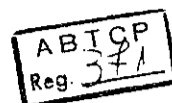


# ANTRAQUINONA PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE TRS: A EXPERIÊNCIA DA RIOCELL



Alberto Ferreira Lima  
André Turquetti  
Florian Barreto  
José Wilhelms Ventura  
Paulo Ricardo P. da Silveira

RIOCELL S.A. - RS - Brasil

## 1- Introdução

A redução das emissões aéreas, particularmente dos compostos reduzidos de enxofre (TRS), é um objetivo contínuo da indústria de celulose kraft devido aos impactos negativos causados pelo seu mau odor, mesmo em baixíssimas concentrações.

Estes compostos de enxofre podem ser reduzidos pelo abaixamento da sulfidez do processo que, por outro lado, pode vir a comprometer negativamente a reação de deslignificação, no digestor causando perdas de rendimento da polpação e na qualidade da celulose produzida.

A antraquinona (AQ) tem sido utilizada pela indústria de celulose como aditivo ao cozimento kraft obtendo-se vantagens relacionadas com a aceleração da deslignificação, menor consumo de reagentes químicos e aumento de rendimento e da qualidade da polpa. Publicações relatando os efeitos de seu emprego em cozimento kraft com baixa sulfidez, em escala industrial, são escassas.

O principal desafio existente na realização de um teste industrial utilizando cozimento com baixa sulfidez consiste em ajustar a carga de AQ para que não haja prejuízos na qualidade da celulose e/ou aumento da quantidade de rejeitos causando queda na produção.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos em teste industrial conduzido pela RIOCELL com a utilização de antraquinona como aditivo ao cozimento kraft com baixa sulfidez. Foi possível reduzir as emissões aéreas em cerca de 50%, operando-se com sulfidez na faixa de 9 % ou menos, com a manutenção da qualidade da polpa.

## 2- Instalação Industrial

A RIOCELL está localizada na região sul do Brasil, na margem direita do rio Guaíba, próxima a Porto Alegre, capital do Estado do Rio Grande do Sul, numa região com cerca de 2,5 milhões de habitantes.

---

Trabalho apresentado no 26º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo-SP - Brasil, de 22 a 26 de novembro de 1993.

A Riocell tem capacidade para produzir cerca de 270.000 t/ano de celulose kraft branqueada de madeiras de eucalipto e de acácia destinadas à produção de papel e derivados celulósicos (polpa solúvel).

A linha de fibras consiste basicamente de sistema de lavagem de toras, picadores, seleção de cavacos por tamanho (peneiras), digestor contínuo Kamyr, lavagem por difusão, depuração marrom, lavagem em filtros rotativos, deslignificação por oxigênio, lavagem, branqueamento por deslocamento em 3 torres, depuração branqueada, máquina de secagem (cilindros secadores) e enfardamento.

Integrado com a linha de fibras existe o sistema de recuperação que, além de gerar o vapor e energia elétrica necessários ao processo, permite a recuperação dos produtos químicos usados no cozimento e eliminação de fontes poluidoras.

O sistema de recuperação inicia com a concentração, em evaporadores de múltiplo efeito, do licor negro proveniente do digestor. O licor negro é ainda tratado por um sistema de oxidação com oxigênio visando a redução de emissões de compostos de enxofre. A concentração final do licor é realizada por evaporadores de contato direto do tipo cascata que aproveitam a energia térmica contida nos gases de exaustão da caldeira de recuperação.

Os fundidos da caldeira de recuperação formam o licor verde que é enviado ao sistema de caustificação onde ocorre a conversão do carbonato de sódio em hidróxido de sódio, principal composto do licor branco empregado no cozimento. A linha de caustificação consiste principalmente de apagador de cal, reatores para caustificação, clarificadores e forno de cal.

### **3- Antraquinona como catalizador na polpação**

A antraquinona é uma substância orgânica com fórmula molecular  $C_{14}H_8O_2$ , peso molecular da ordem de 208, com coloração amarela, insolúvel em água e geralmente comercializada na forma de pó cristalino.

É produzida por processos oxidativos a partir do antraceno ou do naftaleno. Suas principais utilizações são na indústria química para produção de tintas, corantes, adesivos, polímeros, na produção de químicos para processamento de foto-imagem e como catalizador na síntese do peróxido de hidrogênio.

Experiências com a utilização de AQ como aditivo para a fabricação de celulose datam da década de 70. Em 1980, a "Food and Drug Administration" do Department of Health, Education and Welfare of the USA, liberou o emprego da AQ para a produção de celulose destinada a materiais de embalagens de gêneros alimentícios, desde que tenha uma pureza mínima de 98% e seja usada numa carga máxima de 0,01% base madeira seca<sup>(1)</sup>.

Um dos mecanismos mais aceitos para explicação da atuação da AQ, mesmo em pequenas quantidades, durante a polpação kraft envolve uma série de reações de redução e oxidação.

Inicialmente ocorre a redução eletroquímica da AQ pela influência dos grupos aldeídos existentes no fim das cadeias dos polissacarídeos da fibra, resultando na estabilização dos grupos terminais destes carboidratos frente as reações de "peeling" (menor degradação). A AQ transforma-se em antrohidroquinona (AHQ).

Em seguida a AHQ (forma reduzida da AQ) volta a ser oxidada à AQ pela ação de fragmentos ativos da lignina, formados pela ação térmica e alcalina do meio. Neste processo elétrons são transferidos para a estrutura da lignina (redução) causando sua separação.

Este sistema "redox" vem explicar o aumento de rendimento pela estabilização dos carboidratos e a redução do N° Kappa pela aceleração da deslignificação <sup>(2,3)</sup>. Blain <sup>(4)</sup> e Gomide <sup>(5)</sup> apresentam abordagem mais detalhada dos mecanismos químicos da ação da AQ.

Quando a AQ é utilizada em cozimentos kraft sem redução de sulfidez pode-se obter aumento de produção do digestor, redução da carga alcalina para uma mesma produção, menor carga para recuperação ou diminuição de reagentes para branqueamento, possibilitando o desgargamento de certas áreas da fábrica.

#### **4- Instalação para o teste industrial**

O sistema para preparação e dosagem da dispersão de AQ ao digestor requer atenção especial pois, devido à elevada taxa de sedimentação da AQ, a possibilidade de ocorrer entupimentos na tubulação ou sua decantação no fundo de tanques é uma ameaça para o bom desempenho do teste, principalmente no caso de unidades com digestores contínuos.

