

UTILIZAÇÃO DE ANTRAQUINONA NA POLPAÇÃO KRAFT UMA EXPERIÊNCIA EM ESCALA PILOTO E INDUSTRIAL

Relator : Augusto Milanez

Palavras chave: antraquinona, sulfidez, emissões TRS, rendimento mássico, consumo específico.

Sumário:

A antraquinona é utilizada continuamente em escala industrial em todo o mundo, principalmente com a função de aumento de rendimento mássico dos digestores. A mesma pode ser aplicada também com o objetivo de redução de emissões ou de consumo específicos no processo produtivo. Poucas empresas a utilizam buscando melhorias de qualidade do produto.

Na Cia Suzano de Papel e Celulose, a antraquinona foi avaliada em escala de laboratório, escala piloto em digestores Batch, e, em escala industrial a partir de fevereiro de 2002, mantendo a sua aplicação até a presente data. Várias aplicações foram testadas industrialmente, aproveitando desta forma a versatilidade do produto para aplicá-lo com finalidades diversas, principalmente observando-se momentos ideais de aplicações quando de riscos ambientais, desgargalos do processo fabril, ou aumento de produção.

Com os resultados da aplicação industrial de antraquinona a 50% de concentração, pode-se observar:

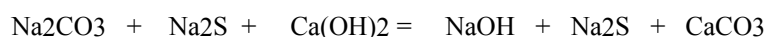
- a) **Número kappa** - queda de número kappa nos digestores de forma geral logo no início da aplicação, sendo em média 1,6 pontos no Kamyr e 2,0 pontos no Batch;
- b) **Álcali ativo** - redução de álcali para os cozimentos, em 1,21% absolutos base madeira no Kamyr (8,79% de licor branco) e 300 kg de carga / cozimento Batch (8,57% de licor branco), testados para mesmo nº kappa, prova em branco e tratamento;
- c) **Emissões atmosféricas** - reduziu TRS em todos os pontos de emissão da fábrica quando da redução da sulfidez de 25% para 18%. Permitiu com isso reduções de 42 a 75% dos valores médios normais de emissão de TRS. Não foi possível continuar no mesmo ritmo de produção 1330 tsa/dia em sulfidez 18%, devido aparecer gargalo de produção nos fornos de cal e caustificação. Entretanto, pode-se trabalhar com menor sulfidez, especificada de 22 a 24%, com ganhos nas emissões e mantendo parte dos ganhos em rendimento e redução de álcali;
- d) **Produção de massa escura** – aumentou a produção média em 5,35%, sendo 1,80% especialmente atribuído ao aumento direto de rendimento (também explicado pelo maior teor de carboidratos). Outros 1,76% de aumento de produção foi atribuído a redução de sólidos solúveis na lavagem, quando da elevação do número kappa médio para os valores anteriores ao teste, desafogando os estoques de licores do sistema de evaporação;
- e) **Impacto sobre as caldeiras** – apresentou um maior impacto nas caldeiras em função do maior ritmo de produção dos digestores, o que poderia ser aliviado com manutenção do número kappa para valores em torno de 17 a 17,5. Por estar trabalhando com o kappa reduzido para média 16, os ganhos foram propositalmente transferidos para o branqueamento, obtendo-se redução de consumo dos químicos oxidantes;
- f) **Custo de produção** – o custo de produção foi reduzido no período em teste, entretanto, não será publicado neste trabalho. Não se pode atribuir os ganhos somente a antraquinona, entretanto, sabemos que cerca de 1,8% (24 tsa/dia) da produção foi possivelmente aumentada pela maior retenção de carboidratos nas fibras, além disso, segue-se no mês de junho um incremento de produção de mais 20 tsa/dia, especialmente atribuído ao aumento do ritmo de produção;
- g) **Efeitos negativos** – notado pequenos pontos de deposição de antraquinona no condensador de superfície da evaporação 600. Esta deposição saiu facilmente deste ponto com simples lavagem. Houve também a incrustação de antraquinona na tubulação de condensados A, logo após o recalque de uma bomba centrífuga. A causa desta incrustação esteve vinculada a entrada de ar pela folga da gaxeta da bomba, oxidando a hidroantraquinona, tendo como resultado a precipitação e deposição incrustante, mesmo em concentrações baixas de antraquinona (0,2 ppm). A inspeção de equipamentos no sistema de licores e condensados é importante para não haver surpresas com estas incrustações;
- h) **Produto acabado** – não foram notadas variações nos produtos acabados que pudessem ser relacionadas com o uso da antraquinona, com exceção da análise solubilidade em NaOH 5% (hemiceluloses) que se elevou em 1,8%;

- i) **Propriedades físico-mecânicas** – os resultados demonstraram não haver diferenças significativas entre os tratamentos. Acompanhamento em máquinas também concluíram não haver diferenças entre as propriedades físico-mecânicas dos papéis;

Resumo dos resultados apresentados em escala piloto

Trabalho realizado nos digestores Batch, alguns meses antes do experimento industrial, indicaram:

