³ /dia
Despejo da Madeira	-	-	-	-	-	-	8,2	48	27.252
Condensados (1)	10,1	3.720	-	-	277-718	1.362	9,5	4.410	265
Despejo Negro Diluído	-	-	-	10,5	18- 25	24.867	10,3	109	4.806
Despejos Ácidos do Branqueamento	2,5	79	-	3,0	43- 64	35.352	2,6	82	32.324
Despejos Alcalinos do Branqueamento	12,3	291	-	12,5	99-120	18.547	10,7	60	21.802
Condensados dos Evaporadores	6,0	59	-	7,9-11,1	200	2.914	8,9	270	529
Despejos Alcalinos da Refinação	-	-	-	12,5	14- 97	2.081	12	94	1.097
Despejos	-	-	-	-	-	9.348	-	-	31.188
Efluente Final	-	-	-	3,4	-	94.471	3,2	72	119263

Fonte: Howard, T.E., e Walden C.C. - Pollution and Toxicity of Kraft pulp Mill Effluents.
- Dados extraídos e elaborados da Tabela I, pág. 137.

(1) Condensados originados na Descarga do digestor e do sistema de recuperação de calor

OBSERVAÇÕES: Baseado nos valores de pH e DBO dos despejos de três fábricas de celulose, cujos dados estão dispostos na Tabela 5, as seguintes observações podem ser feitas sobre estes resultados.

- Os maiores valores de DBO são referidos para os despejos contendo alto teor de compostos orgânicos de enxofre, isto é, os condensados, onde aqueles gerados da "descarga" do digestor, apresentam os valores mais altos. Em segundo lugar aparecem os condensados dos evaporadores, sendo exceção, o valor da DBO dos despejos alcalinos do branqueamento, da fábrica A.
- O maior volume de despejo, por área, corresponde ao branqueamento, sendo que o volume dos despejos ácidos contribui com a maior parcela do total.

- O pH dos despejos líquidos são geralmente alcalinos, sendo exceção, o pH dos despejos originados no estágio da cloração. Com relação ao efluente final, tecemos algumas considerações anteriormente. As fábricas B e C, apresentam valores de pH ácidos para os efluentes finais.

A N E X O S

TABELA 6 - Características de Efluentes de descascamento por via úmida utilizando cilindro giratório

Fábrica	Sólidos em Suspensão mg/l	Cinzas mg/l	DBO mg/l	Côr APHA
1	2.017	-	480	20
2	3.171	21	605	50
3	2.875	18	987	50
Média	2.687	19,5	690	40

Fonte : Guideline - Unbleached Kraft - PB 238833/8 BE - pág. 46

TABELA 7 - Características de Efluentes de descascamento hidráulico

Fábrica	Sólidos em Suspensão mg/l	Cinza mg/l	DBO mg/l	Côr Unidade APHA
1	2.362	27	585	50
2	889	14	101	50
3	1.391	17	64	50
4	550	11	99	50
5	521	13	121	50
6	2.017	21	56	50
7	2.000	19	97	-
8	600	10	250	35
Média	1.291	16	172	48

Fonte : GUIDELINE - Unbleached Kraft - PB 238833/8 BE pag. 48

TABELA 8 - Características dos Despejos do Branqueamento da Indústria de Papel Simão

Parâmetro	Estágios	Cloração-Ext.Alcalina-Hipoclorito			Dióxido de Cloro		
	Valor Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média
Temperatura	°C	32	52	43	42	66	56,6
Alcalinidade	l/s	181	351	194	33,3	74,2	50,0
Cloro residual	mg/l	160	1.096	431	110	434	297*
Cloro consumido	mg/l	533	2.882	1.051	248	1.111	492
Sólido Sedimentável	ml/l	0,1	4,0	0,43	0,1	11	0,68

Fonte: CETESB - Relatório de Levantamento Industrial
 Indústria de Papel Simão - Jacareí
 Outubro/1974

TABELA 9 - LEVANTAMENTO INDUSTRIAL INDÚSTRIA DE PAPEL SIMÃO

Características Poluidoras do Efluente Final

IPS - JACAREÍ 1975

Parâmetro	Nº determ. Considerado	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média Aritmética	Média Geométrica	Carga (Kg/dia)
Vazão (l/s)	143	403	790	550	-	-
DBO ₅ (mg/l)	35	100	570	267	240	11400
DQO (mg/l)	41	295	1574	956	870	4100
Res. Total (mg/l)	40	698	3378	1640	1500	71300
Res. Sedimentável (ml/l)	41	0,1	100,0	21,6	13,0	-
Mercurio (mg/l)	7	0,00	1,95	1,00	-	0,047
Nitrogênio Kjeldahl Total (mg/l)	8	0,30	2,80	1,45	-	-
Óleos e graxas (mg/l)	39	4	19	11,3	-	538
Sulfetos (mg/l)	16	0,0	2,5	1,0	-	47
Sódio (mg/l)	41	75	360	231	220	10450
Fenóis (mg/l)	8	0,6	4,0	1,53	-	-

Determinações feitas em 30/10/75 e 03/11/75

TABELA 10 - Resultados analíticos das amostras compostas dos efluentes industriais da Ripasa

Determinação	Data		10.06.74.	19.03.75	27.05.75	03.06.75	Média x	Desvio padrão s
pH			11,00	11,00	10,50	9,80	10,58	0,57
Resíduo Total	mg/l		2000,00	2750,00	1730,00	1180,00	1915,00	652,92
Resíduo Fixo	mg/l		1480,00	2198,00	1220,00	860,00	1439,50	565,97
Resíduo Volátil	mg/l		520,00	552,00	510,00	320,00	475,50	105,20
Resíduo Filtrável	mg/l		1298,00	906,00	922,00	619,00	936,25	278,47
Res. não filtrável	mg/l		702,00	1844,00	808,00	561,00	978,75	585,64
Res. Sedimentável	ml/l		35,00	10,00	70,00	12,00	31,75	27,91
DBO	mg O ₂ /l		230,00	166,00	210,00	145,00	187,75	39,00
DQO	mg O ₂ /l		699,00	735,00	730,00	804,00	742,00	44,29
Óleos e graxas	mg/l		17,00	11,00	17,00	15,00	15,00	2,83
N ₂ amoniacal	mg/l		0,60	2,20	3,50	1,45	1,94	1,23
N ₂ nitrito	mg/l		0,01	0,02	**	**	-	-
N ₂ nitrato	mg/l		0,25	0,32	0,47	0,14	0,30	0,14
Fósforo	mg/l		0,50	1,00	0,25	0,17	0,48	0,37
Fenol	mg/l		0,20	0,20	0,30	0,30	0,25	0,06

Obs. : ** Análise prejudicada pela cor

BIBLIOGRAFIA

- 01 - Haynes, D.C. - Water Recycling in the pulp and paper Industry
- 02 - Guideline - Unbleached Kraft - PN 238833/8 BBE
- 03 - Warner, H.L. e Miller, B.C. - Water Pollution Control By In-Plant Measdres.
- 04 - State of art, PB - 227371/2 - ENV. PROTEC.TECH. SEREES - EPA - 122-73-164
- 05 - Nicholls, G.A. - Kraft Multistage Bleach Plant Effluent
- 06 - Nilsson, B. e Rennerfelt, J. - Tecnical and Econimic Evaluation of Internal Versus External Pulp and Paper Mill Waste Treatment
- 07 - Edde, H. e Sebbas Eva - Bergstrom - Internal Pollution Controls in the Pulping Industry
- 08 - Libb, E. - Ciência e Tecnologia de Polpa e Papel
- 09 - Howard, T.E. e Walden C.C. - Pollution and Toxicity Characteristics of Kraft pulp Mill Effluents
- 10 - CETESB - Relatório de Levantamento Industrial - Indústria de Papel Simão - Jacareí - outubro/1974
- 11 - CETESB - Relatório de Caracterização dos Despejos Líquidos - Indústria Ripasa Celulose e Papel S.A.
- 12 - Haffner, O.C. - Disposição de Resíduo Industrial de uma fábrica de celulose-sulfato - ABCP - 26/08/69

4º RELATÓRIO PARCIAL : MEDIDAS INTERNAS DE CONTROLE DE POLUIÇÃO

I - INTRODUÇÃO

II - GENERALIDADES

III - TÉCNICAS INTERNAS DE CONTROLE

III.1 - Reuso e reciclagem de efluentes dentro de cada
área de processamento

III.2 - Resumo de problemas decorrentes do reuso

III.3 - Coleta de derrames e controle de descargas acidenta
tais

III.4 - Impacto da aplicação de técnicas de controle in
termas nos efluentes líquidos industriais totais

IV - REFERENCIAS

3º RELATÓRIO PARCIAL : MEDIDAS INTERNAS DE CONTROLE DE POLUIÇÃO

I - INTRODUÇÃO

Estas medidas podem ser agrupadas de um modo simplista em :

1. Modificações de Processos, tendo como consequência:

- redução do consumo de água; e/ou
- modificação da natureza dos efluentes.

2. Reciclagem de Águas, dentro do processo.

3. Reuso de Águas (de processo para processo).

4. Controle de descargas acidentais e derrames.

Entretanto na maior parte das vezes as três primeiras formas acima são encontradas inter-relacionadas nos projetos que visam a redução do potencial poluidor da indústria.

Apresenta-se aqui uma listagem de medidas de controle que, a partir da literatura especializada sobre o assunto, pode se inferir estejam já em fase industrial definitiva.

Poucas, mais sujeitas a controversias são descritas tal como se encontram reportadas. Constatou-se ainda que existe um grande número de medidas propostas ainda em fase especulativa ou de laboratório e estas não foram abordadas.

Dentre as medidas aqui citadas encontram-se principalmente técnicas de reuso e reciclagem.

II - GENERALIDADES

Se se definir uso de água numa indústria como toda a água em

volvida nos processos empregados independentemente de sua origem pode-se estabelecer fator de reuso como:

$$\text{fator de reuso} = 100\% \frac{\text{uso de água} - \text{água de reposição}}{\text{água de reposição}}$$

Em pesquisa realizada em 1966, encontrou-se que a indústria de polpas celulósicas Kraft branqueadas apresentava o maior fator, de 320% enquanto a de polpas não-branqueadas 260% (ambos os fatores referem-se a indústria integradas e é, incluindo a produção de papel) (1). Para estas indústrias existem evidências que indicam a possibilidade de fatores muito maiores, acima de 800% (e até um exemplo isolado de fator igual a 1.600% (1)). A pesquisa concluía que numa indústria Kraft típica o uso de água atingia a aproximadamente 680 m³/t de polpa produzida; estudos realizados em 1969 indicam a possibilidade de limitar a água de reposição a 70 m³/t polpa, empregando ao máximo as técnicas de reuso disponíveis. Destes dois números chega-se efetivamente a um fator de reuso superior a 800% :

$$\text{fator de reuso (\%)} = \frac{680 - 70}{70} \times 100 = 897\%$$

O aumento do fator de reuso que parece estar se verificando na indústria de celulose Kraft tem, entre outros, como incentivo importante a minimização dos custos de controle de poluição. No caso brasileiro não existem dados sistemáticos que permitam verificar se existe a mesma tendência, se algum esforço está sendo feito no mesmo sentido e mesmo qual a situação atual do uso da água na indústria.

Na descrição de técnicas de controle a seguir, ter-se-á em mente o processamento básico apresentado no relatório parcial nº2 . As áreas referidas a seguir são aquelas já citadas, quais sejam :

1. Preparo da madeira e obtenção da polpa celulósica
2. Branqueamento
3. Recuperação de produtos químicos

III - TÉCNICAS INTERNAS DE CONTROLE

III.1 - Reuso dos efluentes de cada área de processamento

1. Preparo da madeira e obtenção da polpa celulósica

Preparo da Madeira

Os usos comuns da água nesta área são em calhas para transporte hidráulico de toras, fossa de águas quentes, descascadores por jatos d'água ou via úmida e chuveiros de limpeza de toras.

Os efluentes desta área não são geralmente reutilizados em outras (Mas ao contrário vários efluentes de outras áreas podem ser reusados aqui como veremos adiante). Uma possibilidade para estes despejos líquidos é a sua reciclagem após gradeamento e remoção de areia.

Os resíduos sólidos, cascas de árvore e finos da operação de picagem podem ser incinerados para geração de calor (As cascas removidas por via úmida tem de ser secadas até certo ponto antes da incineração, o que pode ser conseguido em prensas mecânicas).

Cozimento, Lavagem, Depuração e Espessamento

- reuso dos condensados do tanque de descarga :
- os vapores dos tanques de descarga após passarem por trocadores de calor para recuperação de

calor condensam-se e estes condensados podem ser reusados em vários pontos do processo para (2) :

- lavagem da polpa após a digestão ou após os 2 primeiros estágios do branqueamento;
- diluição da polpa antes da depuração;
- dissolução do fundido do forno de recuperação;
- diluição na seção de caustificação;
- preparo da madeira (descascamento).

Podem surgir problemas de odores devido ao reuso destes condensados.

reuso dos condensados dos trocadores de calor do digestor (aquecimento indireto do digestor (2)) : tem basicamente as mesmas possibilidades de reuso que o condensados do tanque de descarga.

reuso dos condensados dos gases de alívio do digestor (2) : pode ser feito nas fábricas que fazem recuperação de aguarrás (*), retirando-se o condensado como descarga de fundo do decantador onde se faz a separação daquele produto. Este condensado não tem volume importante mas é muito mal-cheiroso por conter grandes quantidades de metil-mercaptanas e dimetil-sulfetos. Assim ele só é reusado após tratamento para remoção destas substâncias ("stripping") ou em processos onde os odores possam ser evitados (exemplo é, como água dos chuveiros do filtro de lodo calcáreo, com pH elevados).

(*) Aguarrás : substância que contém 50% a 60% de alfa pineno, 15% a 20% de beta-pineno e 10% a 15% de terpenos monocíclicos, e como impurezas mais comuns sulfeto de metila e mercaptanas.