O sistema utilizado no teste industrial e atualmente em operação normal foi projetado pela equipe de Projetos e Engenharia da RIOCELL. Os fornecedores de AQ contribuíram com sugestões para sua melhoria.

Um esquema simplificado da instalação está na figura 1. A AQ, fornecida em sacos de 25 kg, é adicionada através da moega (362-21-069). Este equipamento em forma de funil, dotado de uma grade para retenção de pelotas, conduz a AQ para o tanque de preparação da dispersão (362-21-068) que tem um volume de 5,0 m<sup>3</sup>.

Este tanque é enchido com licor preto proveniente do tanque de filtrado do difusor lavador. Após seu enchimento o licor é recirculado através da bomba 362-34-036 que é responsável também pela agitação do conteúdo no tanque em questão.

É importante ressaltar que a AQ só deve ser adicionada ao tanque de preparação após este estar completamente preenchido com licor e a bomba de recirculação estiver em movimento. Se a ordem for invertida os entupimentos serão inevitáveis.

A dispersão já preparada no tanque 362-21-068 fica sendo recirculada e agitada até que seja necessária a sua transferência. Durante este período o nível do tanque 362-21-080 deve abaixar de 100% para 50%. Quando isto ocorrer, a válvula HV-171 é aberta para que a dispersão escoe do tanque de preparação para o tanque de estocagem e reponha a suspensão de AQ consumida.

Neste momento é iniciado o preparo de uma nova batelada de AQ no tanque de preparação e deixada até que uma nova transferência seja requerida. O tanque de estocagem 362-21-080 é dotado de agitador e tem um volume de 10 m<sup>3</sup>. A partir deste tanque a dispersão de AQ é dosada ao processo.

A dosagem é realizada pelas bombas dosadoras 362-39-041/042, que são bombas de deslocamento positivo do tipo mono (Bomba Nemo 4N30). Estas bombas têm sua velocidade de rotação alteradas por inversores de frequência, o que permite obter o fluxo da dispersão segundo o ritmo de produção praticado no digestor no momento.

A dispersão de AQ é preparada a uma concentração de 5% em peso em relação a massa total de dispersão. Devido às características do digestor contínuo da RIOCELL a adição de AQ é realizada em dois pontos distintos: circulação de topo e circulação de cozimento. Tem-se trabalhado praticamente com a relação 50/50 ou seja, metade da carga de AQ adicionada na zona de impregnação e a outra metade na zona de cozimento.

A unidade vem operando satisfatoriamente, não tendo sido registrado nenhum problema de entupimento em mais de seis meses de operação, com quaisquer dos produtos utilizados no teste: AQ da ICI e da Kawasaki Kasei e DAQ-N da Nihon Shokubai.

## **5- Resultados**

### **5.1- Ensaio preliminares**

Com a finalidade de embasar o delineamento e a realização do teste industrial foram executados inicialmente testes em escala de laboratório utilizando amostras de cavacos industriais.

No trabalho foram avaliadas diversos níveis de sulfidez entre 17 e zero % e três níveis de cargas de antraquinona: zero, 0,05 e 0,1% base madeira seca. Os demais parâmetros de cozimento foram mantidos constantes: álcali efetivo- 17% como NaOH, temperatura- 175 °C, tempo de cozimento- 60 min e relação licor:madeira- 3:1. Para os testes foi utilizada antraquinona DAQ-NS<sup>(6)</sup>.

Os resultados mostraram que para operar a uma sulfidez de 7%, sem perda da qualidade do produto, seria necessária uma dosagem de antraquinona na ordem de 0,05% base madeira seca alimentada ao digestor.

### **5.2- Teste industrial**

O teste industrial teve como principal objetivo a redução das emissões de TRS em função da diminuição da sulfidez a níveis da ordem de 8%.

A RIOCELL, visando a redução das emissões aéreas de compostos de enxofre, já vinha operando sua linha de produção de polpa com sulfidez baixa (16 a 18%) em comparação a fábricas similares existentes no Brasil e exterior (25 a 35%).

As fontes de enxofre utilizadas para manter o nível de sulfidez no sistema de licor branco são o próprio "make-up" do produto e o enxofre do óleo combustível (superior a 5%) empregado para o forno de cal e eventualmente na caldeira de recuperação.

Para obter a queda da sulfidez, cerca de um mês antes do início do teste, a reposição de enxofre ao sistema foi suspensa e o óleo combustível (tipo 3A) foi substituído por óleo (tipo 4 ABB ou 5 ABB) com baixo teor de enxofre, cerca de 1,5%.

A adição da AQ numa carga de 0,035% calculada base madeira seca alimentada ao digestor foi iniciada, em 03 de novembro de 1992, quando a sulfidez estava em 15% no sentido de evitar problemas operacionais como o aumento de rejeitos e possíveis danos à qualidade da polpa como redução da viscosidade.

As figuras 2 e 3 mostram o ritmo da queda da sulfidez respectivamente do licor branco e do licor verde.

A figura 4 apresenta a variação da carga total de TRS proveniente da caldeira de recuperação. A caldeira de recuperação é responsável normalmente por cerca de 85% das emissões totais. Os valores de carga total de TRS (caldeira de recuperação, tanque de smelt e forno de cal) que antes do abaixamento da sulfidez eram da ordem de 2,3 kg/h, foram reduzidos para cerca de 1,2 kg/h.

O decréscimo obtido nas emissões foi de 40 a 50%. Existe pouca informação na literatura relatando as reduções de emissões obtidas em função da diminuição de sulfidez. Conforme Blain<sup>(4)</sup> pode-se esperar uma redução de TRS igual ou menor que a redução percentual de sulfidez dependendo das características operacionais de cada fábrica. Os valores obtidos pela RIOCELL confirmam a estimativa: a redução na sulfidez foi da ordem de 50% (de 16-18% para 7-8%) com uma diminuição correspondente da carga também ao redor de 50% (de 2,3 para 1,1-1,2 kg TRS/h).