- Manter a sulfidez em 25% e aplicar antraquinona até 0,06% base madeira, ganha-se até 11,5% em consumo específico de LB, com a redução da relação L : M de 3,6:1 para 3,2:1;
- A antraquinona causa aumento da retenção de carboidratos (Solubilidade em NaOH 5%), indicando potencial de aumento de rendimento nos digestores Batch de até 3%, com uso de 0,06% de AQ e menor relação licor : madeira 3,2:1;
- Pode-se reduzir a sulfidez para 20% no cozimento Batch, com redução de até 11% de LB usando 0,03% de AQ ;
- Não se notou diferenças significativas nas propriedades físico-mecânicas da polpa escura e após branqueamento;
- Pode-se reduzir a sulfidez para 15%, com 0,06% de AQ, mantendo o kappa e viscosidade dentro das especificações, permitindo ganhos em TRS;
- Prevê-se impacto na Caustificação com a redução da sulfidez do licor branco, pois, aumenta a necessidade de NaOH no cozimento, e, conseqüentemente aumenta a mesma proporção de Ca(OH)₂ necessário para reagir com o Na₂CO₃.



- A redução da sulfidez é acompanhada de sobras de licor residual da planta química, o qual poderá ser utilizado no 1º estágio de branqueamento, como meio acidificante;
- Diante dos resultados, foi sugerido iniciar teste industrial de aplicação da Antraquinona.

ANTHRAQUINONE IN KRAFT PULPING – EXPERIENCE IN PILOT AND INDUSTRIAL SCALE

Author: Augusto Milanez

Key words: Anthraquinone, sulfidity, TRS emissions, gravimetric yield, specific consumption

ABSTRACT

Anthraquinone (AQ) is used continuously and worldwide in industrial scale due to the noticed digester gravimetric yield increase. This product (AQ) can also be used with the aim towards reducing air emissions or specific chemical agents in the pulping process. Few mills do utilize AQ aiming product quality increase. At Cia. Suzano de Papel e Celuse, AQ was evaluated in laboratory, pilot scale in batch digesters and in industrial scale ever since February 2002. Several applications modes were tested industrially, thus making use of the versatility of the product to different purposes and right occasions such as environment risks, process de-bottlenecking or production increase. With the results of industrial application of AQ at 50% concentration, it was observed that:

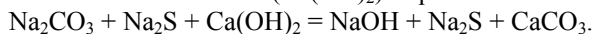
- a) **Kappa number** – general reduction in digester kappa number just after application and in an average of 1,6 points in the Kamyrdigester and 2,0 points in the batch digester.
- b) **Active alkali** – reduction in alkali charge of 1,21% absolute in the Kamyrdigester (8,79% of white liquor) and 300 kg AA/batch (8,57% of white liquor), tested to the same kappa number, witness test and industrial test.
- c) **Air emissions** – reduced TRS emissions in all mill emissions sources as result of sulfidity decrease from 25% to 18%. As result, it also allowed reduction of normal values of TRS emissions from 42 to 75%. It was not possible to continue in the same production level of 1330 tsa/day at 18% sulfidity due to bottleneck in the causticizing and lime kiln production. However, it was possible to operate with lower than specified sulfidity of 22-24%, with gains in the emissions and keeping the gains in terms of yield increase and alkali charge reduction.

- d) **Brown pulp production** – average daily production increased 5,35%, of which 1,80% directly attributed to yield increase (justified by the high carbohydrate content). Another part, 1,76% of production increase was attributed to the reduction of soluble solids in the brown stock washing as result of the average kappa number increase to the levels observed before the industrial test with the simultaneous de-bottlenecking of the liquor storage system to the evaporation.
- e) **Impact on the recovery boilers** – it was shown a higher impact on the recovery boiler as result of higher production level of the digesters which could be counteracted with kappa numbers between 17 and 17,5. Due to operation at kappa 16, the gains were purposely transferred to the bleaching, thus resulting in a reduction of oxidative chemical consumption.
- f) **Production cost** – production cost was reduced in the period of test, however, the data thus obtained in not part of this work. The gains can not be credited solely to Anthraquinone, however, it is now known that approximately 1,8% (24 tsa/day) of production was possibly increased as result of higher carbohydrate retention on the fibers. Moreover, it followed a 20tsa/day increase in the moth of June, which was attributed to the production level increase.
- g) **Negative effects** – it was noticed small incrustation deposits of AQ in the # 600 surface condenser. This incrustation was easily removed with simple washing. AQ incrustation were also noticed in # A condensate piping, just after pump-out. The cause of incrustation was levied to the entrance of air through the packing gland of the pump which caused oxidation of hydro-anthraquinone which resulted in deposition and incrustation of Anthraquinone even at low concentration (0,2ppm). Frequent inspection of equipments in the liquor and condensate system is important to avoid unnoticed incrustations.
- h) **Finished product** – it was not noticed variations in the finished products that could be related to the usage of Anthraquinone, with exception to the 5% NaOH solubility test which increased 1,8%.
- i) **Physico-mechanical properties** – the results did not show significant differences among the treatments. The continuous monitoring of the paper machines did not indicate the existence of differences among the physico-mechanical properties of paper.