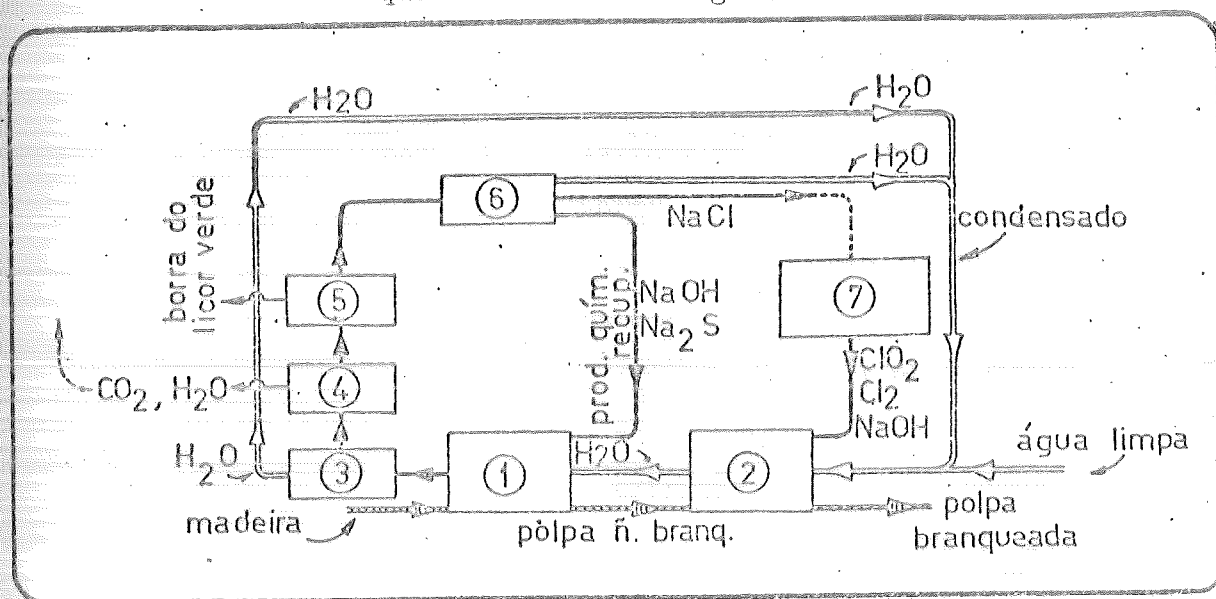
• reuso do filtrado dos espessadores (1) (2) : O reuso destes despejos é de suma importância para se diminuir o volume de água de reposição nesta área. Ele pode ser reusado como água de diluição antes da depuração (ou peneiramento) ou nos chuviros das peneiras, sempre misturado com uma parcela de água de reposição. Esta água de reposição poderá ser inclusive um outro efluente como por exemplo, condensados, águas da máquina de papel, sendo preferíveis os que contiverem menos sólidos dissolvidos. A adição de água de reposição é necessária para evitar o aumento contínuo da concentração de sólidos dissolvidos, evitar problemas de espuma e excessiva demanda de cloro caso se faça branqueamento a seguir.

2. Branqueamento

A área de branqueamento pode se constituir na fonte de metade do volume total de despejos de uma indústria de celulose e ser responsável por 80% a 90% da carga total de cor. É também a área onde, pode-se perceber, maiores esforços vem sendo feito no sentido de maximizar o reuso dos efluentes. E também aqui, como em outras áreas, as causas destes esforços podem ser encontradas nas necessidades de recuperar produtos químicos, diminuir os gastos de água, e minimizar o impacto ambiental da indústria.

São muito diversificados os métodos de branqueamento, para cada um deles se aplicando determinado procedimento de reuso. Mas de uma forma geral a tendência que se pode observar é para lavagem em con

tra-corrente da polpa celulósica dentro da planta de branqueamento, podendo esta lavagem em contra corrente se estender também à área de obtenção da polpa, utilizando-se os efluentes da área de branqueamento. Neste último caso são requeridas modificações de processo importantes, podendo ele ser considerado como o extremo da tendência. As propostas mais recentes para minimização de consumo chegam à eliminação total do efluente das fábricas de celulose pelo emprego deste procedimento geral de lavagem em contra-corrente. Uma destas propostas é a que se ilustra na figura abaixo :



Indústria de polpas celulósicas Kraft branqueadas, sem geração de despejos líquidos (5)

Legenda

- 1 - Obtenção da polpa celulósica
- 2 - Branqueamento
- 3 - Evaporação do licor negro
- 4 - Forno de recuperação
- 5 - Preparação do licor branco
- 6 - Evaporação do licor branco
- 7 - Produção de produtos químicos do branqueamento

Acompanhando a tendência citada, aparecem em literatura diversos exemplos de arranjos possíveis de reuso por lavagem em contra corrente, dentro da planta de branqueamento. Nestes casos, cada estágio tem um reservatório ou caixa de nível que coleta os efluentes, para serem reusados (vide Fig. 2 Rel. 2). Estes reusos podem ser tais como :

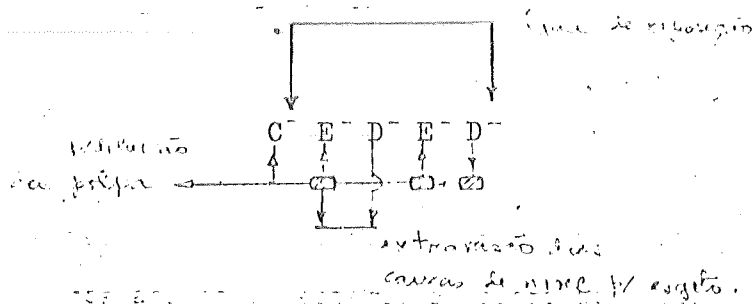
- reuso do efluente para diluição da polpa na caixa de chegada do lavador do mesmo estágio (tradicional);
- reuso do efluente em chuveiros dos filtros rotatórios de outros estágios.

Para ilustração, alguns exemplos de literatura são:

Exemplo 1 : lavagem em contra corrente, sequência CEDED

Redução de consumo obtido : de $47 \text{ m}^3/\text{t}$ para $24 \text{ m}^3/\text{t}$

- lavagem da polpa após cloração com água de reposição e efluente da 1ª extração
- lavagem da polpa após 1ª extração alcalina com efluente da 2ª extração alcalina
- lavagem da polpa após 2ª extração alcalina com efluente do 2º estágio de dióxido.



Exemplo 2 : lavagem em contra corrente, sequência

CEHDED

Redução de consumo obtido : de $88 \text{ m}^3/\text{t}$
para $40 \text{ m}^3/\text{t}$.

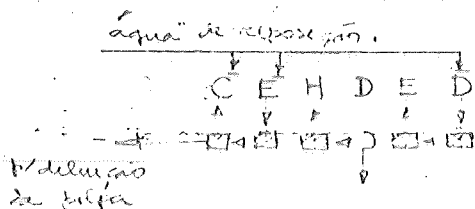
- lavagem da polpa após estágio de hipoclorito com efluente do 2º estágio de dióxido.
- lavagem da polpa após 2º estágio de dióxido com efluente da 2ª extração alcalina.



Exemplo 3 : lavagem em contra corrente, sequência

CEHDED :

- lavagem da polpa após cloração com efluente da 1ª extração alcalina.
- lavagem da polpa após estágio de hipoclorito com efluente da 2ª extração alcalina.
- lavagem da polpa após 2º estágio de extração alcalina com efluente do 2º estágio de dióxido.



Nestes três exemplos citados os efluentes resultantes da planta compõem-se principalmente dos despejos ácidos do estágio de cloração e dos despejos

fortemente alcalinos e coloridos do 1º estágio de extração alcalina.

A tabela abaixo amostra o impacto da aplicação de técnicas de reuso na redução de consumo de plantas de branqueamento de indústrias diversas. O valor tradicional (*) que se deve tomar para efeito de comparação é o de $38 \text{ m}^3/\text{t}$. estágio (2).

Consumo de água em planta de branqueamento que empregam técnicas de reuso

TABELA I

Fonte	Consumo Total		Consumo de água fresca	
	m^3/t	m^3/t estágio	m^3/t	m^3/t estágio
-	-	-	-	-
1	38 - 61	9,5 - 15,2	-	3,8
2	24	4,8	-	-
3	40	6,7	-	-
4	31 - 52	6,2 - 10,5	-	-
5	54 - 86	9 - 14,3	-	-
6	45,5	9,1	17	3,4
7	94	31,3	94	31,3
8	114	28,5	114	28,5

- 1 - Indústria citada em ref (1)
- 2,3 - Indústrias citadas em ref(2)
- 4,5 - Valores médios para 20 indústrias americanas citado em ref (3)
- 6 - Indústria citada em ref(3) (valor estimado)
- 7 - Indústrias citadas em ref (4) (valores a serem confirmados)

Obs.: O termo tradicional consta aqui como na referência original. Não se pode relacionar esta afirmativa a níveis de tecnologia.

Os procedimentos específicos de reuso para cada caso citado na Tabela anterior não foram detalhados, mas se norteiam pela orientação geral já comentada.

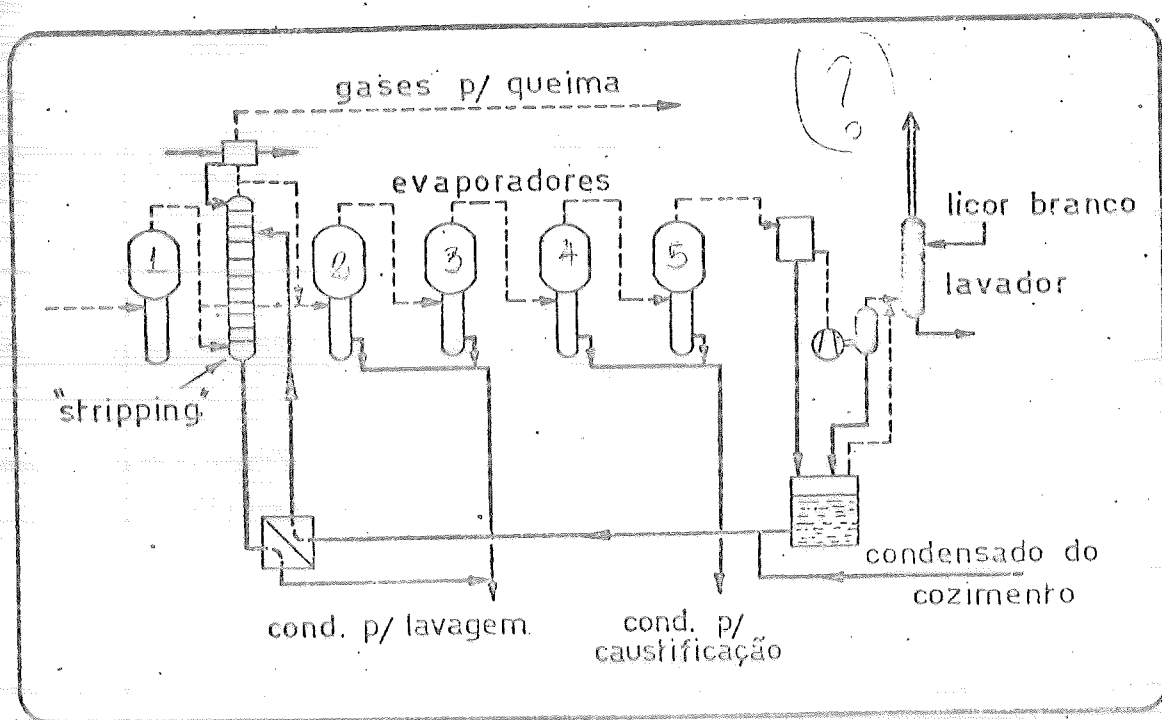
3. Recuperação de Produtos Químicos

Esta área encerra processos que podem ser considerados como geradores de grande parte da contaminação ocasionada pela indústria, se medida em termos de Demanda Bioquímica de Oxigênio. Por exemplo os condensados combinados representam 70% da carga de DBO em uma indústria de polpas celulósicas não branqueadas e 25% em uma indústria integrada (polpa e papel) (2). Daí a importância particular que assume o reuso destes, dentro da própria área ou em outras, principalmente o dos condensados dos evaporadores.

reuso dos condensados dos evaporadores de múltiplo efeito: os condensados dos evaporadores de múltiplo efeito podem ser usados em pontos tão diversos como lavagem da polpa, lavagem dos sedimentos do licor verde, lavagem do lodo calcáreo, chuveiro dos filtros de cal, retro-lavagens dos filtros do licor branco, no descascamento da madeira e na lavagem dos gases do forno de cal. São águas claras, com poucos sólidos dissolvidos, mas contaminadas por ácido sulfídrico e mercaptanas. Estas características fazem com que surjam problemas de odores quando os condensados combinados (incluindo o da digestão) são utilizados na lavagem da polpa; este problema pode entretanto ser evitado fazendo-se um tratamento prévio dos condensados em sistemas de "stripping". Mas co

mo o tratamento é extremamente oneroso se aplica do a grandes volumes existem propostas de separação destes condensados segundo sua origem, submetendo a tratamento apenas os mais contaminados. (entre eles os condensados oriundos dos condensados do último estágio, assim como as águas de selo da sua bomba de vácuo).

Deve-se notar que o reúso sem tratamento dos condensados contaminados não diminui a carga poluidora em termos de DBO, da indústria. Um dos esquemas de manipulação destes condensados é apresentado abaixo para ilustração.



- reúso das águas do lavador de gases do forno de cal (contendo CaCO_3), na lavagem do lodo calcáreo. Pode-se também fazer a reciclagem desta água, com uma decantação prévia.
- reúso das águas do lavador de gases após o precipitador eletrostático na lavagem dos sedimentos do licor verde ou do lodo calcáreo. Estas águas também podem ser recicladas.

A Tabela a seguir resume as principais fontes de efluentes reusáveis e sua forma de reuso.

TABELA

Reuso de Água em Indústrias Kraft

<u>FONTE</u>	<u>REUSO</u>
Cozimento, Lavagem, Depuração e Espessamento	
. condensados do tanque de descarga e dos trocadores de calor do digestor. . condensados dos gases de alívio do digestor. . filtrado dos espessadores. . condensados dos gases de alívio do digestor	. lavagem da polpa, água de chuveiros de filtros, dissolução do fundido, preparo da madeira. . água dos chuveiros do filtro de lodo. . água de diluição antes de pe neiramentos e depurações . diluição da polpa.
Branqueamento	
. filtrado dos lavadores	. diluição da polpa, água de chuveiros.
Recuperação de Produtos Químicos	
. condensados dos evaporadores de múltiplo efeito . . águas do lavador de gases do forno de cal. . água do lavador de gases após o precipitador eletrostático . água de refrigeração da casa de força . outras águas de refrigeração	. lavagem da polpa, da borra do licor verde, do lodo calcáreo, no filtro de lodo, no filtro de licor branco, no preparo da madeira. . reciclagem . reciclagem ou lavagem de lodo ou lavagem da borra do licor verde . água de processo . água de processo

III.2 - Resumo de problemas decorrentes do reuso

Em alguns dos procedimentos de reuso descritos já se adiantam problemas que surgem de sua implantação. A seguir apresenta-se um resumo dos problemas decorrentes do reuso de efluentes, dentro da indústria como um todo (6) (7).

1. Crescimento de fungos e microorganismos que entopem equipamentos, prejudicam a drenagem de água das polpas e resultam em celulose mais suja.
2. Aumento de acidez, resultando em corrosão e diminuição da resistência das fibras.
3. Aumento da concentração de sólidos dissolvidos orgânicos e inorgânicos que contribuem para o aparecimento de problemas de cor e odor no produto final e ainda para surgimento de incrustações e problemas de corrosão e de espumas.
4. Aumento de temperatura que podem ser bons ou maus dependendo do processo, mas que aceleram os processos de corrosão galvânica e diminuem a eficiência das bombas de vácuo.

III.3 - Coleta de Derrames e Controle de Descargas

Uma parcela importante da capacidade poluidora potencial da indústria de celulose Kraft deve-se a extravazões (de excessos), derrames e vazamentos que ocorrem devido a fatores tais como falhas de equipamento, paralizações forçadas e de rotina etc... A minimização de problemas desta natureza é conseguida através de medidas como as abaixo resumidas :

- devem-se prever grandes capacidades de reservação para os licores negro fraco e forte, bem como para os produtos químicos da planta de recuperação. Estas reseruações visam atender situações de desequi líbrio no processo de produção, como por exemplo, a paralisação da evaporação por problemas nos evapora dores, tais como tubulações rompidas, falta de ener gia, mau funcionamento de bombas, etc.
- todos os equipamentos, ou mesmo áreas, onde podem ocorrer derrames e vazamentos devem ser completamen te circundadas por sistema de coleta destes líqui dos. Estas áreas são aquelas onde se localizam os digestores e tanques de descarga, evaporadores e forno de recuperação, principalmente.
- monitoramento contínuo nas tubulações de esgoto pa ra detecção imediata de derrames que estejam ocor rendo.