Não foi possível obter correlação direta entre a variação das emissões de TRS da caldeira de recuperação e os valores da sulfidez do licor branco (figura 6). A elevada dispersão observada vem confirmar que as emissões de TRS são dependentes também de outros parâmetros ligados à operação da caldeira, tais como composição e quantidade de sólidos, eficiência da oxidação do licor negro, distribuição de ar e temperatura de queima.

Com relação à qualidade da polpa marrom foram notadas influências distintas para os dois níveis de sulfidez: entre 15 e 10% e inferior a 10%.

Para o período inicial do teste em que a sulfidez variou entre 15 e cerca de 10%, foi observada uma elevação da ordem de 10% na relação viscosidade-kappa da polpa marrom.

Enquanto se trabalhava com níveis mais altos de sulfidez (acima de 10%) foi possível também reduzir a carga alcalina aplicada ao digestor sem prejudicar o grau de deslignificação da polpa produzida.

Estas observações vêm comprovar o efeito da AQ como catalizador do processo de deslignificação permitindo ajustes operacionais (carga alcalina, temperatura de cozimento) que levem a um aumento da produção ou a uma redução do consumo de reagentes, mantendo a qualidade da polpa.

A tabela I apresenta a influência da operação da unidade industrial com níveis de sulfidez inferior a 10% em alguns parâmetros de processo e de controle.

Em relação ao período de referência (sulfidez normal e sem adição de AQ) considerado para comparação dos resultados não foi observado aumento do teor de rejeitos e nem alterações no rendimento depurado. Cabe ressaltar que para instalações do tipo da Riocell não é possível detectar pequenas variações ocorridas no rendimento do digestor devido ao grau de precisão das medições.

As cargas de cloro ativo para o branqueamento referidas em relação à polpa e ao nº kappa da polpa marrom também não sofreram necessidades de ajustes o que indica que a branqueabilidade da polpa não foi modificada.

Tabela I- Parâmetros de processo - sulfidez: inferior a 10%

VARIÁVEL	EFEITO	ORDEM DE GRANDEZA
RELAÇÃO V/K <sup>(a)</sup>	NEGATIVO	-2%
S-5 <sup>(b)</sup>	NEGATIVO	-5%
REND. DEPURADO.	SEM	0
CAT <sup>(c)</sup> (KG/TAD)	SEM	0
CAT/KAPPA	SEM	0
ALVURA	SEM	0

Observações:  
a- V/K: relação viscosidade/kappa  
b- solubilidade em soda a 5%  
c- CAT: cloro ativo total no branq.  
Análise considerando:  
- fator presença/ausência AQ  
- nível de significância = 0,15  
- períodos de referência:  
- sem AQ: ago-out/92  
- com AQ: jan-mar/93  
- base médias diárias

Pode-se notar pequena redução da relação viscosidade/kappa e da solubilidade em soda a 5% da polpa marrom. Por outro lado este aparente impacto na qualidade da polpa marrom não foi repassado à polpa branqueada como discutido a seguir.

As figuras 6 a 11 mostram o comportamento do índice de tração, índice de rasgo, volume específico, ascensão capilar Klemm, opacidade e alvura da polpa branqueada para o processo com sulfidez normal e baixa.

Os valores indicam que a utilização de AQ no cozimento com reduzidas sulfidez possibilita a obtenção de polpa branqueada de igual qualidade. Pequenas variações são atribuídas aos distúrbios normais do processo.

Estes resultados confirmam observações realizadas com polpas de folhosas produzidas por cozimentos soda-AQ e kraft-AQ com baixa sulfidez. As polpas AQ branqueadas apresentaram alvura e propriedades mecânicas comparáveis às da polpa kraft convencional<sup>(7)</sup>.

No refino das pastas em laboratório, moinho PFI, foi observado leve decréscimo da energia de refino para se atingir o mesmo grau de refino (30°SR). Tal tendência também foi observada no refino, em planta piloto, de pasta celulósica kraft-AQ obtida com sulfidez da ordem de 10%<sup>(8)</sup>.

No período considerado, 03.novembro.92 a 31.março.93 foram testadas diversas cargas de AQ, de 0,03 a 0,075% base madeira seca. Comparando-se uma dosagem alta de AQ (0,07%) com uma dosagem baixa (0,03%), para um mesmo nível de sulfidez (cerca de 10%), foi observado aumento da ordem de 3% na relação viscosidade/kappa da polpa marrom.

A alimentação da suspensão de AQ ao topo e à zona de cozimento do digestor também foi testada em diferentes proporções: 70/30 x 50/50 e 25/75 x 50/50. Em ambos os casos não foram constatadas diferenças significativas nos parâmetros de processo e de qualidade da polpa.

Durante o período do teste industrial houve a necessidade de realizar uma campanha de produção de polpa solúvel. Uma das especificações deste produto é o seu baixo teor de hemiceluloses (expresso indiretamente como S-5, solúveis em soda a 5%). Uma das preocupações com a utilização da AQ nessa produção estava ligada a sua atuação como protetora da fração de carboidratos o que poderia provocar uma elevação do teor de hemiceluloses do produto final.

Neste caso foram utilizadas dosagens da ordem de 0,03% (base madeira seca), inferiores às empregadas para produção de polpa papel, não sendo observado qualquer desvio na qualidade do produto.

## 6- Comentários Finais e Conclusões

O teste industrial conduzido pela RIOCELL com a utilização de AQ em processo kraft contínuo operando a sulfidez reduzida permite as seguintes conclusões:

- com a redução da sulfidez de 16-18% para cerca de 8% foi possível reduzir as emissões totais de TRS (caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%,
- enquanto se trabalhava com níveis mais altos de sulfidez (acima de 10%) foi possível reduzir a carga alcalina aplicada ao digestor sem prejudicar o grau de deslignificação da polpa produzida, obtendo-se ainda elevação da relação viscosidade-kappa,
- mesmo operando a sulfidez da ordem de 8% ou menos é possível, com o uso de AQ em cargas da ordem de 0,05%, obter polpa solúvel e para papel com qualidade semelhante ao processamento normal, evidenciando o seu efeito como protetora da fração de carboidratos,