Abstract of the results presented in pilot-scale

Work conducted in batch digesters, some months before the industrial experiment indicated the following:

- Keeping the sulfidity at 25% and apply AQ at a rate of 0,06% on wood results in gains up to 11,5% in white liquor specific consumption, with reduction of the liquid to wood ration of 3,6;1 to 3,2;1.
- AQ causes increase in carbohydrate retention (5% NaOH solubility test), thus indicating a potential of digester yield increase up to 3,0%, at a rate of 0,06% of AQ and reduced liquid to wood ratio of 3,2;1.
- The sulfidity can be reduced to 20% in batch cooking, with reduction of up to 11% of white liquor at a rate of AQ usage of 0,03%.
- It was not noticed any significant differences in physico-mechanical properties of the brown as well as bleached pulp.
- It is possible to reduce the sulfidity to 15% with the usage of 0,06% of AQ while maintaining kappa number and viscosity within the specification, thus allowing gains in TRS emission reduction.
- It is anticipated impact in the causticizing area with the reduction of sulfidity in the white liquor since it increases the requirement of NaOH in the pulping process and, as result, increases the rate of milk of lime (Ca(OH)₂) required to react with Na₂CO₃.



- Sulfidity reduction results in unused chemical plant residual liquor that can be used in the bleaching plant 1st stage for acidification.
- As result, it was recommended the industrial test with Anthraquinone.

UTILIZAÇÃO DE ANTRAQUINONA NA POLPAÇÃO KRAFT UMA EXPERIÊNCIA EM ESCALA PILOTO E INDUSTRIAL

1. Introdução

1.1 - Objetivo

Avaliar a melhor condição do processo de polpação com a redução de sulfidez do licor branco e uso da Antraquinona, comparados com a forma tradicional de cozimentos na Cia Suzano, buscando vantagens para a empresa em reduzir odor e/ou vantagens econômicas. Observar vantagens e desvantagens da aplicação da Antraquinona em direção aos pontos de gargalo do processo, e, avaliar relações custos / benefícios da aplicação.

1.2 - Considerações

O uso de antraquinona como aditivo na polpação sulfato é conhecido desde o final da década -70. Segundo o conhecimento atual, a aplicação da antraquinona como aditivo em cozimento sulfato tem dois efeitos positivos. A antraquinona aumenta a velocidade da deslignificação e simultaneamente protege os carboidratos celulósicos. Em princípio, os efeitos da antraquinona podem ser aproveitados de várias maneiras, dependendo das prioridades da empresa e dos gargalos do processo:

- Aumento de produção do digestor, devido à redução do tempo de cozimento, mantendo as demais condições;
- Redução da carga de álcali, mantendo as demais condições de cozimento;
- Redução de número Kappa mantendo o rendimento;
- Redução de emissões e TRS pela redução da sulfidez;
- Alguma combinação dos itens acima citados, segundo prioridades da empresa e dos gargalos do processo.

1.2.1 - Benefícios propostos para a Cia Suzano (testes independentes)

- Aumentar o rendimento e a produção;
- Reduzir o número kappa;
- Reduzir a carga alcalina;
- Reduzir as emissões atmosféricas através da redução da sulfidez do licor branco;

As aplicações deverão proporcionar variações que permitam buscar benefícios mútuos ao processo sem perdas de qualidade da polpa.

1.3 - Revisão Bibliográfica

O aumento do ritmo de produção de celulose industrial geralmente provoca uma diminuição na seletividade dos processos de polpação, sendo observado um aumento no número kappa devido à presença da lignina, redução da viscosidade e aumento do consumo de cloro ativo total para se atingir elevados níveis de alvura. A adição de antraquinona mostra resultados positivos em atender estes requisitos de produção. (1)

Testes realizados em laboratório demonstraram que a adição de AQ aumentou o grau de deslignificação até determinada carga de AQ (cerca de 0,5%) e, acima desta dosagem, o número kappa praticamente não foi afetado. A adição da AQ foi mais efetiva em níveis mais baixos de sulfidez. A redução da sulfidez com adição de AQ não afetou o residual de álcali para o mesmo grau de deslignificação das polpas. Por outro lado, houve um aumento de rendimento de até 1%, porém, com decréscimo na viscosidade da polpa, demonstrando que a AQ preservou uma maior fração de carboidratos de cadeias curtas (hemiceluloses).