III.4 - Impacto da Aplicação de Técnica de Controle Internas aos Efluentes Líquidos Industriais Totais

A aplicação de combinações possíveis de técnicas in ternas de controle levam a modificações de volumes e características dos efluentes líquidos industriais, como as já citadas para a área de branqueamento. (re duções de consumo resumidas na Tabela I). Do ponto de vista da indústria como num todo são poucos os dados obtidos que ilustram a influência da aplicação das téc nicas em questão. Assim mesmo estes dados, para se tornarem úteis têm de ser interpretados de maneira bastante livre, como se vê abaixo :

• Kraft. não branqueada :

- consumo médio de água de reposição numa fábrica "convencional" - $110 \text{ m}^3/\text{t}$ (8) *(integrar)*
- efluentes de indústrias que empregam técnicas internas de controle (dois exemplos) (7) :

	Vazão m^3/t	DBO Kg/t
1º exemplo -	58,4	22,5
2º exemplo -	41,7	17,0

Assimiliando o primeiro valor de água de reposição de uma fábrica "convencional" aos efluentes desta mesma fábrica, pode-se dizer que o emprego de técnicas de controle pode : reduzir a vazão de $110 \text{ m}^3/\text{t}$ para vazões entre 40 a $60 \text{ m}^3/\text{t}$ (fábricas com técnicas internas). Ou seja pode-se atingir uma redução de 45% a 65% do volume dos efluentes totais da indústria.

• Kraft branqueada :

- consumo médio de água de reposição de fábrica "convencional" - $163 \text{ m}^3/\text{t}$ (8)
- carga de DBO média de uma fábrica "convencional" 35 a $50 \text{ Kg}/\text{t}$ (3)
- consumo médio de água de reposição de fábrica que aplica técnicas de reuso - $70 \text{ m}^3/\text{t}$ (1)
- carga de DBO média de uma fábrica que aplica técnicas de reuso - $15 \text{ Kg}/\text{t}$ (3)

Como no caso acima assimila-se água de reposição a efluente (Neste caso pode-se verificar que os valores são coerentes, conforme Tabela A do Relatório - nº 2). Assim o emprego de técnicas de controle (como sempre não especificadas), pode :

- reduzir a vazão de efluente de $160 \text{ m}^3/\text{t}$ para $70 \text{ m}^3/\text{t}$ ou seja obter uma redução de 55% da vazão lan

çada.

- reduzir a carga de DBO de 35 a 50 Kg/t para 15 Kg/t ou seja obter uma redução de 50% a 70% da carga lançada.

IV - REFERENCIAS

- (1) - Haynes, Deney C. - "Water recycling in the pulp industry"
Tappi vol. 57, nº 4.
- (2) - Warner, Harold L. e Miller, Byron C. - "Water Pollution
control by in plant measures" Tappi vol. 46, nº 4.
- (3) - Edde Howard e Sebbas Bergstrom Eva - "Internal pollution
control in the pulping industry" JNPCE vol. 46, nº 11.
- (4) - Yaukowsky, A.A. - "Reducing the water consumption in a
Kraft Bleachery" vol. 55, nº 6.
- (5) - Rapson, N. Howard e Reeve, Douglas W. - "The Effluent
Free Bleached Kraft Pulp Mill - The Present State of
Development".
- (6) - EPA - Technical Series - "Kraft Pulping Effluent Treatment
and Reuse : State of Art".
- (7) - Developments Documents for Effluents Guideline Limitations
"Unbleached Kraft" - EPA.
- (8) - Haynes, DC - "Water Reuse" Tappi vol. 49, nº 9.

50 Pp
Copia

POLUENTES ATMOSFÉRICOS

1. EMISSÕES GASOSAS

Do ponto de vista da poluição do ar o fator mais notável nas indústrias de papel é o odor. O odor característico proveniente de uma instalação de produção de celulose pelo processo Kraft é principalmente devido à presença da mistura de sulfeto de Hidrogênio, metil mercaptana, sulfeto de dimetila, e dissulfeto de dimetila.

Todos estes gases contêm enxôfre que é um elemento necessário no licor de cozimento do processo Kraft. Sulfeto de Hidrogênio, metil mercaptana, sulfeto de dimetila e dissulfeto de dimetila são chamados compostos reduzidos de enxôfre, e os últimos três são também classificados como compostos orgânicos de enxôfre.

As emissões de sulfetos de hidrogênio são advindas da quebra de uma base fraca característica do licor de cocção do processo Kraft, o sulfeto de sódio. Este gás pode ser gerado também por má operação do forno de recuperação. A metil mercaptana e o sulfeto de dimetila são formados em reações com a lignina da madeira.

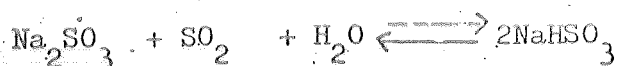
O sulfeto de dimetila é formado pela oxidação dos grupos mercaptana derivados da tiolignina.

Características dos principais efluentes gasosos de uma instalação Kraft :

Composto	Odor Característico	Côr	Limite de Explosividade	
			Min.	Máx.
SO ₂	Sufocante	-	não explosivo	
H ₂ S	Ovo podre	-	4,3%	46%
CH ₃ SH	Repolho podre	-	3,9%	22%
CH ₃ SCH ₃	Sulfetos vegetais	-	2,2%	9%

Dióxido de Enxôfre

As emissões de dióxido de enxôfre resultam da oxidação de compostos reduzidos de enxôfre. Uma fonte potencial de dióxido de enxôfre é a caldeira de recuperação, onde gases reduzidos de enxôfre podem ser oxidados na fornalha. O dióxido de enxôfre é prontamente absorvido pelo licor negro alcalino no evaporador de contato direto, de acordo com as seguintes reações :

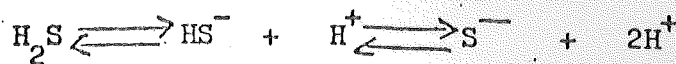


Esta reação ocasionará uma queda no pH do licor, pela redução do alcali livre.

As principais fontes de dióxido de enxôfre são as caldeiras de geração de energia e a fornalha de recuperação. As emissões da caldeira de geração de energia dependem do tipo de combustível e da sua porcentagem de enxôfre.

Sulfeto de Hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio se ioniza parcialmente em solução aquosa. A ionização acontece em dois estágios com a formação de hidrossulfeto, sendo que com o aumento do pH formam-se ions sulfeto.



aumento de pH

O licor negro contém uma alta concentração de sulfeto de sódio dissolvido em uma solução fortemente alcalina. Se o pH diminuir, o sulfeto de sódio poderia se hidrolizar a hidrossulfeto de sódio e com pH abaixo de 8 uma quantidade razoável de sulfeto de hidrogênio ionizado poderia ser formada, conforme a reação de equilíbrio se move da direita para a esquerda. Com o pH igual a 8 a maioria do sulfeto de hidrogênio forma ions hidrossulfeto. Assim sendo, nas condições normais do licor negro há uma pequena quantidade de sulfeto de hidrogênio dissolvido.

Devido ao equilíbrio entre o ion hidrossulfeto e o vapor d'água, o sulfeto de hidrogênio pode ser desprender do licor negro nas saídas de vapor. Pode, então, haver problemas na área de evaporação.

O sulfeto de hidrogênio é formado na fornalha de recuperação, na atmosfera redutora encontrada nas seções mais baixas, conforme os compostos contendo enxofre são volatilizados e reduzidos.

Em uma fornalha operada normalmente o sulfeto de hidrogênio se oxida transformando-se em dióxido de enxofre (que é absorvido em grande parte dentro da fornalha) nas regiões de combustão, antes dos gases de exaustão abandonarem a fornalha. O sulfeto de hidrogênio representa a maior emissão gasosa do processo Kraft.

Metil Mercaptana

A metil mercaptana é um composto reduzido de enxofre que é formado durante o cozimento pela reação do ion hidrossulfeto com a metoxi-lignina componente da madeira.



4

A metil mercaptana se dissociará em solução aquosa a ion metil mercaptídico. Esta reação é completada com pH por volta de 12 :



A metil mercaptana estará presente em baixas concentrações como um gás dissolvido no licor negro. Conforme o pH diminui, o equilíbrio mostrado acima tende para a esquerda e a metil mercaptana gasosa se desprende. A metil mercaptana é emitida primeiramente no alívio do digestor e no soprimento onde é formada, também no tanque lavagem da polpa marrom onde o pH do licor cai abaixo do ponto de equilíbrio. Sua emissão diminui à medida que decresce a sua concentração residual no licor.

Dimetil Sulfeto e Dimetil Dissulfeto

O sulfeto de dimetila é formado através da reação de ions metil mercaptídicos com a metoxi-lignina, componente da madeira. No entanto, ela não se dissocia como o sulfeto de hidrogênio e a metil mercaptana.

As temperaturas normais do licor (50 à 80°C) o sulfeto de dimetila é altamente volátil. O dissulfeto de dimetila é formado pela oxidação da metil mercaptana através do sistema de recuperação, especialmente nas torres de oxidação.

O dissulfeto de dimetila tem o ponto de ebulição mais alto do que os outros compostos e sua retenção no licor é a maior de todas.



2. MATERIAL PARTICULADO

A maior fonte de emissão de particulados é a fornalha de recuperação

5.
ração. Outras fontes são os fornos de cal, tanque de fundentes e a caldeira de geração de energia.

O licor negro é concentrado até conter de 60 à 65% de sólidos, sendo então injetado na fornalha de recuperação. Os seus componentes orgânicos são recuperados sob a forma de fundido. A queima do licor negro libera uma quantidade apreciável de particulados, e a composição dos sólidos arrastados pelos gases de exaustão da fornalha depende das condições de operação da fornalha e da composição do licor. Usualmente Na_2SO_4 , Na_2CO_3 e NaCl constituem de 75 à 90% em peso dos particulados emitidos. O restante é composto de NaHCO_3 , material orgânico não queimado e cinza solúvel em água.

O fundido recuperado é dissolvido em água no tanque de dissolução. Devido à violência da reação entre as gotas do fundido e a água, desprende-se uma certa quantidade de vapor de água contendo compostos de sódio dissolvidos, os quais são descarregados na atmosfera.

As caldeiras alimentadas parcial ou totalmente com cascas são outra fonte de emissão de particulados, sendo este particulado constituído principalmente por cinzas.

FONTEEMIÇÃO/CATEGORIA

Digestor	Vapor de água e gases odoríferos.
Depuradores e Tanques de Lavagem	Névoas e vapores orgânicos e gases odoríferos.
Armazenamento do Licor Negro	Gases odoríferos.
Torre de oxidação do Licor Negro	Gases odoríferos, vapores orgânicos
E.V. de Múltiplo Efeito	Gases odoríferos.
Caldeira de Recuperação	Particulados gases odoríferos e outros gases, incluindo SO_2 .
Tanque de Dissolução de Fundidos	Névoas e gases odoríferos.
Forno Rotativo de Cal	Todas as categorias.
Tanque de Caustificação	Névoas
Planta de Branqueamento	Névoas e outros gases.
Caldeira para geração de energia	Particulados e outros gases.
Manuseio de Materiais	Particulados.

CATEGORIAS GERAIS

COMPOSIÇÃO QUALITATIVA

Particulados

Carbonato de Sódio, Sulfato de Sódio, Cal, Óxido de Sódio, Carbono, Cinzas.

Névoas

Carbonato de Sódio, Sulfato de Sódio, Licor Negro, Soda Nipoclorito e Gases Sulfurosos.

Gases Odoríferos

Sulfeto de Hidrogênio, Metil Mercaptana, Sulfeto de Dimetila, Disulfeto de dimetila, Etil Mercaptana, Isopropil Mercaptana, N-propril mercaptana, Sulfeto de Etila e outros.

Outros gases (menos odores, incluindo vapores orgânicos)

Monóxido de carbono, dióxido de enxôfre, Cloro, Dióxido de Cloro, Bióxido de Carbono, Álcool Metílico, Álcool Etílico, Acetona, Alfa-benzo pirêno.

3. EFEITO DAS ESPÉCIES DE MADEIRA SOBRE A FORMAÇÃO DE ODOR

Investigações efetuadas indicaram as quantidades de compostos reduzidos de enxôfre produzidos no cozimento de madeiras duras são maiores do aquelas produzidas, nas mesmas condições, a partir de madeiras moles. Para as madeiras duras há inicialmente uma grande produção de odores, que no final se aproxima de uma constante, aproximadamente 10% maior do que a das madeiras moles. Em vista disso, um cozimento de madeira dura produzirá, durante 4 horas, 30% maior quantidade de odores do que um cozimento de madeiras moles. Paralelamente, as madeiras moles contêm mais resina o que ocasiona a formação de espumas. Os ácidos graxos que compõem as resinas reagem com a soda dando origem aos sabões que geram as espumas. Este fato aumenta o consumo de soda no processo e exige a colocação de aditivos anti-espumantes.

Por outro lado existe a possibilidade de recuperação das resinas, sendo que nos EUA existe grande produção de ácidos graxos e breu a partir de sistemas de recuperação instalados junto às indústrias de celulose. É possível também, a recuperação de terebentina, que apesar de impura (enxôfre e outros compostos) é comercializável.

As principais famílias de madeiras usadas no Brasil para obtenção de celulose são as seguintes :

Araucaria : matéria prima boa para a celulose, fibra ^{longa} ~~curta~~ e não contém resinas. Seu uso está diminuindo de intensidade, pela extinção das florestas já existentes devido ao caráter predatório da extração ali efetuada. Algumas indústrias estão misturando esta madeira com o pinus, de crescimento mais rápido, e que provavelmente irá substituí-la para esta finalidade.

Pinus : madeira mole, resinosa, fibra longa.

Eucalyptus: madeira dura, não resinosa, fibra curta.

4. CONTROLE DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Digestor

Os vapores não condensáveis podem ser incinerados no forno de cal ou fornalhas especialmente construídas para esta finalidade.

Em operações deste tipo deve-se fazer a condensação de vapor d'água e de outros vapores condensáveis antes da queima.

Os não condensáveis podem ser armazenados em reservatórios esféricos (vaposphere) para se garantir um fluxo constante de combustível para a queima. Estes reservatórios são providos internamente de um diafragma horizontal e tem sido usados na queima de gases no forno de cal. Os gases, por serem explosivos, devem ser diluídos antes de sua entrada na fornalha, e a instalação de queima é dotada de retentor de chama para evitar retorno e consequentemente reduzir o perigo de explosão.

A figura 1 nos mostra o esquema básico de uma instalação de queima para esta finalidade.

5. SISTEMA DE RECUPERAÇÃO

Oxidação do Licor Negro

A oxidação do licor negro pode reduzir significativamente as emissões de gases odoríferos do processo Kraft. Pelo seu alto potencial de redução de odor e de perdas de enxofre, este procedimento está se tornando parte integrante do sistema de recuperação.