- para um mesmo grau de deslignificação (número Kappa) e com sulfidez de 8% não foi observado aumento do teor de rejeitos ou queda do rendimento da etapa de polpação, evidenciando o efeito catalítico da AQ na deslignificação,
- a branqueabilidade da polpa não foi alterada,
- as propriedades físico, mecânicas e óticas da polpa branqueada foram mantidas, sendo notada pequena redução da energia de refino para atingir determinado grau de refinação,
- com a diminuição da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}$  no licor negro foi possível reduzir consideravelmente (cerca de 50%) o consumo de oxigênio para a oxidação do licor,
- durante o período de teste não foi identificado aumento de incrustação que causasse problemas operacionais no sistema de evaporação e que pudesse ser atribuído à utilização de AQ,
- a instalação para preparo e dosagem de AQ é simples e não apresentou nenhum problema operacional de entupimento na tubulação ou de deposição no fundo dos tanques,
- o desenvolvimento junto a Petrobrás para fornecimento de um óleo combustível, com baixo teor de enxofre e a um custo compatível, foi de extrema importância para a realização do teste industrial e continuação da utilização da AQ visando a redução das emissões de enxofre,
- o emprego da AQ levou a um acréscimo no custo de produção da celulose da ordem de US\$ 2,00 a US\$ 3,00 por tonelada de polpa,
- a RIOCELL em função de seus cuidados ambientais, mesmo considerando o acréscimo do custo operacional, decidiu efetivar a utilização de AQ em sua instalação atual com a finalidade de manter o nível baixo de emissões de enxofre.

## 7- Referências Bibliográficas

- 1- Indirect Food Additives: Componentes of Paper and Paperboard in Contact with Aqueous and Fatty Foods, Federal Register, Vol. 45, N° 47: 14.846, March 1980, Rules and Regulations, Food and Drug Administration, Department of Health, Education and Welfare, USA.
- 2- Landucci, L.L., Quinones in alkaline pulping; Tappi 63(7), 95-99, 1980.
- 3- Fleming, B.I. et alii, Soda pulping with anthrahydroquinone-a mechanism; Tappi 61 (6):43-46, 1978.
- 4- Blain, T.J., Anthraquinone pulping: fifteen years after; Tappi Pulping Conference, Boston, MA, November, 1992.



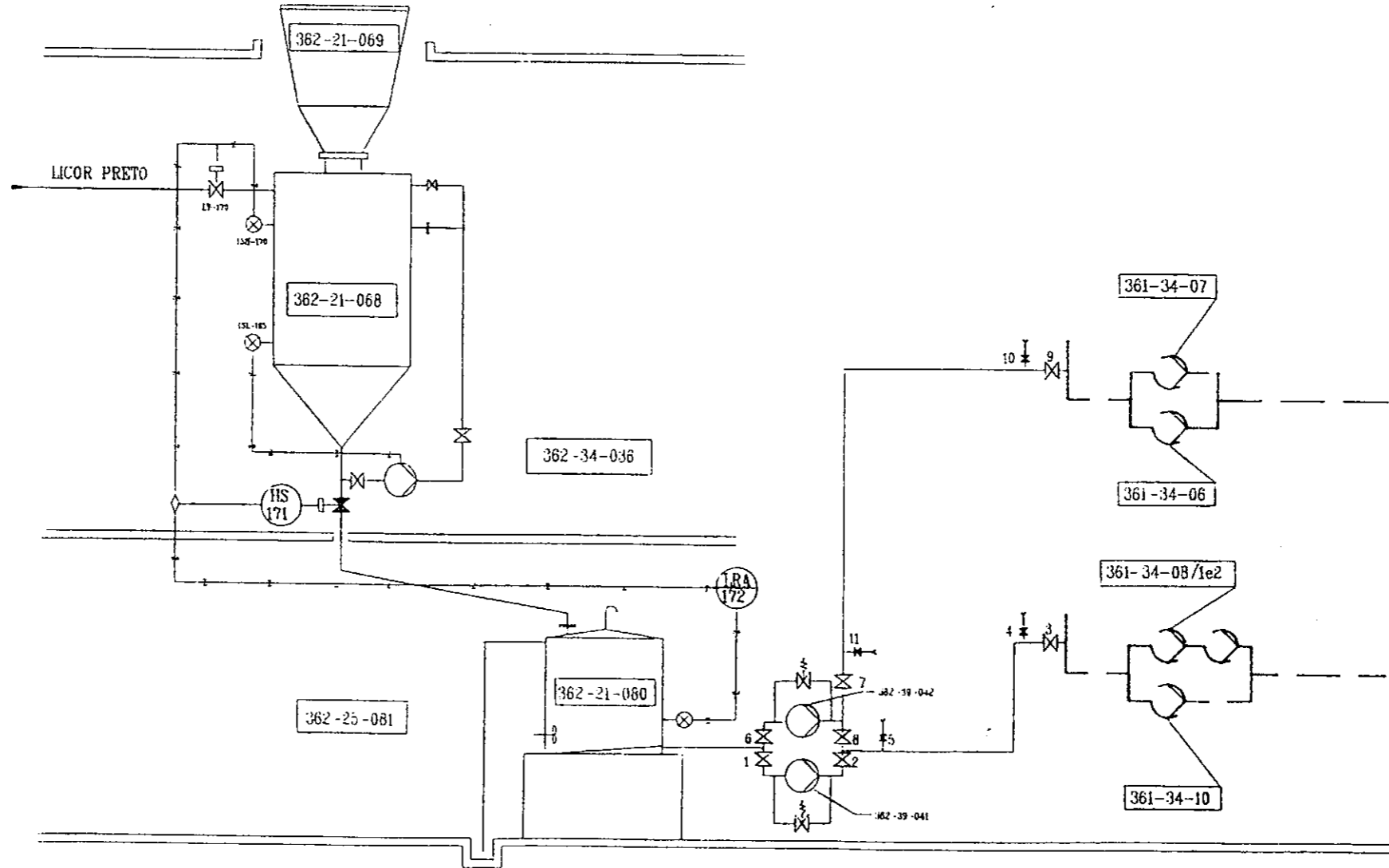
- 5- Gomide, J.L., Antraquinona - um eficiente aditivo para a polpação alcalina de madeira; O Papel, Outubro:39-47, 1980.
- 6- Nihon Jyoryu Kogyo Co., RIOCELL-Cooking Test Report, Junho, 1992
- 7- MacLeod, J.M. et alii, The strengths of kraft-AQ and soda-AQ pulps; Tappi 63 (1):57-60, 1980.
- 8- Ratnieks, E., Refining of Kraft-AQ pulp, Nota Técnica Riocell nº692, Fevereiro, 1993.