A redução da sulfidez com adição de AQ não afetou o residual de álcali efetivo (AE). Isto sugere que a mesma quantidade de íons OH⁻ foi consumida na degradação e solubilização da lignina. A adição de AQ compensou a redução na concentração dos íons HS⁻, mantendo o mesmo grau de deslignificação. No entanto, houve uma redução no teor de sólidos totais do licor negro, tanto nos sólidos inorgânicos quanto orgânicos. Esse fato pode ser explicado pela diminuição da carga de compostos de enxofre e aumento do rendimento, respectivamente.(2)

A redução de sulfidez junto com o uso da AQ pode proporcionar um aumento de rendimento de polpação em torno de 0,5 a 0,9%, base madeira. Isso significa, por tonelada de polpa produzida, uma redução de 1 a 2% de material orgânico dissolvido e disponível para produção de vapor. Por outro lado, o poder calorífico, por tonelada de material orgânico dissolvido, aumenta, devido ao pouco maior teor de derivados de lignina no material orgânico dissolvido. A lignina tem maior poder calorífico do que os polissacarídeos.(7) Também a redução de sulfidez aumenta o poder calorífico de licor preto, devido a menor redução endotérmica de Na₂SO₄ para Na₂S. (12)

No processo Kraft , o efeito da AQ será mais otimizado quanto mais baixa for a sulfidez, e, pelo menos no caso de softwood será tanto maior quanto maior for o índice kappa .(3)

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. (8)

Uma avaliação de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de modificações do processo Kraft permite listar quatro princípios básicos que devem ser seguidos, na medida do possível:

- Altas concentrações de álcali no início do cozimento devem ser evitadas;
- A sulfidez deve ser a maior possível na fase de deslignificação inicial e no começo da fase principal;
- A concentração de lignina dissolvida e íons de sódio deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente na fase final do cozimento;
- A temperatura de cozimento deve ser mantida a mais baixa possível, especialmente no início e final de cozimento.(4)

A adição de antraquinona ao processo Lo-Solids:

- Promove uma redução do número kappa e um aumento do rendimento depurado independentemente do ritmo de produção adotado;
- Não altera a branqueabilidade das polpas obtidas pelos processos de polpação em questão;
- Tende a produzir fibras com qualidade superior ao processo sem adição de antraquinona;
- O ganho de rendimento devido à aplicação de antraquinona no processo Lo-Solids é maior em elevados ritmos de produção. [1]

Aumento de rendimento - (informações tiradas do relatório Cocel 010/02 Bahiasul)

Holton e Chapman (1977) estudaram o cozimento Kraft-AQ, tanto em escala laboratorial quanto industrial, utilizando cavacos de *Pinus*, e detectaram incrementos de rendimento da ordem de 2 a 3% para o mesmo nível de número kappa da polpa convencional. Concluíram que a antraquinona pode ser considerada uma substância catalisadora em polpação alcalina, contribuindo para incremento da taxa de deslignificação sob condições constantes. A adição de AQ possibilita alterações nas condições de polpação, permitindo redução na carga de álcali aplicada, aumento de produção, níveis inferiores de lignina residual ou combinação desses efeitos.

Mecanismo de reações

A adição de pequenas quantidades de antraquinona (acima de 0,025% base madeira) tem-se mostrado um auxiliar efetivo na polpação. Isto se deve ao seu mecanismo de atuação, através de ciclo redox entre sua forma oxidada, antraquinona (AQ), e sua forma reduzida, a hidroantraquinona (HAQ).

Numa primeira etapa, a antraquinona oxida os grupos terminais redutores dos carboidratos, resultando na estabilização da glicose e impedindo a reação de “*peeling*” – despolimerização terminal da celulose e hemicelulose, especialmente no início do cozimento. A forma oxidada AQ é então reduzida a HAQ, impedindo a hidrólise alcalina dos polissacarídeos durante o cozimento.

Numa segunda etapa, a HAQ reage com a lignina que recebe elétrons e é degradada. A HAQ retorna então à forma original, AQ, e se encontra novamente disponível para oxidar outros carboidratos, dando continuidade ao ciclo de oxidação-redução.

A utilização de antraquinona combinada com polissulfeto tem sido avaliada por várias indústrias, pois esses aditivos oferecem seletividade para rendimento não disponíveis em outras tecnologias de cozimento, sendo que o impacto do aumento nos custos da madeira tem sido o fator determinante.

Carboidratos e ácidos hexenurônicos

Os resultados obtidos através dos testes em laboratório demonstram que o aumento de rendimento foi acompanhado por uma maior estabilização e retenção dos carboidratos, especialmente as xilanas. Isto sugere que as xilanas foram mais sensíveis à ação da AQ, resultando em aumento de rendimento.

O teor de ácidos hexenurônicos não foi afetado pela redução da sulfidez e adição de AQ. (2)

No teste piloto da Cia Suzano foi encontrado aumento de ácidos hexenurônicos para mesma sulfidez, quando se aumentou a dosagem de AQ até 0,06%.