10

A oxidação do licor negro não só reduz odor e perdas da fornalha de recuperação e do evaporador de contato direto, mas também reduz as perdas do evaporador de múltiplo efeito, se for oxidado o licor negro fraco.

Outras vantagens da oxidação :

1. Aumento na sulfidez do licor de cozimento
2. Reuso do condensado do evaporador
3. Redução de cal necessário para a caustificação
4. Melhoria e operação uniforme dos evaporadores de múltiplo efeito
5. Redução de Corrosão
6. Melhora na combustão do licor negro

As reações químicas envolvidas na oxidação do licor negro são complexas, compostos orgânicos e compostos de enxofre reagem com o oxigênio contido no ar.

As reações predominantes são as seguintes :



No caso do licor negro ser oxidado a temperatura muito baixas poderá se formar enxofre elementar ao invés de tiosulfato. Isto deve ser evitado porque durante a evaporação do licor, o enxofre elementar reage com o hidróxido a altas temperaturas, revertendo parcialmente a ions sulfeto.

O valor da oxidação para uma instalação com a caldeira de recuperação funcionando sobrecarregada depende da operação do evaporador de contato direto e do lavador instalados para a recuperação de calor e de substâncias químicas dos gases. A oxidação não pode controlar a emissão de sulfeto de hidrogênio de uma caldeira atuando com sobrecarga, porque esta emissão é afetada principal

mente pela relação ar/sólidos no licor negro e pelo método de distribuição de ar.

Para a redução da concentração do sulfeto de hidrogênio nos gases de exaustão, o evaporador de contato direto e o lavador tem papel muito importante. O licor negro oxidado contém tiosulfato de sódio e quase nenhum sulfeto de sódio. O dióxido de carbono e o dióxido de enxofre existentes nos gases de exaustão da fornalha de recuperação não reagem com o tiosulfato de sódio, assim não ocorre a formação de sulfeto de hidrogênio.

O hidróxido de sódio formado durante a oxidação, também reage com o dióxido de enxofre e sulfeto de sódio, aumentando ainda a absorção destes gases. Isto indica que a oxidação do licor negro reduz as concentrações do dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio, nos gases de exaustão da fornalha de recuperação.

Com a oxidação do licor negro a concentração do licor negro pode ser reduzida de 90 a 98% obtendo-se uma significativa redução do odor.

Numa instalação de processamento Kraft pode-se fazer a oxidação do licor negro fraco e do licor negro forte.

Oxidação do Licor Negro Fraco (14 a 18% de sólidos)

Reduz emissões de gases odoríferos no evaporador de contato direto, no evaporador de múltiplo efeito e produz condensados mais limpos. Uma torre de pratos ou uma torre de recheio promovem contato entre o licor negro e o ar.

As gotas arrastadas pelo ar são coletadas em um ciclone. O licor negro oxidado vai então para um tanque de espuma (tempo de retenção : 5 minutos), onde a espuma é dissipada por sistemas mecânicos.

Após esta operação o licor negro é bombeado para os evaporado

res de múltiplo efeito para maior concentração.

A figura 2 nos mostra o esquema básico de uma instalação de oxidação de licor negro fraco.

Oxidação do Licor Negro Forte

É uma técnica mais recente aplicada após os evaporadores de múltiplo efeito.

O sistema introduz ar comprimido no tanque de oxidação. Para reduzir a espuma o licor é aspergido no topo do tanque. Um ciclo ne é empregado para reter as gotículas arrastadas pelo ar de borbulhamento. É requerido tempo de retenção acima de 2 horas.

A figura 3 nos mostra o esquema básico de uma instalação para este procedimento.

A tabela 1 nos mostra os valores comparativos das emissões de uma fornalha de recuperação operando a capacidade de projeto, sem e com oxidação.

Tabela 1 - Efeito de Oxidação do Licor Negro em uma fornalha operando à Capacidade de projeto

Sem oxidação (LBS/ADT ⁺)		Com oxidação	
SO ₂	H ₂ S	SO ₂	H ₂ S
0,02	23,68	0,03	2,23
0,01	24,87	0,11	3,41
0,08	23,00	0,03	2,67
0,11	23,46	0,06	1,08
		0,38	0,82
		0,20	0,49
		0,02	0,88
			0,77
Média	0,06	0,12	1,55
Emissão Média			
Total	23,81		1,67

* ADT - Ton. seca ao ar

Operação da Caldeira de Recuperação

Uma caldeira operando acima de sua capacidade de projeto gera grandes quantidades de poluentes e utilização de maior excesso de ar secundário.

Para se evitar o superaquecimento é frequentemente necessário reduzir-se a quantidade de ar secundário. Isto causará menor oxidação dos gases orgânicos e o resultado é o lançamento de sulfeto de hidrogênio e outros compostos orgânicos de enxofre.

Tanque de Fundentes

Placas de malhas finas e ventiladores são usados para melhorar o desempenho de eliminadores de névoas e espargidores de água, lavadores venturi, torres de recheio e outros tipos de lavadores são também usados para controlar esta fonte.

Forno Rotativo

Vários tipos de lavadores podem ser usados no controle desta fonte, sendo o mais usado o lavador venturi, seguido de um coletor ciclônico para a retenção das gotas arrastadas.

Taxas de Emissão de Particulados

Fornalha de Recuperação e Evaporadores de Contato Direto

Esta é a maior fonte de material particulado no processo Kraft. A faixa de emissões na fornalha de recuperação e evaporadores de contato direto (cascata e ciclone) é 75 a 125 lb/ADT sem equipamento de controle.

Usando-se um lavador evaporador venturi após a fornalha as emissões estão na faixa de 2 a 40 lb/ADT.

Forno Rotativo

A faixa de emissão de particulados antes do equipamento de con
trole vai de 20 a 65 lb/ADT.

Tanque de Fundentes

A emissão deste equipamento vai de 4,0 a 6,0 lbs/ADT.

Taxas de emissões gasosas

A tabela 2 nos mostra as faixas de emissões encontradas nas ins
talações que produzem polpa pelo processo Kraft.

TABELA 2 - Dados de Emissão do processo Kraft (lb/ADT*)

	SO ₂	H ₂ S	***MeSH	MeSMe	MeSSMe
Digestor	0 - 0,01	0,01 - 0,12	0,02 - 0,40	0,40 - 2,50	0,20 - 1,50
Torres de Oxidação	0 - 0,01	0,01 - 0,02	0,05 - 0,10	0,02 - 0,08	0,05 - 0,15
Evaporadores de Múltiplo ox.	0,01	0,01 - 0,02	0,10 - 0,30	0,05 - 0,15	0,05 - 0,15
Efeito não ox.	0 - 0,01	0,1 - 3,0	0,10 - 1,50	0,05 - 0,08	0,01 - 0,02
Evaporadores de Contato ox.	2,0 - 8,0	0,1 - 2,0	0,05 - 0,25	0,01 - 0,10	0,01 - 0,20
Direto não ox.	2,0 - 8,0	5,0 - 30,0	0,50 - 2,50	0,10 - 0,30	0,10 - 0,40
Fornalha de Recuperação	10 - 15	1,0 - 5,0	0,01 - 0,10	0,01 - 0,02	0,01 - 0,02
Tanque de Fundentes	0 - 0,01	0,02 - 0,05	0,02 - 0,05	0,01 - 0,02	0 - 0,01
Forno Rotativo	Dados não disponíveis - TRS		***	0,01 - 0,83	

* ADT - ton. seca ao ar

** TRS - total de compostos reduzidos de enxofre

*** Me - CH₃ (metil)

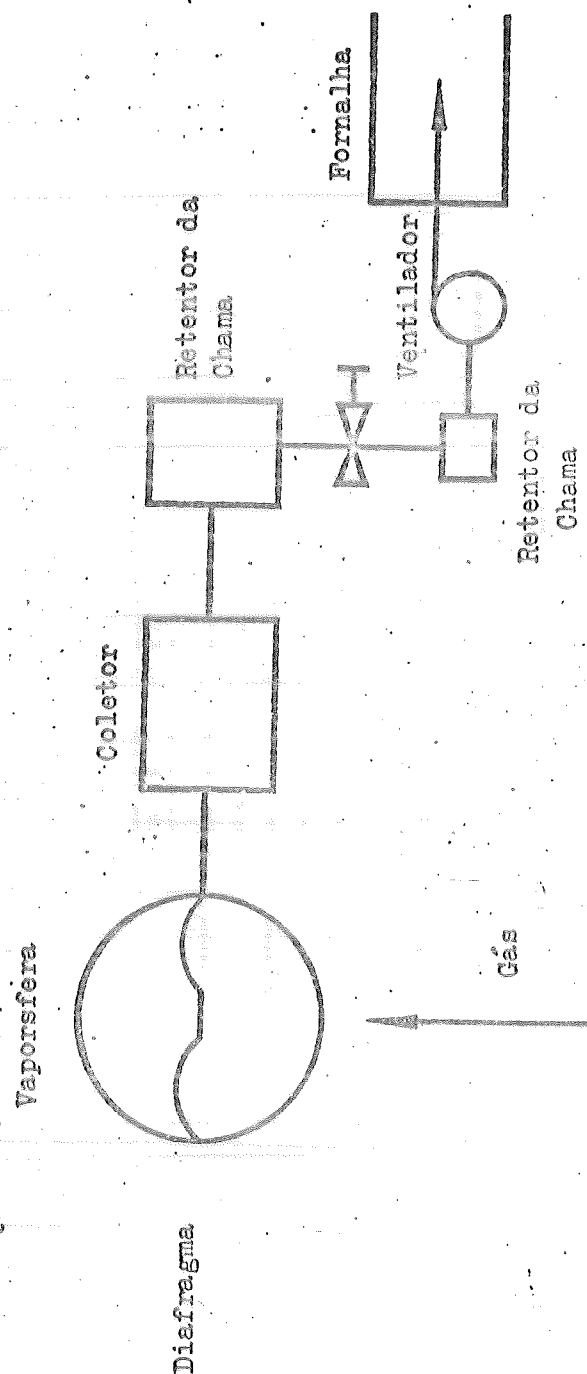


Fig. 1 - esquema da instalação de queima dos gases liberados no processo Kraft de detenção de polpa celulósica.