### **Agradecimentos**

Agradecemos a todos os colegas da RIOCELL S.A. que direta ou indiretamente participaram da realização do teste industrial, em especial àqueles ligados à produção.

FIG. 01 - UNIDADE DE PREPARAÇÃO E ALIMENTAÇÃO DE ANTRAQUINONA

786



### Sulfididade do Licor Branco

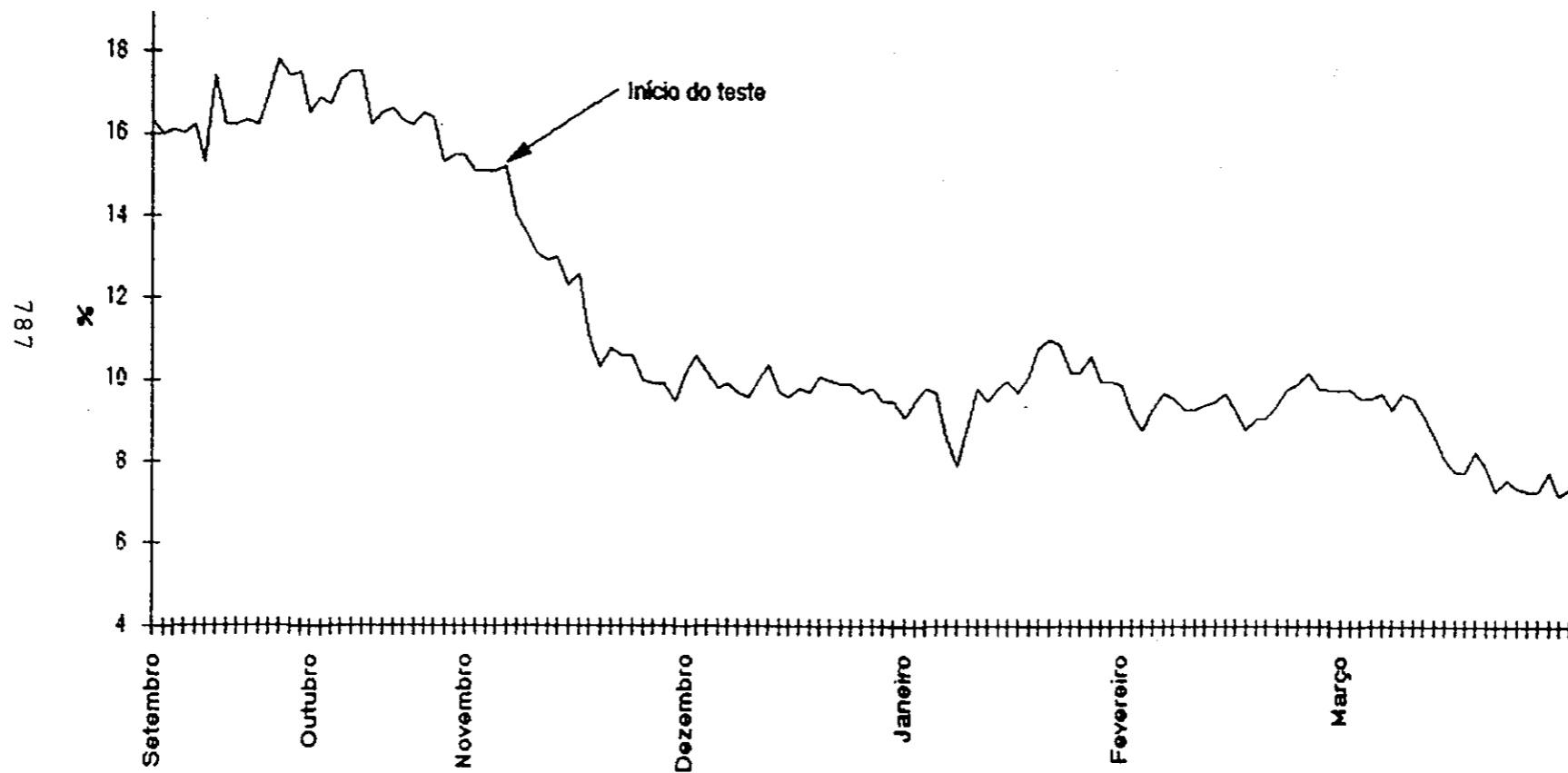


Figura 2

### Sulfididade do Licor Verde

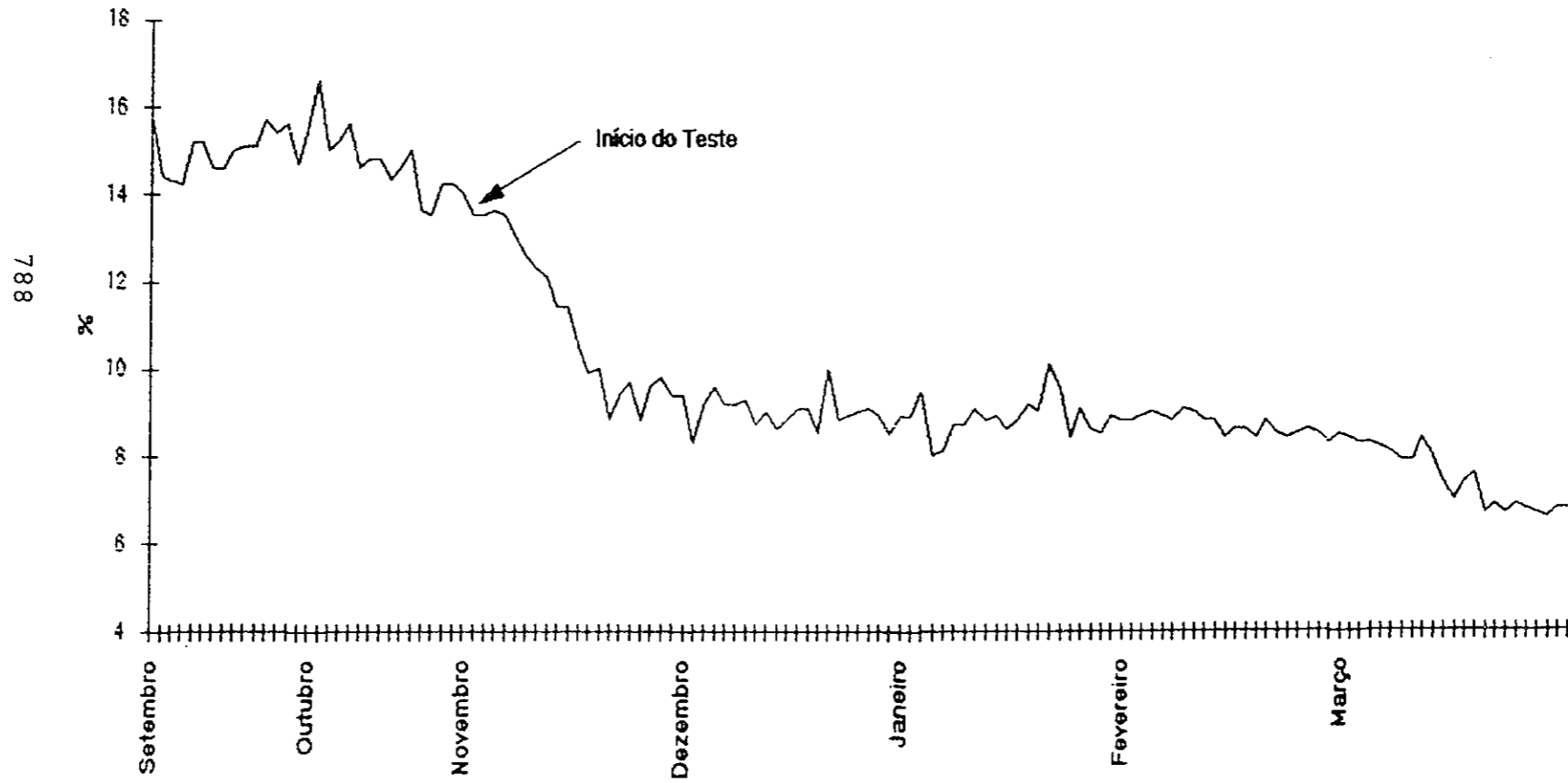