Emissões de TRS

Aumentos da sulfidez, do tempo ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de TRS. Além disso, as energias de ativação para formação de CH₃SH e (CH₃)₂S são menores que as de reações de deslignificação, o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento. (5 , 6)

Segundo BLAIN (7), algumas reduções nas emissões de TRS foram alcançadas mediante reduções da sulfidez. Pode-se esperar uma redução de TRS igual ou menor que a redução porcentual de sulfidez dependendo das características operacionais de cada fábrica. LIMA et al. (8) relatam que uma redução na sulfidez de 16% a 18% para cerca de 8% possibilitou reduzir as emissões totais de TRS (caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%. Segundo CHAI et al. (9), utilizando-se baixos níveis de sulfidez, foi possível reduzir as concentrações de CH₃SH no licor Kraft. A adição de AQ também reduziu significativamente a formação de CH₃SH e (CH₃)₂SH, para um dado nº kappa, devido à aceleração na taxa de deslignificação.

Observou-se que a redução da sulfidez de 33% para 15%, com adição de AQ, reduziu em 63% a formação de CH₃SH. Uma diminuição na formação de TRS resulta em uma diminuição na quantidade desses gases dissolvidos nos condensados. Foi possível reduzir a formação de TRS pela redução da sulfidez e adição de AQ, tendo sido atingida uma redução na formação de metilmercaptana de até 63%. A DQO e a DBO dos condensados contaminados também foram reduzidas. (2)

Em teste industrial, foi possível observar que não houve uma correlação direta entre a variação das emissões de TRS da caldeira de recuperação e os valores da sulfidez do licor branco. 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. As observações do teste vêm comprovar o efeito da AQ como catalisador 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. (8)

Branqueamento

A branqueabilidade das polpas foi afetada pelas condições de polpação e, do mesmo modo que na deslignificação com oxigênio, as polpas com maiores valores de viscosidade apresentaram maiores quedas nessa propriedade, após o branqueamento.

As polpas produzidas com os níveis mais altos de sulfidez apresentaram alvuras mais elevadas, desde a polpa marrom até o estágio de branqueamento D1. (2)

Utilizando-se a AQ para redução do número kappa, em celulose de “softwood”, observou-se menor demanda de reagentes de branqueamento, com conseqüente redução da descarga de AOX, e boas propriedades de resistência na celulose branqueada. (11)

JIANG et al. (13) reportaram que a utilização de AQ reduziu a eficiência da deslignificação com oxigênio e a branqueabilidade de polpas polissulfeto-AQ, em relação às polpas polissulfeto e Kraft convencional.

Propriedades físico-mecânicas

Segundo vários autores (4 7 9 10), a adição de AQ pode reduzir a energia de refino, mas em geral, as propriedades físicas não são afetadas.

A queda da viscosidade resultante da diminuição da sulfidez e adição de AQ poderia ser uma indicação de deterioração das propriedades intrínsecas das fibras. Entretanto, a maior retenção de hemiceluloses (xilanas) ocasionada pela ação da AQ pode ter contribuído para o aumento de ligações interfibras. Desta forma, tem-se conseqüentemente o aumento de resistências que dependem de ligações interfibras.

A redução da sulfidez com adição de AQ contribuiu para o aumento do volume específico aparente, que pode ser correlacionado com a propriedade de maciez. Desta forma, a redução da sulfidez com adição de AQ contribuiria para o aumento da maciez da polpa (importante parâmetro para fabricação de papéis absorventes em geral). (2)

No refino das pastas em laboratório, com 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%. (10)

As propriedades físicas, mecânicas e óticas da polpa branqueada foram mantidas, notando-se pequena redução da energia de refino para atingir mesmo grau de refinação. (8)

Manji (1996) pesquisou a polpação com AQ e operações de branqueamento e concluiu que uma pasta obtida pelo processo Kraft/AQ é mais fácil de se refinar do que as pastas obtidas pelo método convencional. (11)

2 Procedimento:

2.1 Modelo aplicado

A quantidade de AQ aplicada esteve associada a redução da taxa de sulfidez no licor de cozimento, tendo decrescido gradativamente de 25% até 18% A prova em branco foi considerada como a média dos resultados relacionados aos meses de janeiro e fevereiro de 2002.

O experimento foi monitorado por Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) e Sistema de Informação Gerencial (SIG), tendo um acompanhamento rigoroso das emissões de TRS por um sistema automatizado de medição SYNDUS.

Principais variáveis monitoradas:

- Produção de celulose UKP;
- Consumo específico de madeira;
- Fluxo de cavacos (rpm medidor de cavacos);
- Álcali residual nas extrações dos cozimentos;
- Vazão de licor residual da Planta Química para as Caldeiras;
- N° kappa dos digestores;
- Relação viscosidade / kappa nos cozimentos;
- Fluxo de sólidos para as caldeiras (tss/tsa);
- Emissões de TRS nos Fornos e Caldeiras;
- Qualidade da polpa (refino PFI);
- Residual de Antraquinona nos papéis, polpa, efluentes;
- Variações sentidas na qualidade dos papéis CSPC (visão dos papeleiros);
- Consumo de Químicos no branqueamento;
- Relação custo / benefício da aplicação da Antraquinona.
- pH da LP 15 % final;
- Qualidade dos condensados contaminados das evaporações e coluna de stripping;
- Produção dos fornos de cal em kg/ton, bem como o consumo de gás dos fornos.