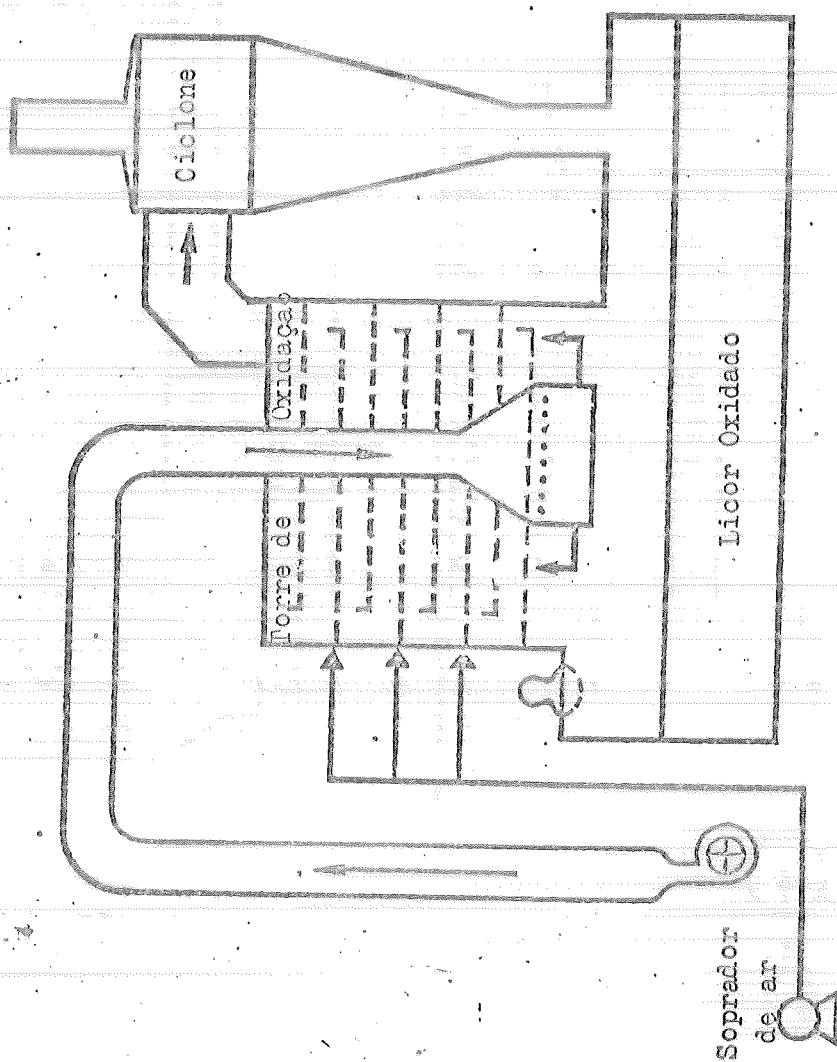


Fig. 2 - Oxidação do Licor Negro Fraco

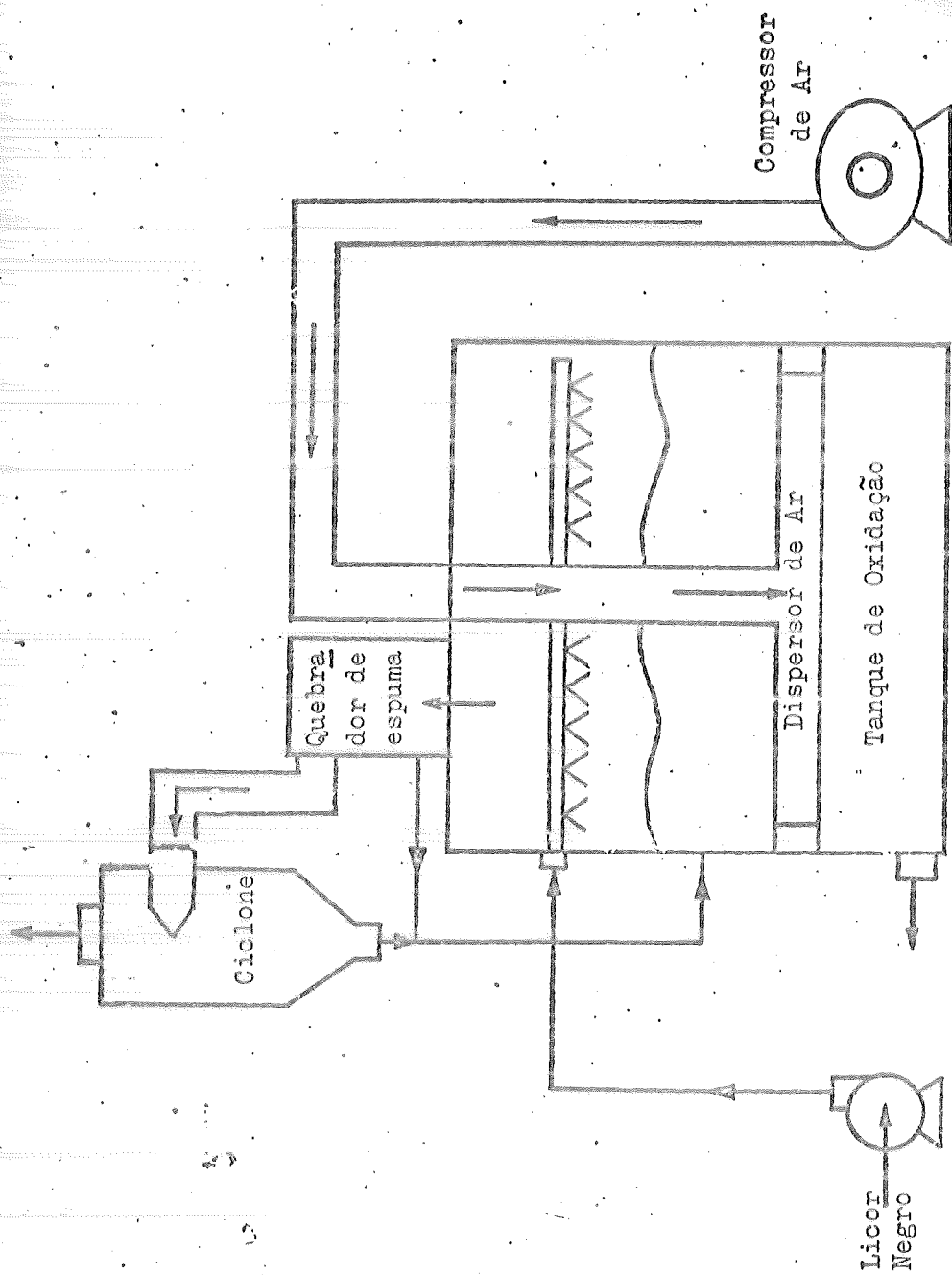


Fig. 3 - Oxidação do Licor Negro Forte

19

6º RELATÓRIO

TRATAMENTO DOS DESPEJOS LÍQUIDOS

I - INTRODUÇÃO

II - GENERALIDADES

III - TÉCNICAS EXTERNAS DE TRATAMENTO

III.1 - Técnicas Disponíveis

III.2 - Outras Técnicas

I - INTRODUÇÃO

Resumem-se aqui as técnicas de tratamento externas, dividindo-as entre aquelas que já alcançaram fase de aplicação em escala real definitiva e aquelas que estão ainda em período experimental, seja em escala piloto, em escala de laboratório ou mesmo que aplicadas em escala real não foram suficientemente provadas.

Não foi possível obter dados de literatura que relacionassem determinados desempenhos de sistemas a características específicas do despejo afluyente. Isto teria uma certa importância, de vez que, de indústria para indústria os despejos líquidos podem sofrer grandes variações qualitativas, a depender das técnicas internas de controle adotadas.

II - GENERALIDADES

As características dos despejos de indústrias de celulose Kraft que são atualmente motivo de preocupação e procura-se especificamente reduzir são :

- . os sólidos suspensos
- . demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5)
- . cor
- . toxidez

Para isto são empregados processos englobados dentro da denominação geral "Tratamento Secundário". Este termo tratamento secundário reúne teoricamente diversas combinações de processos físico-químicos e biológicos. Entretanto está se tornando evidente em centros mais adiantados que apenas os processos biológicos são praticáveis no atual estado de desenvolvimento tecnológico.

Segundo pesquisas realizadas em 1971 pelo NCASI, na indústria de papel e celulose dos EUA, 50% das fábricas utilizam processos biológicos de tratamento (1), e além disso nenhum tratamento físico-químico em operação se mostrava capaz de alcançar os padrões exigidos para lançamento em cursos d'água da aquele país (3). Os processos biológicos mais utilizados eram:

- . lagoas aeradas - 65 indústrias
- . lagoas de estabilização - 53 indústrias
- . processo dos lodos ativados - 16 indústrias
- . filtro biológico e infiltração no terreno - 16 indústrias

Especificamente na indústria de celulose kraft, a situação se mostrava semelhante (2) :

- . 49% das indústrias possuíam "tratamento secundário" de algum tipo para seus resíduos;

- 3.
- . 47% destas empregavam lagoas de estabilização;
 - . 31% utilizavam lagoas aeradas;
 - . 16% utilizavam o processo dos lodos ativados;
 - . menos de 4% utilizavam filtros biológicos;
 - . 1 fábrica empregava outro método de tratamento secun
dário, não-biológico.

Este é um quadro que indica realmente os tratamentos biológicos como a tecnologia existente mais acessível, especialmente no caso brasileiro, onde os mesmos processos já foram empregados para outros resíduos industriais, e mesmo em menor escala para a indústria de celulose. No item seguinte são apresentadas as características dos processos biológicos e algumas operações que complementam estes sistemas. Além disso, também serão citados rapidamente outros processos físico-químicos que estão sendo desenvolvidos e poderão ser empregados no futuro substituindo os processos biológicos.

III - TÉCNICAS EXTERNAS DE TRATAMENTO

III.1 - Técnicas Disponíveis

No item anterior foram indicados parâmetros que deverão sofrer redução. Neste item tratamos dos processos biológicos e outras operações complementares necessárias aquela redução, considerando cada um daqueles parâmetros isoladamente :

1. Sólidos Suspensos

A maior parte dos sistemas de tratamento externos começa com a remoção de sólidos suspensos. Os sólidos suspensos - grosseiros são retidos normalmente em grades e os demais podem ser removidos por decantação e/ou flotação.

. Decantação : é feita em dois tipos de unidades, as lagoas de sedimentação e os decantadores mecanizados. Pode-se atingir valores de 80 - 90% de remoção de sólidos suspensos e remoção total dos sólidos sedimentáveis.

As lagoas de sedimentação são dimensionadas por critérios empíricos e altamente variáveis. Estão sendo abandonadas de um modo geral por exigirem grandes áreas (o tempo de detenção dos despejos é da ordem de dias). Após um certo período de uso (meses), a lagoa de sedimentação tem de ser tirada de operação para limpeza dos sólidos sedimentados.

Os decantadores com remoção mecanizada de lodo vêm substituindo as lagoas nas indústrias de grande porte. São geralmente unidades circulares com diâmetros desde tamanhos de 9 m até 100 m e dimensionadas com taxas de aplicação superficial em uma ampla faixa desde $16 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ a $83 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$. Entretanto, pesquisa realizada em indústrias com este dispositivo em operação mostraram taxas de $8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ a $25 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ (4).

Um decantador com bom desempenho atingirá 90% de remoção de sólidos suspensos, mas na verdade esta remoção pode chegar a valores muito inferiores a este, como se pode ver nas Tabelas I para Kraft não-branqueada e Tabela IV para as 2 categorias. Estas variações se devem a inúmeros fatores tais como, natureza do material em suspensão (fibras curtas e cascas são difíceis de decantar), diferenciais de temperatura dentro do decantador causando correntes de convecção, etc..

Os lodos produzidos nos decantadores mecanizados tem de ser submetidos a processos de tratamentos abordados em item subsequente.

Flotação : é uma alternativa eficiente para a decantação, aplicável quando se tem graves problemas de espaço (em um exemplo este método chegou a 98% de remoção de sólidos - fábrica de papelão). Entretanto o processo exige equipamento caro, produtos químicos, e grande dispendio de energia, além de ser de operação difícil. Apresenta ainda como grandes desvantagens a má resposta a cargas de choque e as grandes concentrações.

Observe-se que nas Tabelas I e IV as eficiências de remoção de sólidos suspensos referem-se a sistemas de tratamentos biológicos dos quais os métodos aqui citados são apenas parte. Estas Tabelas não indicam todas as operações e processos dentro do tratamento, e se pode apenas concluir que dentro deles em média se tem uma remoção de 70% a 80%.

2. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

Como já se disse anteriormente as operações prévias de

remoção de sólidos suspensos pouco diminuem a DBO_5 do despejo. Para isto especificamente se empregam meios biológicos, e entre os sistemas existentes os que tem sido mais utilizados são, como já vimos :

- . lagoas de estabilização
- . lagoas aeradas
- . lodos ativados

Os componentes dos despejos de indústrias de celulose Kraft (*) em geral mostram uma relativamente boa biodegradabilidade dentro destes sistemas. (Uma exceção importante porém é a lignina, pouco biodegradável). Estes sistemas tem sido empregados em combinações, principalmente as lagoas aeradas e as de estabilização. A Tabela I mostra os resultados obtidos por estes sistemas, ou combinações deles, na redução de DBO_5 . Na Tabela II entretanto só se tem caracterizados efluentes de sistemas biológicos sem caracterizar quais sejam, entre os três acima. A Tabela IV sumariza resultados do controle de performance dos mesmos sistemas.

Note-se que apesar de os processos biológicos estarem aqui sendo citados no que se refere essencialmente a remoção de DBO , os processos físico-químicos que estão se desenvolvendo para remoção de $côr$, e que serão abordados mais adiante também removem DBO_5 e podem mesmo vir a substituir os processos biológicos no futuro, para este fim.

A seguir serão descritos alguns aspectos mais importantes dos três sistemas citados anteriormente.

(*) Fábrica de Celulose deve ser entendida como indústria integrada (com fábrica de Papel).

- lagoas de estabilização : a estabilização de despejos de celulose Kraft em lagoas de estabilização se faz a baixas taxas. Assim tornam-se necessários grandes tempos de detenção e grandes áreas para sua implantação, o que as faz impraticáveis muitas vezes, como sistema de tratamento único. Como sistema para polimento de efluentes de processos de mais alta taxa, entretanto, elas parecem ser ainda de utilidade.

Para fábricas de celulose Kraft não-branqueada já se registraram desempenhos como :

- 90% de remoção de DBO, com tempo de detenção de 82 dias;
- 85% a 90% de remoção de DBO com taxas de aplicação de 56 Kg/ha . dia;
- 80% a 93% de remoção de DBO em 4 indústrias onde as taxas de aplicação superficial eram iguais ou menores que 59 Kg/ha . dia;
- 23% a 55% de remoção de DBO para taxas de aplicação superficial elevadas de 112 - 336 Kg/ha x dia:

Não há qualquer referência a necessidade de correção de pH prévia, nem a adição de nutrientes, nestes exemplos citados.

- Lagoas aeradas : o uso mais intenso de lagoas aeradas iniciou-se na década de 60, e se origina da necessidade de aumentar o desempenho das lagoas de estabilização naturais face as maiores vazões das indústrias de grande porte que surgiram.

Este tipo de sistema tem vantagens que o situam entre as lagoas de estabilização e os sistemas de lodos ativos.

dos : necessitam de menos áreas que as lagoas de estabilização e mais que os lodos ativados, tendo porém custos de implantação e operação normalmente menores que estes.

Os tempos de detenção nestas unidades variam de 5 a 10 dias (não existem dados nas fontes consultadas que permitam deduzir se se tratam de lagoas de mistura completa ou as chamadas aeróbica-anaeróbicas de baixo nível de potencia). Algumas outras características importantes das lagoas aeradas são :

- adição de nutrientes (N e P) : em grande maioria dos sistemas é necessária a adição de nutrientes. A adição de nitrogênio é quase obrigatória, com relações $DBO:N$ tais como 50:1 (para 4 dias de detenção) e 100:1 (15 dias de aeração).
- necessidade de oxigênio : de $1,1 \text{ Kg } O_2/\text{Kg } DBO_5$ aplicada a $1,3 \text{ Kg } O_2/\text{Kg } DBO_5$ aplicada.
- aeração : quase sempre feita por aeradores mecânicos superficiais, mas existem exemplos de aeração por ar difuso. As eficiências de oxigenação sob condições reais entre $0,61$ a $1,52 \text{ Kg } O_2/\text{Kw} \cdot \text{h}$ dependendo do tipo de equipamento, do nível de potencia e forma da lagoa.
- formação de sólidos em suspensão: um dos problemas principais decorrentes da aplicação de lagoas aeradas ao tratamento de despejos é a formação de sólidos biológicos que saem junto com o efluente. Estes sólidos não são removidos eficientemente em decantadores tornando necessária a adoção de lagoas de polimento principalmente quando existem restrições a sólidos suspensos na legislação (não é o caso brasileiro).

- processos dos lodos ativados : a sua aplicação aos despejos de fábricas de celulose e papel Kraft é recente e não muito difundida, especialmente no Brasil.

É um processo de taxas de remoção muito superiores aos anteriores. Os tempos de detenção do reator variam entre 4 h e 8 h e as concentrações de sólidos suspensos entre 2.000 mg/l e 4.000 mg/l, segundo dados de literatura. As maiores desvantagens deste processo em relação aos anteriores, além de ser de maior custo são a formação de grandes quantidades de lodo e pouca resistência a carga de choques.

Alguns exemplos de características para o processo convencional são :

- taxa de aplicação volumétrica : até 2,41 Kg DBO_5 aplicada/ m^3 de tanque. Entretanto em 2 unidades em funcionamento (4) as taxas eram inferiores a 0,80 Kg DBO_5 / m^3 .
- eficiência de remoção de DBO_5 : os valores citados em literatura são sempre superiores a 80%.
- formação de lodo : em torno de 0,75 Kg lodo/Kg DBO_5 removida.
- necessidade de oxigênio : o valor tradicional 1 Kg O_2 /Kg DBO_5 aplicada.
- taxa de aplicação superficial para o decantador secundário : um valor citado em literatura é de 24 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$ (3) (4).

Há também em literatura referência ao uso de variantes do processo convencional como a chamada estabilização de contato, quase sem nenhum dado de interesse.

Não há qualquer menção a necessidade de correção pré

via de pH, com exceção de um único exemplo (Cautor Plant, Champion International (5)). Entretanto é sempre necessária a dição de nutrientes para se atingir desempenhos elevados.

As grandes quantidades de lodo geradas pelo processo de lodos ativados requerem condicionamento especiais antes de sua disposição final que podem se tornar mais dispendiosos que o próprio sistema de tratamento de despejos líquidos.

Uma prática inicial para os lodos (primário + secundário) era dispo-los em lagoas que depois de cheias eram abandonadas, ou recuperadas após o lodo estar seco.

A falta de disponibilidade de terrenos para lagoas de lodos de grandes dimensões fez com que se adotassem técnicas de redução do conteúdo da umidade do lodo antes da disposição final. Esta redução da umidade é feita em 2 etapas ou 3 etapas. Primeiro o lodo retirado do sistema vai a um adensador, em seguida é secado em filtros a vácuo, filtros-préssa, centrífugas e depois ainda podem ser prensados. Exemplos de desempenhos de alguns destes equipamentos :

- filtro a vácuo : com taxa de aplicação de 39 Kg de lodo/m² x filtro x hora, obtém-se tortas com 20% a 30% de sólidos. Quando o lodo é composto de mistura de lodo primário e secundário é necessário adicionar coadjuvantes como FeCl_3 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para aumentar a filtrabilidade do lodo, que no caso é menos que a do lodo primário apenas.
- centrífugas : produzem "tortas" com 25% a 35% de sólidos. Quando operando eficientemente retiram mais de 85% de sólidos da corrente de alimentação.

- prensas "Tipo V" : depois de passar por secagem em um filtro ou centrífuga o lodo pode ter aumentado sua consistência até um valor tão alto como 40% de sólidos em prensas como as "tipo V". Existe mesmo uma tendência para eliminar o 2º estágio de secagem, utilizando as prensas diretamente. Geralmente, após secagem em prensas o lodo é incinerado, as vezes junto com os resíduos da operação de descascamento.