Figura 3

CARGA TRS - CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO  
AGO 92 - MAR 93

789

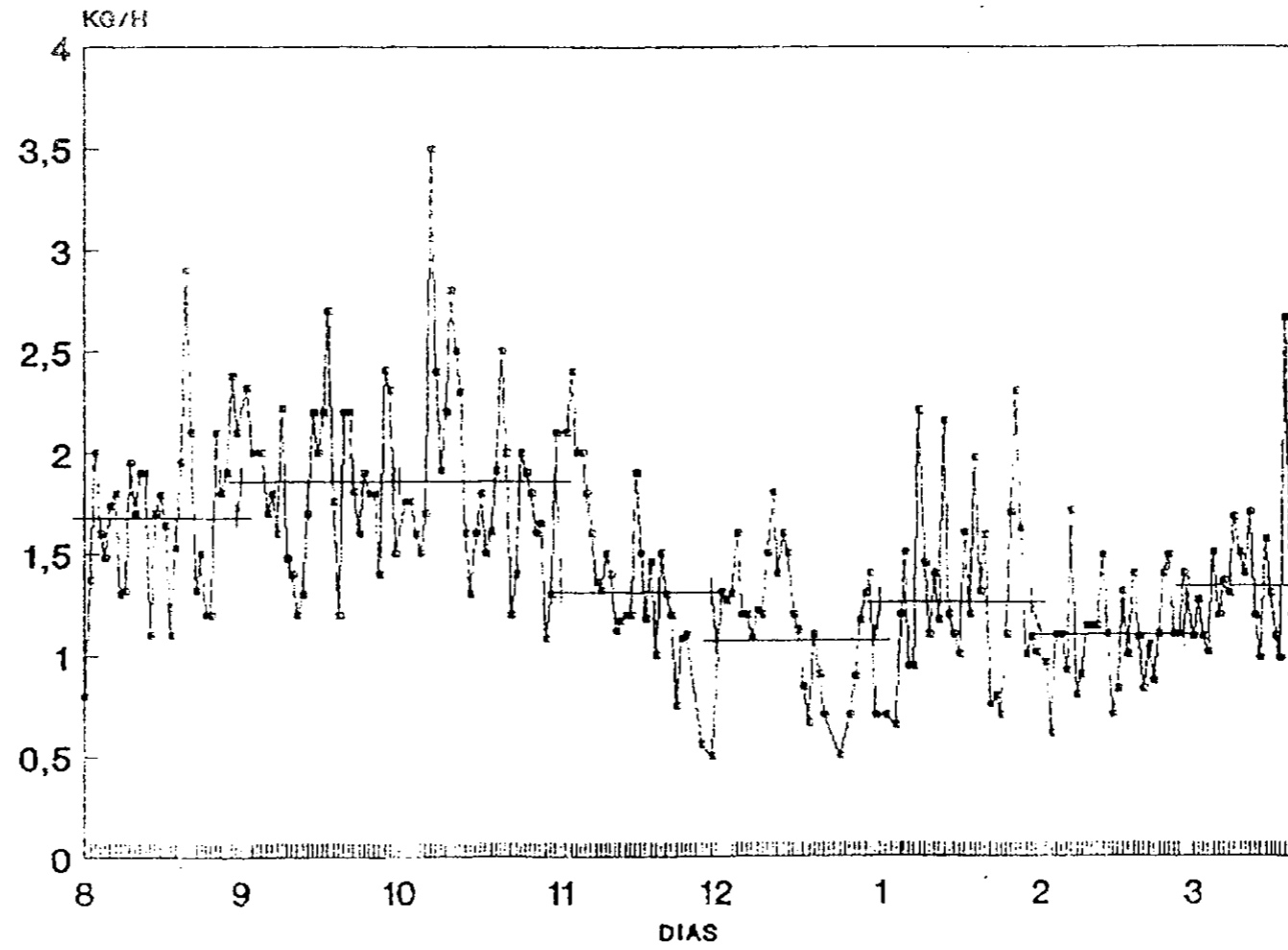
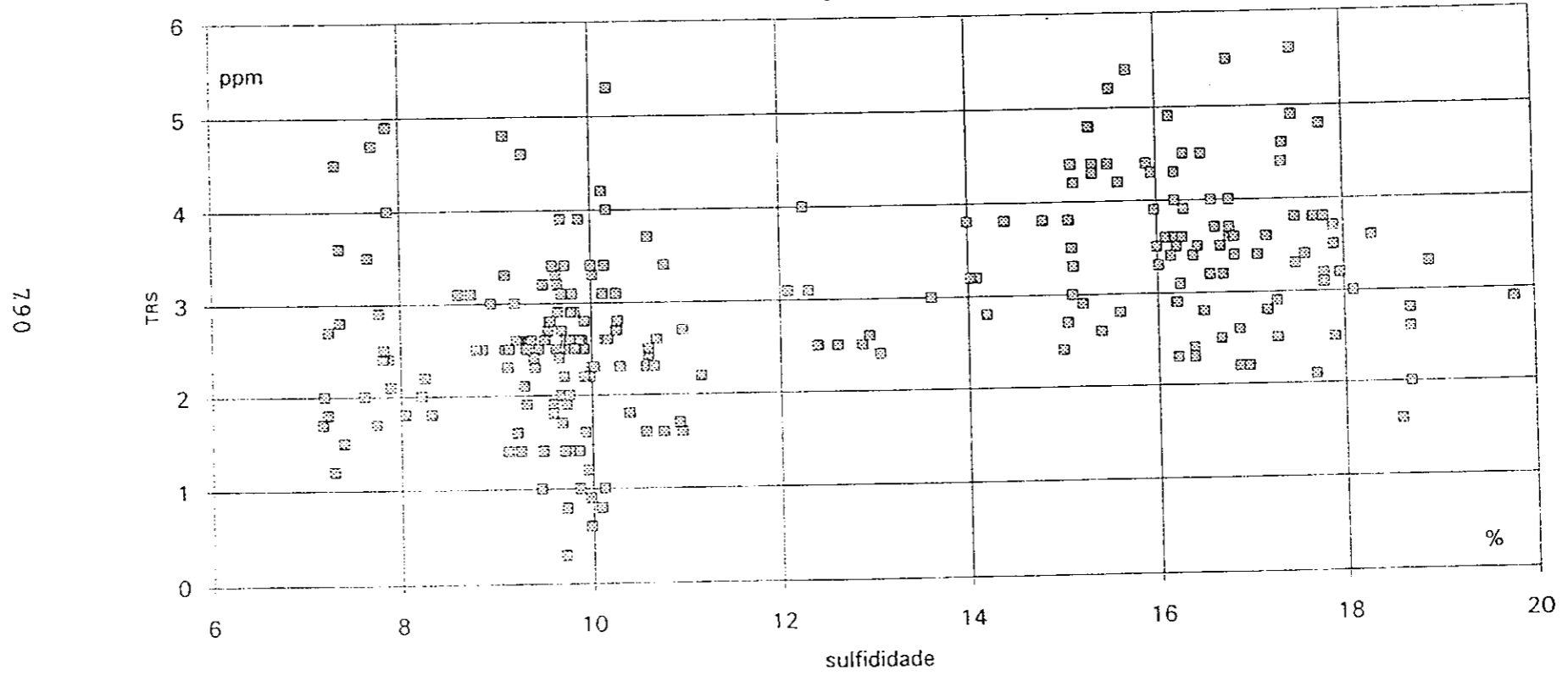