2.2 – Pontos de Aplicação da Antraquinona

2.2.1 - Aplicações nos digestores descontínuos “Batch”

O ponto de aplicação foi na sucção da bomba de alimentação de licor de cozimento aos digestores com KIT montado pelo fornecedor da Antraquinona, tendo comunicação e controle pelo sistema SDCD.

Objetivando não causar impactos de produtividade e/ou na qualidade do produto final, o teste industrial foi conduzido como descrito abaixo:

- teste em todos os digestores Batch. As coletas de amostras para análises “in locu” foram retiradas no digestor 8;
- **Importante** - manutenibilidade dos parâmetros operacionais normais de cozimento (carga de cavacos; tempos de rampa e de cozimento; temperatura; relação licor / madeira, etc);
- a correção de sulfidez foi realizada diretamente pelo sistema de adição de licor residual da planta química;
- foi aplicado industrialmente somente 0,03% de antraquinona base madeira seca;
- em todos os níveis deveria ser ajustado o número kappa para 17,5 para a condição normal do processo, utilizando a variável *carga alcalina*. Este ponto não foi atendido em todo o experimento, visto a facilidade com que o número kappa caiu. Entretanto, pode-se tirar as conclusões necessárias para o objetivo do experimento, da mesma forma;
- somente os cozimentos considerados dentro dos padrões predeterminados seguiram para análises laboratoriais no Centro de Pesquisa;

2.2.2 - Aplicações no digestor contínuo Kamyr

O ponto de aplicação foi na sucção da bomba C2, alimentação de licor ao topo do digestor, com KIT montado pelo fornecedor da Antraquinona, tendo comunicação e controle pelo sistema SDCD.

As dosagens foram experimentadas gradativamente, para em seguida dosar 0,04% de antraquinona base madeira por 12 horas, visando saturação mais rápida do sistema de lixívia pretas. Em seguida, foi reduzida a dosagem para 0,03%, e mantida até o final do experimento.

3 Resultados e discussão

3.1 Experimento em escala piloto nos digestores batch:

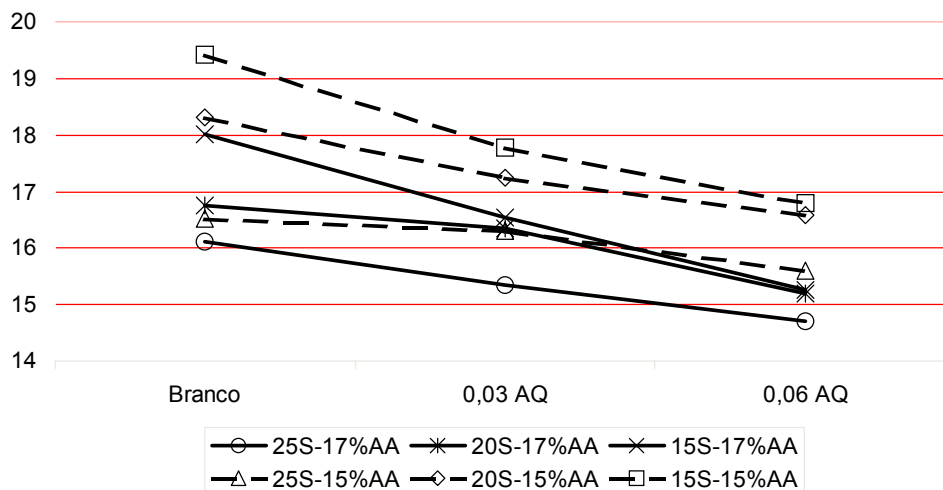


Figura 3.1.1 - Kappa versus sulfidez / álcali / antraquinona

A aplicação da antraquinona tem como efeito direto a redução do n° kappa, podendo utilizar deste efeito junto a sulfidez. A aplicação de maior carga alcalina também tem respostas diretas no n° kappa, mas, deve ser aplicada com cuidado para não afetar outros parâmetros de qualidade da celulose. É possível reduzir relativamente até 11,5% de álcali para mesmo n° kappa, utilizando-se de até 0,06% de antraquinona.