• Outros Processos Biológicos

Os filtros biológicos são muito pouco empregados pela sua incapacidade de alcançar desempenhos elevados de remoção de DBO. Dois exemplos citados em literatura (4) são ilustrativos desta afirmação :

- filtro biológico com enchimento plástico, com uma taxa de aplicação de $80 \text{ Kg DBO}_5/\text{m}^3$ de filtro atinge 50% de remoção (recirculação de 50%).
- uma pesquisa levou a conclusão que para 50% de redução de DBO_5 a taxa de aplicação volumétrica deve ria ser de $16 \text{ Kg DBO}_5/\text{m}^3$ x filtro.

Um tipo de sistema de tratamento que apresenta boas possibilidades futuras são os sistemas biológicos de 2 estágios, como :

<u>1º Estágio</u>	-	<u>2º Estágio</u>
- lodos ativados	-	lodos ativados
- filtro biológico	-	lodos ativados
- lagoa aerada	-	lagoa aerada

As lagoas aeradas em 2 estágios têm menos volume to tal que uma unidade única com efluente equivalente, e são mais resistentes a cargas de choque. Os tempos de detenção no 1º e 2º estágios, citados em literatura

são em torno de 2 e 10 dias respectivamente. Admite-se que o sistema pode atingir até 90% de remoção da DBO_5 .

Um sistema de tratamento em 2 estágios que já é efetivamente empregado com sucesso é a lagoa aerada - lagoa de estabilização. Os tempos de detenção citados em literatura são de 8 a 14 dias para o 1º estágio e de 14 a 60 dias para o 2º estágio. Podem ser atingidas eficiências de remoção de DBO entre 85% a 90%, com 55% a 70% no 1º estágio.

OTICB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

TABELA I - Eficiência de remoção de sistemas de tratamento biológicos aplicados a efluentes de Kraft não branqueada (Kg/t) (4)

	Despejos Bruto			Efluente Final			Eficiência de Remoção		Método de Tratamento
	DBO ₅ (AA)	SST (AA)	DBO ₅ (AA)	DBO ₅ (MM)	SST (AA)	SST (MM)	% DBO ₅ (AA)	% SST (AA)	
01	13,5	10,5	1,4	2,3	4,70	6,1	90	55	LA
02	12,2	-	1,3	1,3	2,20	3,8	90	-	LA - LE
03	14,0	28	1,3	2,2	1,05	1,4	91	96	LA - LE
04	15,5	19,5	4,3	5,2	7,10	8,8	72	64	LA - LE
05	19,0	19,5	2,1	3,1	5,60	7,1	89	71	LA
06	21,2	23,3	4,5	3,7	2,50	3,9	79	89	LA - LE
07	-	-	2,1	3,1	3,60	4,6	-	-	LA - LE
08	19,0	-	2,3	3,3	2,90	3,5	88	-	LE
09	17,2	11,6	4,3	9,7	4,70	8,2	75	59	LA
10	-	-	3,1	5,7	1,00	1,6	-	-	LA - LE
11	19,9	19,1	2,8	4,9	3,70	4,8	86	81	LA - LE

• DBO₅ = Demanda Bioquímica de Oxigênio - 5 dias, 20°C

• MM = Média Mensal Máxima, de Valores Diários

• SST = Sólidos Suspensos Totais

• LA = Lagoas Aeradas

• AA = Média Anual dos Valores Diários

• LE = Lagoas de Estabilização

TABELA II - Efluentes de sistemas de tratamento biológicos existentes em Indústrias de Celulose Kraft Branqueada (Kg/t (*) de Produto) - (Período de observação de 1 ano) (1)

Máxima Mensal			MM 30 C			Máxima Diária			Média Anual		
Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima
1,8	7,6	17,5	2,3	8,7	24,7	3,9	19,6	75,0	1,2	4,9	14,3
7,6	25,7	5,1	9,0	30,0	52,2	30,5	63,6	135,7	4,5	18,6	42,0

Observação: (*) Para cada indústria, de um conjunto de 19 têm-se registrados os valores de :

- Máxima Mensal - médias, máximas e mensais de valores diários
- MM 30 C - médias, máximas de períodos de 30 consecutivos
- Máxima Diária - valores máximos diários alcançados
- Média Anual - média anual de valores diários

Nesta Tabela II resumem-se todos os valores daquele conjunto maior, em termo de valores mínimos, médios e máximos encontrados no conjunto.

TABELA III - Variação da qualidade de efluentes de sistemas de tratamentos biológico (1)

Método de Tratamento	Relação Máxima Mensal Média Anual		Relação Máxima Diária Média Anual		Relação MM 30 C Média Anual	
	Média	Faixa de Variação	Média	Faixa de Variação	Média	Faixa de Variação
LA	1,67	1,13-2,98	3,49	1,47-8,92	1,85	1,23-4,37
PLA	1,62	1,23-2,20	4,52	1,82-9,24	1,77	1,35-2,36
-	-	-	-	-	-	-
LA	1,81	1,19-3,48	4,13	1,68-9,31	1,89	1,13-3,78
PLA	1,50	1,13-2,32	3,23	1,87-9,43	1,68	1,18-2,42
-	-	-	-	-	-	-

Obs.: Máxima Mensal - MM 30 C etc. como definido na Tabela II.

LA - Lagoas Aeradas

PLA - Processo dos Lodos Ativados

TABELA IV - Sumário de controle de performances na indústria de
papel e celulose (Kg/t) - Base Média Anual - (1)

Categoria	DBO ₅			Sólidos Suspensos		
	Despejo Bruto	Efluente Tratado	Eficiência (%)	Despejo Bruto	Efluente Tratado	Eficiência (%)
Kraft não bran- queada	33,1	4,5	87	41,3	8,1	79
Kraft bran- quada	74,1	11,3	87	147	29,4	79

R E F E R E N C I A S

- (1) McKeow, James J. - "A Statistical documentation of the Performance of Activated Sludge and Aerated Stabilization Basen Systems Operating in the Paper Industry" - Proceedings of Industrial Wastes Conference, Purdue University - Industrial Extension Series, 29 - 1091 (1974)
- (2) Gehne, Hary W., George W. Gove - "Kraft Mill Wastes Treatment in the United States - a Status Report" National Technical Bulletin nº 221 - 1968. National Conncil of the Pulp and Paper Industry for An and stream Improvement (NCASI)
- (3) Azad, Hardam S., "Industrial Nastewater Nanagemenb Handbook" McGraw Hill Book Co. - 1976
- (4) Gridelines
- (5) Water and Wastewater treatment and sludge diposal. Tappi vol. 57 nº 9 setembro de 1974

RELATÓRIO DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NA

CHAMPION PAPEL E CELULOSE S.A.

1. GENERALIDADES

A CHAMPION PAPEL E CELULOSE S.A., está localizada na Rodovia Campinas-Águas da Prata, Km 60, Mogi-Guaçu - São Paulo.

A indústria utiliza como fonte de abastecimento de água, o Rio Mogi-Guaçu, em cujas margens está situada e que também é utilizada como corpo receptor.

Em anexo são apresentados dados de produção da indústria no mês de maio/77, bem como resultado do sistema de tratamento dos despejos, representado por conjunto de lagoas, cuja planta geral é também mostrada.

2. OBJETIVOS

Visando o desenvolvimento de nosso trabalho sobre Determinação de Padrões de Desempenho para indústrias de celulose, às atividades desenvolvidas dentro da Champion Celulose S.A. representou a primeira de uma série de levantamentos que se pretende realizar dentro das indústrias do ramo tendo basicamente os seguintes objetivos :

- determinação dos despejos gerados do processamento da celulose,
- reaproveitamento de efluentes gerados dentro do processo,
- determinação de fluxograma básico do processo Kraft de obtenção de celulose,
- balanço da massa.

O resultado do trabalho considerando os três primeiros itens é mostrado a seguir. Posteriormente são descritos as etapas do processo. A indústria não tem atualmente dados levantados para es

tabelecimento de um balanço de massa.

Despejos líquidos e sólidos gerados do processo da obtenção da celulose da Champion Celulose S.A.

Área	Seção	Despejos	
		Líquido	Sólido
Obtenção da Polpa Celulósica	Preparo da Madeira	Águas de lavagem	Rejeitos das peneiras e finos
	Digestão	-	-
	Tanque de descarga	Condensados	-
	Suspensão de nós	-	-
	Lavagem	-	-
	Peneiramento	Rejeitos das peneiras secundárias	-
	Espressamento Decker	Águas marrons	-
Branqueamento	Cloração	Extravazão da caixa de nível	-
	Extração	"	-
	Extração/hipoclorito	"	-
	Hipoclorito	"	-
	Centri-limpadores	Rejeito dos centri-limpadores terciários	-
	Secagem	-	-
Recuperação	Evaporadores e Condensados	Extravazão do tanque de reunião de condensados	-
	Caustificação	Lavagem da tampa verde	-
	Apagador de cal	-	Sedimentos

Efluente	Origem	Reaproveitamento
Licor Negro Diluído	Filtros lavadores da massa celulósica	Diluição do licor branco (licor de cocção) Diluição da massa celulósica dentro do digestor Diluição da massa celulósica dentro do tanque de descarga Diluição da massa celulósica que entra para o separador de nós
Água marrom	Decker não branqueado	Preparo da madeira Diluição da massa celulósica que entra no decker Diluição da massa para peneiramento
Condensados	Evaporadores e condensadores barométricos de superfície	Lavagem da massa celulósica (alternativa) Lavagem da borra verde Lavagem da lama Lavagem dos resíduos do apagador de cal Lavagem de gases
Filtrado	Cloração	Diluição da massa celulósica antes de entrar na torre de cloração e antes da lavagem no filtro a vácuo
Filtrado	Extração Alcalina	Diluição da massa celulósica antes de entrar na torre e antes da lavagem no filtro a vácuo "Água de Chuveiro" no filtro de lavagem do estágio da cloração
Filtrado	Hipoclorito	Diluição da massa celulósica antes de entrar na torre e antes da lavagem no filtro a vácuo
Água Branca	Decker branqueado	Diluição da massa branqueada antes de entrar nos centri-limpadores Diluição da massa branqueada que vai para secagem

3. ETAPAS DO PROCESSO

A seguir são apresentadas as etapas básicas do processo de obtenção da celulose.

3.1. - Preparo da Madeira

As "toras" de madeira que chegam à fábrica e que foram previamente descascadas de forma manual no local em que foram extraídas, são encaminhadas por um sistema de esteiras rolantes, ao processo. Durante uma parte do percurso, estas "toras" são lavadas com "água marrom" que são originadas no "decker" não branqueado, tendo esta operação a finalidade de remover a areia aderida e impregnar a madeira com água, obtendo-se desta forma um efeito lubrificante para as facas dos picadores. As operações seguintes consistem na transformação (nos picadores) das toras em tamanhos adequados (cavacos) ao processo de digestão e na classificação dos "cavacos" através de peneiras, sendo o "aceito" destas encaminhadas para silos de armazenamento. O rejeito e os finos que são recolhidos, são dispostos no solo e periodicamente são queimados.

Os despejos originados nesta seção são representados pelas "águas de lavagem" (despejos líquidos) e os "rejeitos" das peneiras e finos removidos (despejos sólidos).

Considerando as finalidades da operação de lavagem da madeira, é de se supor que as águas de lavagens a serem utilizadas, poderão ser constituídas de despejos gerados em outras áreas do processo. Consequentemente as características qualitativas dos despejos desta área terão predominantemente as mesmas características dos despejos que irão ser reaproveitados.

3.2. - Digestão

Os cavacos que vão alimentar o processo de digestão e que se encontram armazenados nos silos, são daí transportados por alimentadores de baixa pressão para o digestor (digestor contínuo, fig. I) onde são admitidos juntamente com vapor ($7,5 \text{ Kg/cm}^2$) e licor de cocção (licor branco), onde os cavacos mergulham e são impregnados pelo licor (zona de impregnação).

O licor branco que é preparado na área de recuperação de produtos químicos é diluído antes de sua admissão no digestor, havendo a alternativa de que esta diluição seja feita com licor negro diluído da lavagem da polpa celulósica.

Após a impregnação, a mistura cavaco-licor entra na zona de cozimento propriamente dita onde o licor negro é recirculado continuamente. O licor negro é retirado da parte inferior da zona de cozimento, após passagem pelas "peneiras de recirculação", aquecido e injetado na parte superior. Após uma permanência de aproximadamente uma hora nesta zona, a massa celulósica é encaminhada para outro conjunto de peneiras onde parte do licor negro separado é encaminhado para uma unidade denominada flash tank.

Os vapores gerados no flash tank são reunidos aos vapores do tanque de descarga. O licor negro concentrado separado é reunido ao licor negro diluído da operação de lavagem.

A massa celulósica separada é encaminhada para a parte inferior do digestor onde é diluída com licor negro diluído que, antes de sua admissão é pré-resfriado.

A finalidade de resfriar a massa celulósica é diminuir os danos as fibras quando a carga do digestor é descar

regada.

Os despejos originados na operação de cozimento são cons
tituídos pelos gases de alívio do digestor que são libe
rados na atmosfera.

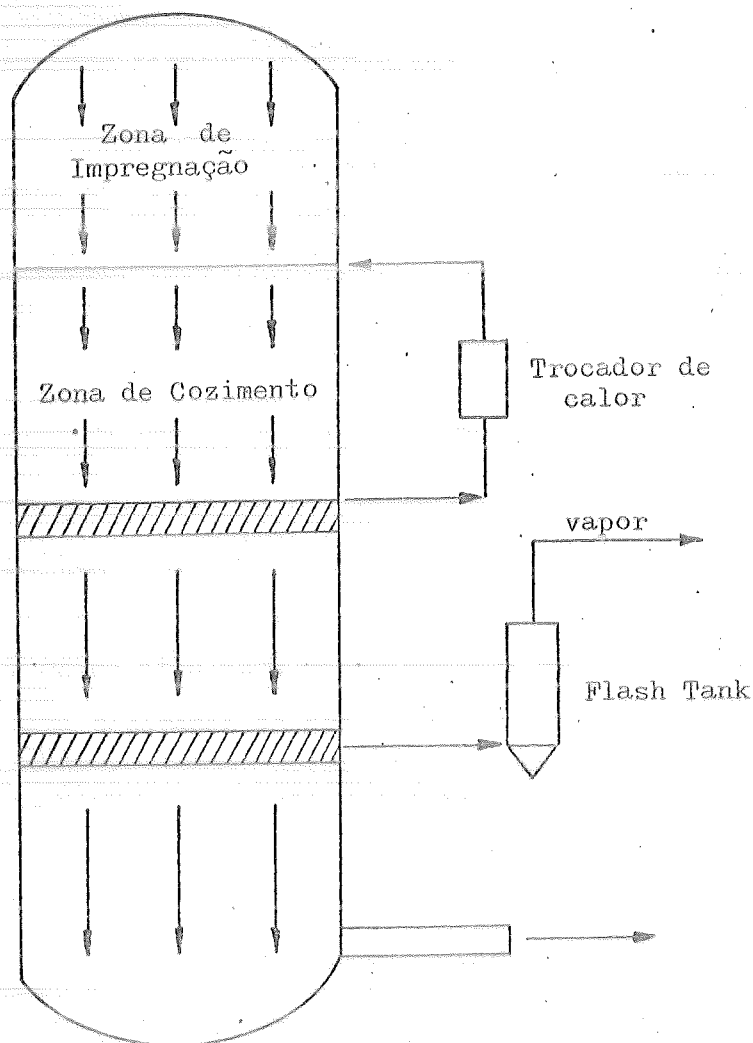


Fig. I - DIGESTOR CONTÍNUO

3.3. - Tanque de Descarga

A massa celulósica é liberada para o tanque de descarga com uma concentração de aproximadamente 6%. Os vapores formados da descarga da polpa e do licor são separados em separadores tipo ciclônico existente na parte supe

rior do tanque. Os vapores separados são encaminhados juntamente com os vapores originados no flash tank para trocadores de calor para produção de água quente necessária ao processo.