Figura 4

Figura 5

SULFIDIDADE DO LICOR BRANCO x EMISSÕES DA CALDEIRA

PERÍODO:01/ago/92 a 04/abr/93



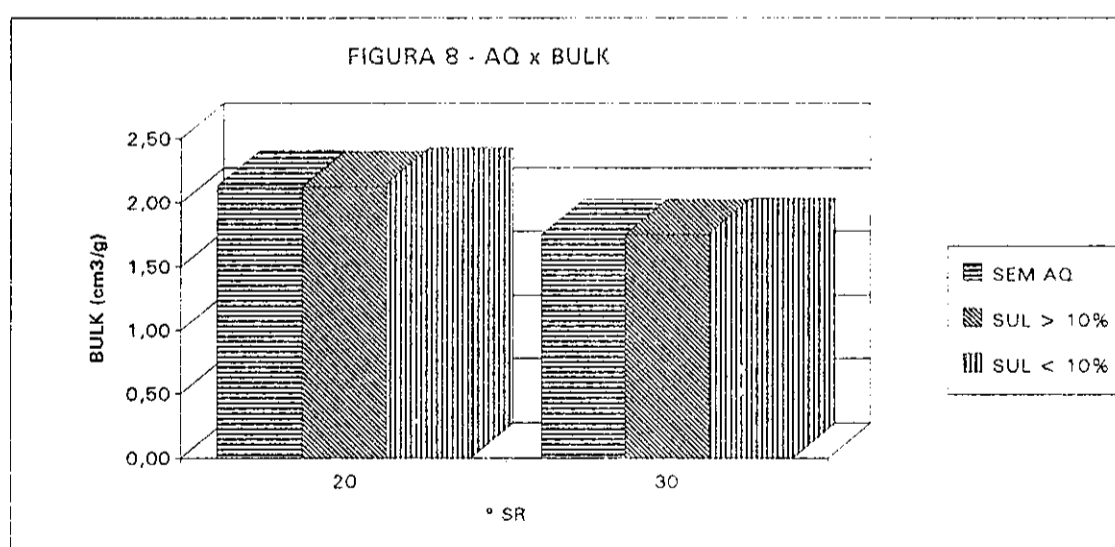
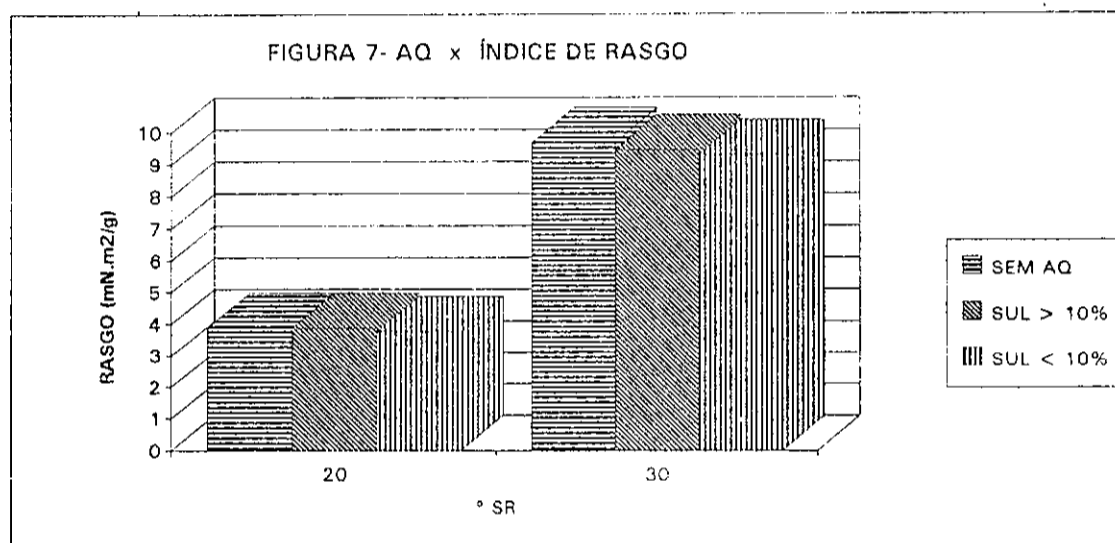
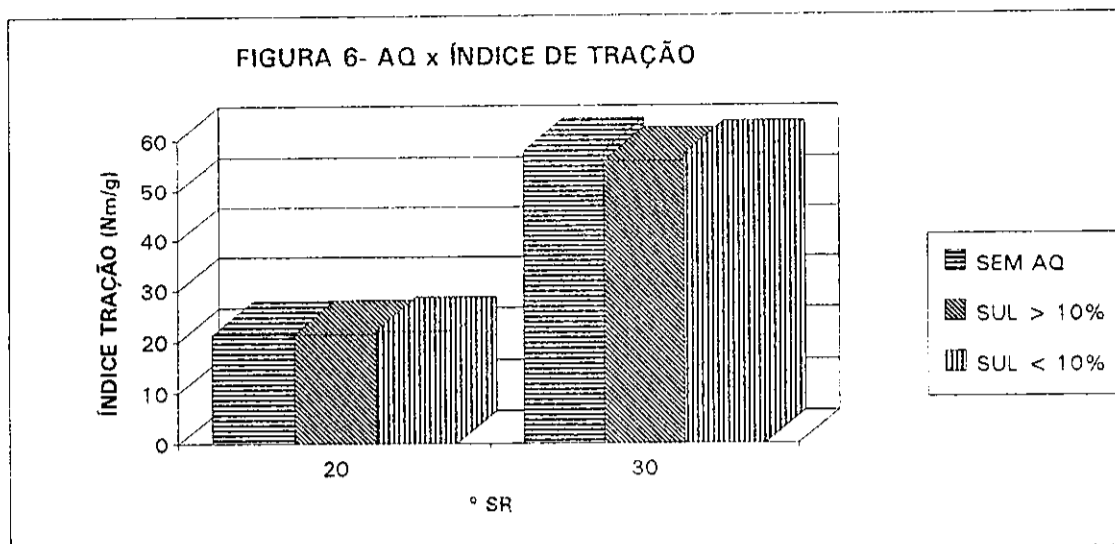


FIGURA 9- AQ x CAPILARIDADE KLEMM

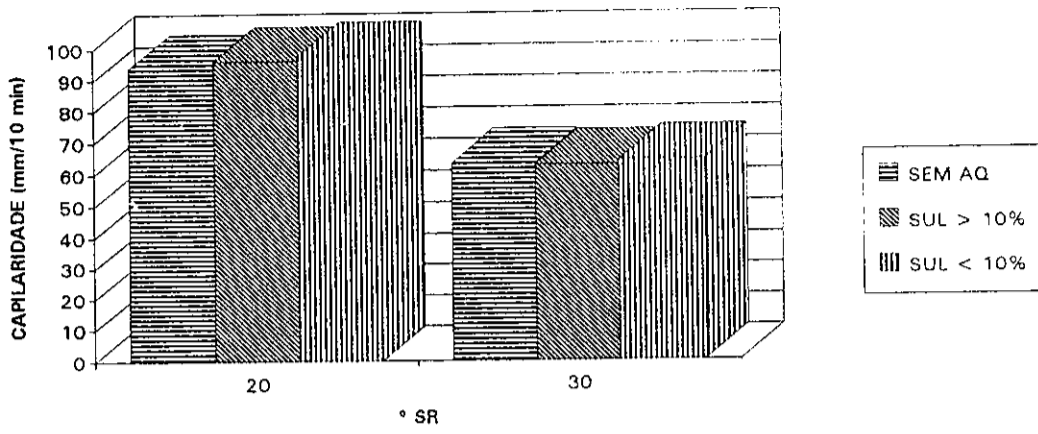


FIGURA 10- AQ x OPACIDADE

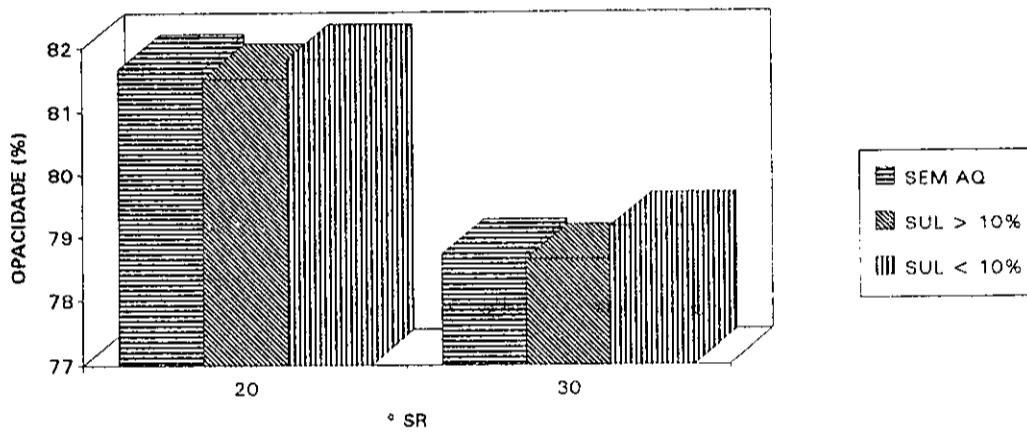


FIGURA 11- AQ X ALVURA