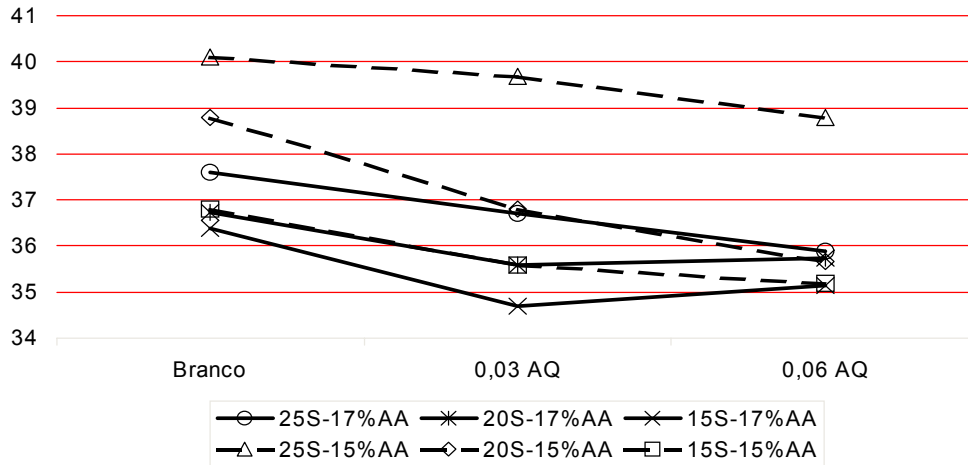


Figura 3.1.2 - Viscosidade cP versus sulfidez / álcali / antraquinona

A viscosidade cai com a redução da sulfidez, mesmo com aplicação da Antraquinona. Com a maior carga alcalina também há queda da viscosidade, devido a ação mais drástica do álcali sobre as cadeias de celulose. Com o aumento da aplicação de antraquinona também houve queda de viscosidade, e esta estaria diretamente relacionada a maior retenção de carboidratos de cadeias curtas (> Sol. NaOH 5%)

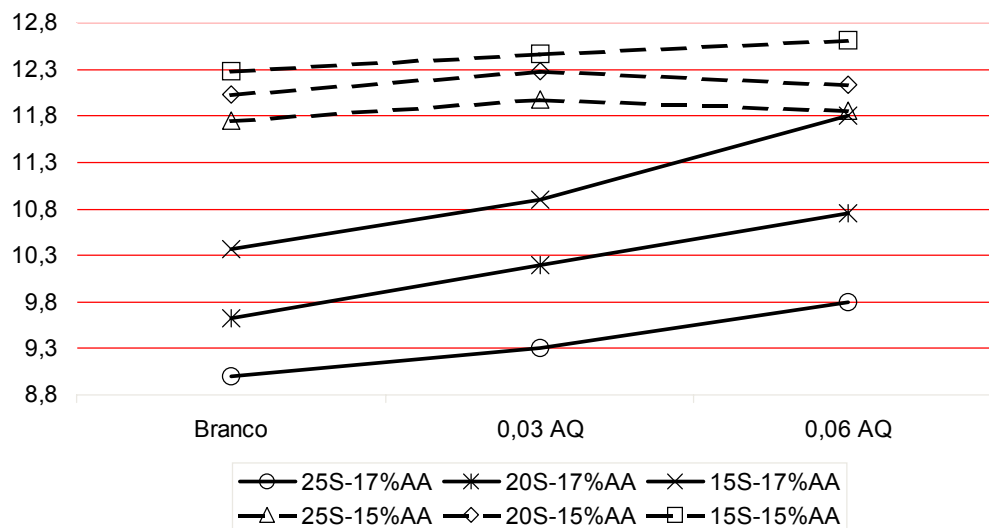


Figura 3.1.3 - Solubilidade em NaOH 5% versus sulfidez / álcali / antraquinona

Maior retenção de carboidratos com a redução da carga alcalina, sendo o principal parâmetro para se controlar os valores de solubilidade em NaOH 5%.

Maior retenção de carboidratos com o aumento da AQ, principalmente para aplicações de 17% de AA, onde se deseja kappa mais baixo.

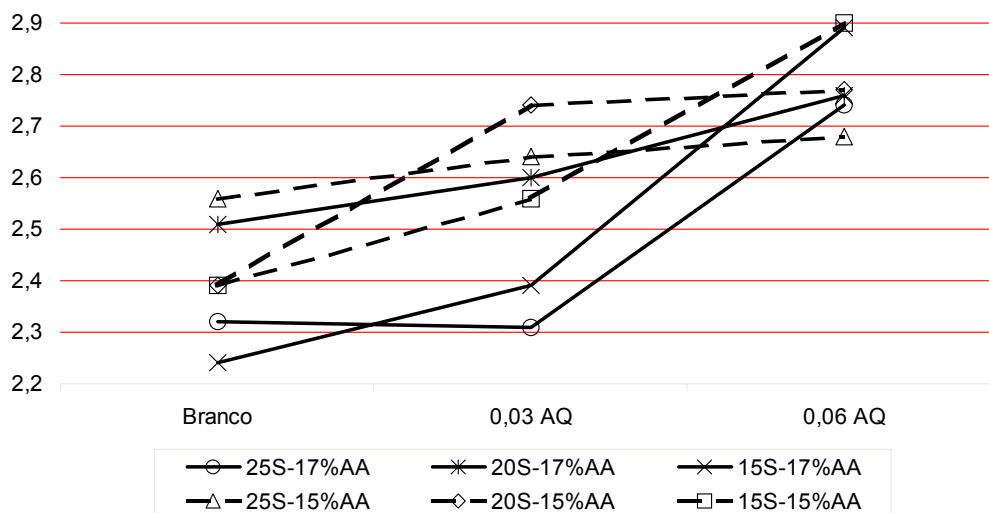


Figura 3.1.4 - Ácidos Hexenurônicos (%) versus sulfidez / álcali / antraquinona

A maior carga de álcali remove parte dos HEXA's. O aumento da sulfidez aparentemente causou remoção de HEXA's, entretanto, esta ocorrência não ficou completamente esclarecida. Com o aumento da dosagem de antraquinona houve aumento dos grupos HEXA's.