Os condensados são descarregados e representam os despejos líquidos originados nesta seção.

Antes da massa celulósica ser enviada para lavagem, esta é diluída com licor negro diluído dentro do próprio tanque de descarga para se obter uma concentração em torno de 3% que facilitará o recalque através de bombas.

3.4. - Separação de nós

A massa celulósica do tanque de descarga é recalçada para uma "tina" onde é diluída até uma consistência de 1,5%. A água de diluição é o licor negro diluído da lavagem. A massa diluída é encaminhada a peneiras vibratórias para separação de nós. O rejeito das peneiras retorna ao digestor.

Neste caso não são gerados despejos.

3.5. - Lavagem

Após a separação de nós, a massa celulósica é encaminhada para os filtros a vácuo, arranjados em série de 4 elementos e a lavagem é feita em contra-corrente.

Existem duas linhas no processo classificadas como A e B que transportam água de lavagem para cada um dos conjuntos de quatro filtros.

Em uma das linhas passa água limpa e na outra a água de lavagem é constituída de condensados dos evaporadores que são reaproveitados.

O licor negro diluído é encaminhado para um tanque de armazenamento de onde, parte é retirado para reaproveitamento em operações do processo e o restante segue para a área de recuperação de produtos químicos, sendo descarregado inicialmente em um tanque de acumulação que também recebe o licor negro concentrado, separado do flash tank. Nesta seção não há despejos.

3.6. - Peneiramento

A massa sai da lavagem com consistência de 10 - 15%, é diluída com "águas marrons" do "decker não branqueado", até uma concentração de cerca de 1%, e com esta concentração é processada nas peneiras centrífugas.

Existem duas peneiras centrífugas classificadas como primárias. A massa diluída entra em cada uma delas. O "aceito" vai para o "decker não branqueado" e o "rejeito" para outro conjunto de duas peneiras em série, classificadas como "secundárias". O "aceito" das peneiras secundárias retornam para as peneiras primárias e o "rejeito" vai para o tanque de água marrom ou é descarregado para o esgoto. Esta segunda alternativa se constitui operação de despejos desta seção.

3.7. - Espessamento (Decker)

A massa depurada é encaminhada ao espessador (decker) para aumentar a sua consistência. A água de lavagem que é utilizada neste seção é água limpa. O "filtrado" que é chamado de "águas marrons" é encaminhado para uma caixa de nível de onde são retirados para reaproveitamento em outras áreas do processo.

O excesso de "águas marrons" que extravaza na caixa de

nível se constitui no despejo desta seção.

A massa celulósica é encaminhada para o tanque de armazenamento.

3.8. - Branqueamento

O processo de branqueamento é realizado em cinco estágios com a seguinte sequência CEH(E/H)H.

Em cada estágio, a massa celulósica é diluída antes de entrar em cada "torre" e também antes de ser encaminhada para a lavagem correspondente realizada em filtro a vácuo. Esta diluição é realizada utilizando-se o próprio filtrado de cada estágio.

As águas de lavagens que são utilizadas nos "chuveiros" de cada estágio, provém do filtrado do estágio seguinte, excluindo os estágios de hipoclorito onde a água dos chuveiros é água limpa.

O filtrado de cada estágio são encaminhados à caixas de nível e o excesso destas que extravaza, se constituem nos despejos desta área.

3.9 - Centri-limpadores

A massa branqueada é diluída com "águas brancas" do "decker branqueado" e são encaminhadas para os centri limpadores onde existem três baterias que são classificados como primário, secundário e terciário.

A massa diluída entra nos primários. O "aceito" vai para o "decker branqueado" e o "rejeito" vai para os secundários. O "aceito" dos secundários volta para os primários e o "rejeito" vai para os terciários. O "aceito" dos terciários vai para os secundários. O "rejeito" dos terciários

rios vai para o esgoto se constituindo nos despejos desta seção.

3.10 - Decker Branqueado

A massa branqueada que passou pelos centri limpadores é encaminhada para o "decker branqueado".

O filtrado é mandado para o tanque de "águas brancas" que recebe também as "águas brancas" das máquinas de papel. Neste tanque é adicionado água limpa para reposição tendo também a finalidade de melhorar a qualidade destas águas.

O excesso de águas brancas se constituem nos despejos desta seção.

3.11 - Secagem

Após sair do "decker" a massa é diluída com "águas brancas" até 0,5%. Em seguida passa para um filtro a vácuo, depois é prensada e finalmente passa por secagem em ar quente.

A massa secada é cortada e enfardada.

As águas drenadas nesta seção são encaminhadas para o tanque de "águas brancas".

3.12 - Recuperação de Produtos Químicos

O licor negro antes de ser encaminhado a fase de evaporação é encaminhado para um tanque onde é injetado ar para que o Na_2S seja oxidado a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$. Após a oxidação o licor é encaminhado para os evaporadores de múltiplo efeito.

Os condensados do primeiro efeito são chamados de condensados limpo. Os condensados dos demais efeitos e dos con

densados barométricos e de superfície são chamados de condensados combinados. Os condensados combinados e os condensados limpos são reunidos em um tanque de onde se rão reaproveitados nas seguintes operações :

- lavagem da borra verde
- lavagem da lama
- lavagem dos resíduos do apagador de cal
- lavagem de gases (esta lavagem é em circuito fechado e os condensados entram como água de reposição)

O filtrado do filtro de lama é reunido com o "licor branco fraco" (sobrenadante da lavagem da borra).

As emissões gasosas que foram observadas neste área, ori ginam-se das seguintes fontes :

- evaporadores de contato direto (passam por precipitadores eletrostaticos),
- tanque de dissolução do fundido (passam por lavadores de gases),
- tanque de cal (passam por lavadores de gases),
- caldeira de potência.

Os despejos líquidos originados nesta área são representados pelos condensados da seção dos evaporadores de múltiplo efeito que extravazam do tanque de armazenamento e da seção de caustificação, constituídos pelas águas de lavagem da borra verde. Os despejos sólidos são originados na seção de apagador de cal.

II - DADOS ESTATÍSTICOS DO MÊS

A- Celulose, Utilidades e Preparação de Químicos

1. Dados sobre a madeira:

% seco ^{A.D.} D.D.	67,0
Densidade de massa, kg/m ³	224
Densidade específica, kg/m ³	502
Madeira usada, m ³	65.078,6
Relação m ³ madeira/ton polpa A.D.	5,680
Estoque de madeira no patio - dias	47

2. Digestores Descontínuos:

Consumo de madeira seca - ton	1.951,0
Alcali ativo aplicado - %	15,5
Nº descargas	104
Cozimento de rejeitos - nº	56

3. Digestor Contínuo:

Consumo de madeira seca - ton	20.658,2
Alcali ativo aplicado - %	14,3
Consumo de vapor - kg/kg madeira seca	0,419
Rendimento global (cont. + descont.) - %	51,0
Relação de alimentação - kg cavacos secos/rotação	3,26
Relação licor madeira - l/kg	2,4
Consistência de descarga - %	9,0
Alcali ativo residual - g/l	4,8

Nota-se a diminuição na relação licor/madeira causada principalmente pela redução da aplicação de alcali ativo em relação aos meses anteriores e a não utilização do fluxo de recirculação. O baixo consumo de vapor também deve-se à esta redução, além de superaquecimento do vapor para as peneiras superiores.

4. Lavagem:

	<u>Linha-A</u>	<u>Linha-B</u>
Be do 1º filtrado	11,0	10,1
Cor da água-marron - mgPt	1.500	4.300
Cond. do ultimo filtr. - micromhos	9.800	14.500
Perda de Na ₂ O arraste polpa - kg/ton	6,2	7,7
Fator de diluição	-	2,2
Cons. Poliglicol (kg/ton polpa A.D.)		0,261
Cons. Nalco (kg/ton polpa A.D.)		0,272
Na ₂ O quim. comb.c/ polpa - kg/ton polpa AD.		3,88

4. Lavagem: contin.

O baixo fator de diluição responsável direto pela má eficiência dos lavadores da linha "B", aparentemente não pode ser melhorado sem alterar o baumé dos filtrados.

A causa provável disto além da espuma é a baixa eficiência do primeiro lavador devido a infiltração de ar nas gavetas. Este problema deverá ser verificado durante a parada de maio.

5. Branqueamento:

Extrato etereo de resina - % 0,38
 Consumo de reagentes: Cloro total - kg/ton polpa A.D... 71,8
 Cloro gás - kg/ton polpa A.D... 54,0
 Soda caust. - kg/ton polpa A.D... 46,1
 Ac.sulfamico - kg/ton polpa A.D... 0,512

	<u>Linha-A</u>	<u>Linha-B</u>
Nº de permanganato (NP)	13,7	-
Viscosidade - cp: Polpa marron	43,5	-
Lavador de cloro	39,6	29,4
1º Hipo	16,4	12,7
Decker	11,4	8,2
Alvura %GE - 1º Hipo	76,2	75,0
Decker	83,2	82,9

A queda significativa de viscosidades na Linha "B" ocorre principalmente na cloração e tem como causas a má lavagem da polpa e problemas de controle com a válvula de cloro.

6. Secagem:

Alvura - %GE 82,6
 Viscosidade - cp 10,1
 Mullen - CSF - 300 225
 Rasgo - CSF - 300 331
 CS Freeness 555

7. Licor Branco Clarificado:

	<u>Linha-A</u>	<u>Linha-B</u>
Alcali total - g/l	110,8	115,0
Alcali ativo - g/l	92,6	98,8
Na ₂ S - g/l	31,5	33,2
Na ₂ CO ₃ - g/l	18,3	16,0
Sulfidez - %	28,3	28,9
Atividade - %	83,5	86,0

7. Licor Branco clarificado: contin.

Permanece baixa a atividade do L.B. Clarificado, nossa especificação é de 90 - 92 %:

8. Fornos de Cal:

			<u>Linha-A</u>	<u>Linha-B</u>
Lama de Cal ao forno	- Na ₂ O	%	1,15	1,18
	CaO	%	6,8	8,3
	Umidade	%	41,8	43,6
Cal requeimada	- CaCO ₃	%	1,23	5,3
	CaO	%	81,7	78,9
Filtrado de Lama	- Na ₂ O	g/l.....	11,4	14,5

9. Sólidos em Suspensão no LV. Clarificado :

	<u>Licor. verde clarificado</u>	<u>Lav.Fraca</u>
	<u>Linha "B"</u>	
Até 50 ppm - % Val	26,7	53,4
Entre 50 - 100 ppm-% Val ...	26,7	23,3
Acima 100 ppm - % Val	46,6	23,3
Valor médio - %	137	77
Valor máximo - %	352	412
Valor mínimo - %	18	10

Com intuito de reduzir o conteúdo de sólidos em suspensão no L.V. Clarificado, na última semana do mês passou-se a adicionar o coadjuvante de Flocculação da Cyanamid. - Superfloc A - 130 no tanque de dissolução da caldeira de recuperação,

10. Desempenho da Eletrolise:

Celulas horas trabalhadas - hs	5.628
Celulas hora paradas - hs	852
Cloro produzido - kg	174.262
Amperagem média - A	23.685
Kw circ. 6 por ton. cloro produzido - kwh	3.804
Mercúrio teoricamente cons. - kg	61,005

11. Hipoclorito de cálcio:

Cloro ativo	g/l	31,7
Cloro total	g/l	33,6
Cloretos	g/l	1,7
Cloratos	g/l	0,16
Alc. residual	g/l	1,95
pH		11,9
Atividade	%	94,5

O Alkali residual e a atividade do hipoclorito formado permanecem fora da especificação devido aos problemas com a nova linha de preparação.

12. Tratamento da Salmora:

Saturada	- pH	11,0
Clarificada	- pH	11,3
	NaCl - g/l	315,9
	Exc. NaOH - g/l	0,39
	Exc. Na ₂ CO ₃ - g/l	0,39
Filtrada	- SO ₄ ⁺⁺ - g/l	1,0
	Fe ⁺⁺⁺ - ppm	T
	Al ⁺⁺⁺ - ppm	T
	Ca ⁺⁺ - ppm	T
	Mg ⁺⁺ - ppm	T
Alimentação	- pH	5,0
	NaCl - g/l	310,2
Esgotada	- pH	1,6
	NaCl - g/l	296,8
	Cloroativo - g/l	0,11
Declorinada	- pH	10,6
	Cloroativo - g/l	0,008
Esgoto celulas-	pH	12,1
	NaCl - g/l	6,9

O pH da salmoura esgotada indica uma adição desnecessária de HCl no sistema de declorinação.

13. Recuperação e perdas de Na₂O:

Perdas totais no período - kg c/Na ₂ O	540.457
Celulose A.D. prod. no mês - ton.	11.457,8
Perda de Na ₂ O/ton. cel. A.D. - kg/ton	47,2
Soda adic. à Caustificação - kg c/Na ₂ O	65.943
Sulfato adic. ao L.P. - kg c/Na ₂ O	195.957
Diferença de estoque - kg c/Na ₂ O	(-) 278.557
Alkali adic. aos Digestores - kg c/Na ₂ O	3.942.098

13. Recuperação e perdas de Na₂O: contin.

Alcali recup. pelo sist. - kg c/Na ₂ O	3.401.641
Porcentagem total de recuperação - %	86,3
Trabalho efetivo da cald. nº 6 - hs	697:40
Alc. produz./hora trabalho efetivo-kg c/Na ₂ O.	4.673

14. Licor verde da Cald. recuperação:

Licor verde bruto - alcali total - g/l	119,56
Sulfidez - %	29,66
% redução med. %	93,42
max. %	96,01
min. %	90,20

15. Eficiência das torres oxidação:

	A	18	28
Eficiência - máxima - %	-	95,2	95,2
minima - %	-	68,1	68,1
média - %	-	85,1	85,1

16. Tratamento primário de efluentes:

	Clarif-A	Clarif-S
Eficiência do clarificador - % :-		
- Valor máximo	98,1	96,2
- Valor médio	86,9	71,8
- Valor mínimo	61,3	33,9
Eficiência filtro residuo - % ...		98,1
Sol. retidos pelo filtro - kg se-		
co mês	693.195	
Fibras retidas - kg seco mês	281.333	

17. Indice pluviométrico:

Mês atual - 66,95 mm

18. Controle de Águas Efluentes e Influentes:

		Temp. °C	pH	O.D. ppm	B.O.D. ppm	Sol. Susp. ppm	Cond. mhos	Cor mg Pt.
Rio - Casa das Bombas	Mínimo	19	6,8	7,40	0,76	50	33	45
	Máximo	23,5	7,3	7,72	1,84	155	45	300
	Médio	21,7	7,1	7,53	1,16	102	38	126
Entrada dos Clari- ficadores	Mínimo	36	7,75		654	123	1.015	750
	Máximo	38,5	12,10	-	972	1.159	4.445	7.000
	Médio	37,6	9,60		800	323	2.101	1.880
Saida dos clarif. (média)	Mínimo	36	7,1		433	9,5	1.458	775
	Máximo	38,5	11,68	-	814	392	4.630	6.625
	Médio	36,5	8,8		631	77	1.964	1.834
Saida 1º Estágio (aeração)	Mínimo	29	6,8		384	19	1.790	1.000
	Máximo	35	8,4	-	744	150	2.250	2.750
	Médio	32,3	7,6		568	84	1.962	1.624
Dique Descarga	Mínimo	23	7,5		282	20	1.600	1.250
	Máximo	27	7,9	-	712	110	1.970	2.500
	Médio	25	7,6		483	59	1.800	1.640
Rio - 200m abaixo descarga	Mínimo	19	6,9	5,85	1,98	81	37	70
	Máximo	23,5	7,35	6,93	3,33	144	89	425
	Médio	19,9	7,20	6,42	2,75	116	76	158

19. Controle de Águas Efluentes e Influentes:

B.O.D. total da fábrica	48.000 kg/dia
B.O.D. total da lagoa p/ o rio	28.980 kg/dia
% removida de B.O.D. pelos clarificadores ...	21,13 % ou 10.140 kg/dia.
% removida de B.O.D. pela lagoa aeração	10,0 % ou 3.780 kg/dia.
% removida de B.O.D. pelas lagoas estabiliza- ção	14,96 % ou 5.100 kg/dia.
% removida de B.O.D. total da fábrica	39,63 % ou 19.020 kg/dia.
% média de O.D. cons. pelo efluente da fabri- ca	13,13 %

HORA	CLARIFICADORES					SAÍDA DA BOMBA DE LAMA	TORQUE		FILTRO RESÍDUO	LAGOA DE AEREAÇÃO		OBSERVAÇÕES :		
	ENTRADA			COND. mhos	PH		nº 1 m A	nº 2 m A		ROTAÇÃO R.P.M.	VÁCUO pol.Hg		12 Hp	35 Hp
	DECANTAÇÃO SOLÍDOS	COR mg Pt	COND. mhos											
8		1500	2522	7.0								Foi trocada a corrente da rosca sem fim.		
9	2.0	1500	2522	3.2					2.5	16		Filtro de resíduos e clarificação.		
10		1500	1936	10.2								caçadores nos 1 e 2 em operação.		
11	2.0	1200	1930	10.0	10-10				2.0	15		Esta sendo um pouco de calvaco na rosca sem fim.		
12		1000	2486	10.2										
13	4.6	1000	1484	10.2					2.5	15				
14		1200	2102	10.0										
15	5.0	500	1683	7.2	10-10				3.5	16				
16		1000	2522	9.6										
17	5.2	1500	1506	9.6					3.5	16		Filtro de resíduos e clarificação nos 1 e 2 em operação.		
18		1500	2102	9.8										
19	5.4	1500	2162	10.3	10-10				2.5	16				
20		1000	2186	10.4										
21	4.8	1500	1532	9.4					2.5	16		Gardinali		
22		1500	2522	11.8										
23	4.3	1500	5210	11.3	10-10				2.5	16		Filtro de resíduos e clarificação em operação		
0		1500	5294	11.1										
1	5.4	1500	5063	10.8					3.8	14				
2		1250	2354	10.6										
3	5.0	1250	2126	10.9	10-10				3.8	14				
4		1250	2162	10.8										
5	4.9	1300	2162	10.7					3.8	14				
6		1250	2354	10.8										
7	4.8	1300	2102	10.8	10-10				3.8	15				

TRATAMENTO DE EFLUENTES

Departamento de Utilidades

HORA	CLARIFICADORES						FILTRO RESIDUO		LAGOA DE AERACÃO		
	ENTRADA				SAIDA POSIC. DA BOM- BA DE LAMA	TORQUE		ROTA- ÇÃO R.P.M.	VÁCUO pol.Hg	AERADORES LIGADOS	
	DECAN- TAÇÃO %SOLI- DOS	COR mg Pt	COND. mhos.	pH		nº 1 m A	nº 2 m A			12 Hp	35 Hp
8		1500	3530	11.5							
9	5.0	1200	1850	7.7				2.5	16		
10		1200	1850	9.0							
11	4.0	1000	1850	9.2	10-10			2.0	15		
12		1000	1936	10.0							
13	1.0	2000	2186	7.2				1.5	12		
14		1000	3086	8.3							
15	7.0	1000	1850	11.3	10-10			2.5	16		
16		1000	1262	6.0							
17	6.4	1000	1346	6.3				3.0	18		
18		1000	1346	6.0							
19	6.1	1200	1346	5.8	11-13			3.0	18		
20		1200	1430	6.2							
21	4.0	1000	1346	6.4				3.0	16		
22		1000	1262	6.4							
23	3.3	1200	1346	6.2	11-13			3.0	16		
0		1250	1262	6.5							
1	2.8	1000	1346	6.6				3.3	18		
2		1000	1346	7.0							
3	3.2	1000	1430	7.4	11-13			3.3	18		
4		1200	1514	6.9							
5	2.6	1250	1262	6.4				3.3	18		
6		1250	1514	6.8							
7	3.4	1000	1598	7.3	11-13			3.3	17		
		1200	1430	7.0							

US Kest./furto	10/10	Compendio	10/10
Long 105 comp	10/10	Guatemala	10/10
Long 105 U.S.	10/10	United States	10/10

[illegible]

(U) CIVIL ENGINEER & ARCHITECT - CHINA 20976 44 NOV 80 VISA 013108-32308-84 HQB

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

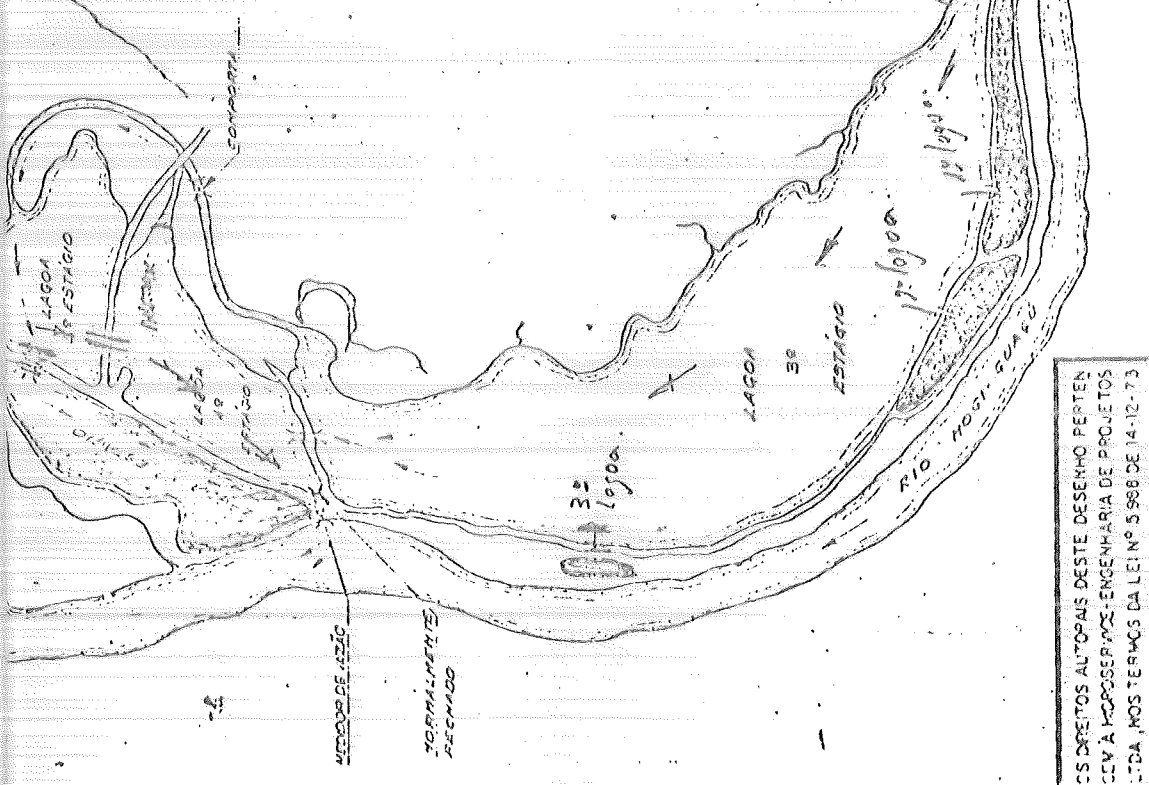
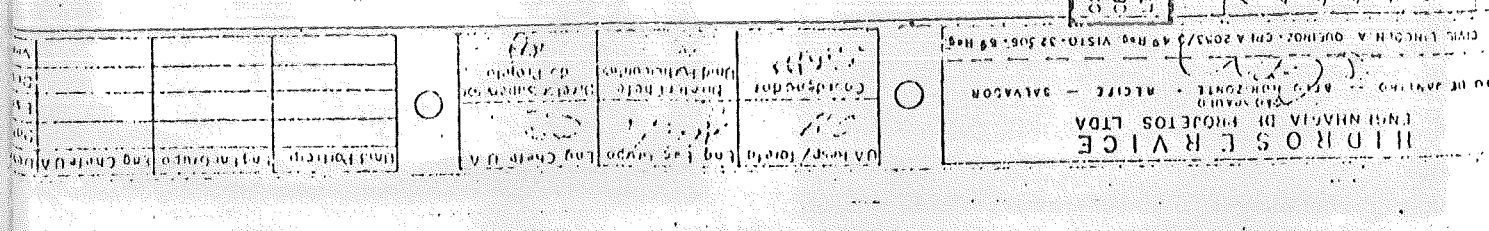


Figure 1. The effect of the concentration of the *Agrobacterium* suspension on the transformation efficiency of *Agrobacterium* strains. The concentration of the *Agrobacterium* suspension was 10⁶ cells/ml (A), 10⁷ cells/ml (B), 10⁸ cells/ml (C), and 10⁹ cells/ml (D). The concentration of the *Agrobacterium* suspension was 10⁶ cells/ml (A), 10⁷ cells/ml (B), 10⁸ cells/ml (C), and 10⁹ cells/ml (D). The concentration of the *Agrobacterium* suspension was 10⁶ cells/ml (A), 10⁷ cells/ml (B), 10⁸ cells/ml (C), and 10⁹ cells/ml (D). The concentration of the *Agrobacterium* suspension was 10⁶ cells/ml (A), 10⁷ cells/ml (B), 10⁸ cells/ml (C), and 10⁹ cells/ml (D).



1. The first part of the document is a header section containing the following information:

- Page No. 1
- Date: 10/10/2019
- Page No. 1

2. The second part of the document is a table with the following columns:

Sl. No.	Name of the Candidate	Grade	Score
1	ABHIJITH K P	10	10
2	ABHIRAM K	10	10
3	ABHIRAM K	10	10
4	ABHIRAM K	10	10
5	ABHIRAM K	10	10
6	ABHIRAM K	10	10
7	ABHIRAM K	10	10
8	ABHIRAM K	10	10
9	ABHIRAM K	10	10
10	ABHIRAM K	10	10
11	ABHIRAM K	10	10
12	ABHIRAM K	10	10
13	ABHIRAM K	10	10
14	ABHIRAM K	10	10
15	ABHIRAM K	10	10
16	ABHIRAM K	10	10
17	ABHIRAM K	10	10
18	ABHIRAM K	10	10
19	ABHIRAM K	10	10
20	ABHIRAM K	10	10
21	ABHIRAM K	10	10
22	ABHIRAM K	10	10
23	ABHIRAM K	10	10
24	ABHIRAM K	10	10
25	ABHIRAM K	10	10
26	ABHIRAM K	10	10
27	ABHIRAM K	10	10
28	ABHIRAM K	10	10
29	ABHIRAM K	10	10
30	ABHIRAM K	10	10
31	ABHIRAM K	10	10
32	ABHIRAM K	10	10
33	ABHIRAM K	10	10
34	ABHIRAM K	10	10
35	ABHIRAM K	10	10
36	ABHIRAM K	10	10
37	ABHIRAM K	10	10
38	ABHIRAM K	10	10
39	ABHIRAM K	10	10
40	ABHIRAM K	10	10
41	ABHIRAM K	10	10
42	ABHIRAM K	10	10
43	ABHIRAM K	10	10
44	ABHIRAM K	10	10
45	ABHIRAM K	10	10
46	ABHIRAM K	10	10
47	ABHIRAM K	10	10
48	ABHIRAM K	10	10
49	ABHIRAM K	10	10
50	ABHIRAM K	10	10
51	ABHIRAM K	10	10
52	ABHIRAM K	10	10
53	ABHIRAM K	10	10
54	ABHIRAM K	10	10
55	ABHIRAM K	10	10
56	ABHIRAM K	10	10
57	ABHIRAM K	10	10
58	ABHIRAM K	10	10
59	ABHIRAM K	10	10
60	ABHIRAM K	10	10
61	ABHIRAM K	10	10
62	ABHIRAM K	10	10
63	ABHIRAM K	10	10
64	ABHIRAM K	10	10
65	ABHIRAM K	10	10
66	ABHIRAM K	10	10
67	ABHIRAM K	10	10
68	ABHIRAM K	10	10
69	ABHIRAM K	10	10
70	ABHIRAM K	10	10
71	ABHIRAM K	10	10
72	ABHIRAM K	10	10
73	ABHIRAM K	10	10
74	ABHIRAM K	10	10
75	ABHIRAM K	10	10
76	ABHIRAM K	10	10
77	ABHIRAM K	10	10
78	ABHIRAM K	10	10
79	ABHIRAM K	10	10
80	ABHIRAM K	10	10
81	ABHIRAM K	10	10
82	ABHIRAM K	10	10
83	ABHIRAM K	10	10
84	ABHIRAM K	10	10
85	ABHIRAM K	10	10
86	ABHIRAM K	10	10
87	ABHIRAM K	10	10
88	ABHIRAM K	10	10
89	ABHIRAM K	10	10
90	ABHIRAM K	10	10
91	ABHIRAM K	10	10
92	ABHIRAM K	10	10
93	ABHIRAM K	10	10
94	ABHIRAM K	10	10
95	ABHIRAM K	10	10
96	ABHIRAM K	10	10
97	ABHIRAM K	10	10
98	ABHIRAM K	10	10
99	ABHIRAM K	10	10
100	ABHIRAM K	10	10

3. The third part of the document is a footer section containing the following information:

- Page No. 1
- Date: 10/10/2019
- Page No. 1

Aerodrome;
 $6 \times 12 \text{ HP}$
 $12 \times 35 \text{ HP}$ } 500 HP
 (155 HP³)

Data Akuis:	19/6/89
Doc:	doc 5 DAI
Ref:	R 204
Data:	19/6/89



RECEIVED
JUL 1 1989
FBI - NEW YORK
COMMUNICATIONS SECTION