3.2 – Experimento industrial :

3.2.1 - Número Kappa e Viscosidade logo após aplicação da antraquinona

Com a entrada da antraquinona no dia 26/02 às 11:00 h, foi percebido logo após o tempo de retenção de descarga dos digestores, um início de queda de número kappa nos digestores Kamyr e Batch. O gráfico abaixo retirado do SIG demonstra a tendência de queda de número kappa em todos os pontos do processo a partir da entrada da antraquinona.

Número Kappa		Kamyr Lab	Kappameter Mesa 1	Batch Lab	Kappameter Mesa 2
Teste sem antraquinona	TAG	221AI0008	231AI0050	223AI0008	231AI0051
25/2/02 17:00	média	17,30	17,18	17,66	10,18
às 26/2/2002 11:00	desvio padrão	0,22	0,32	1,18	0,34

26/2/02 11:00 26/2/02 21:00	Zona considerada como transição da aplicação da antraquinona				
--	---	--	--	--	--

Com Antraquinona		Kamyr Lab	Kappameter Mesa 1	Batch Lab	Kappameter Mesa 2
26/2/02 21:00	média	15,73	15,53	15,65	9,12
às 27/2/2002 17:00	desvio padrão	0,28	0,36	0,58	0,29

Diferença	1,58	1,64	2,01	1,07
------------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Como pode ser visto, houve uma queda média de número kappa de 1,58 pontos no Kamyrr e 2,01 no Batch para as análises de laboratório, sendo acompanhada proporcionalmente no analisador kappameter da mesa 1 (após lavagem marrom). Esta queda teve reflexo na mesa 2 (após PreO) reduzindo em 1,07 ponto o número kappa.

Viscosidade		Kamyrr	Batch	Após PreO	Branqueamento	
					Linha 1	Linha 2
Teste sem antraquinona	TAG	221AI0009	223AI0009	231AI0115	233AI0020	234AI0020
25/2/02 17:00	média	46,47	36,73	21,16	17,97	18,10
às 26/2/2002 11:00	desvio padrão	3,79	1,76	0,51	1,35	2,05
26/2/02 11:00	Zona considerada como transição da aplicação da antraquinona					
26/2/02 21:00						
Com Antraquinona	TAG	221AI0009	223AI0009	231AI0115	233AI0020	234AI0020
26/2/02 21:00	média	57,06	36,82	21,04	18,84	18,90
às 27/2/2002 17:00	desvio padrão	1,21	0,17	2,18	0,95	0,00
Diferença		10,59	0,09	(0,11)	0,87	0,80

Apenas o Kamyrr registrou acréscimo de 11 pontos de viscosidade, não se verificando variações para os outros pontos do processo. A antraquinona tem reações muito explícitas com a lignina, protegendo os carboidratos celulósicos, principalmente as hemiceluloses. Não se espera aumento de viscosidade quando se protege as hemiceluloses, pois, são carboidratos de cadeias curtas, podendo reduzir o grau de polimerização média da polpa, e registrar até redução de viscosidade. Outro aspecto a se observar é que neste período analisado o kappa esteve cerca de 1,68 pontos abaixo do kappa normal de processo, o que contribuiu para mais ataques aos carboidratos de maneira geral.

3.2.2 - Redução de álcali

Período antes	Sem Antraquinona		
22/2/2002 06:00	(221FC0330*221ai1009)/(221sc0201*600)	221AI0008	221AI1011
26/2/2002 07:00	AA base mad.	Kappa Kamyrr	Sulfidez
Média	13,77	16,93	23,47
Desvio	0,39	0,81	0,76
CV	2,82	4,77	3,25
Transição - Hora	Análise no início e fim da transição		
26/2/2002 08:00	14,27	17,20	24,20
27/2/2002 11:00	12,93	15,70	23,20
Período depois	Com Antraquinona		
27/2/2002 12:00	(221FC0330*221ai1009)/(221sc0201*600)	221AI0008	221AI1011
1/3/2002 06:00	AA base mad.	Kappa Kamyrr	Sulfidez
Média	12,56	16,58	22,80
Desvio	0,21	0,77	0,71
CV	1,69	4,67	3,13
Diferença	1,21	0,35	0,66
Dif. Relativa %	8,79	2,08	2,83

Logo após a aplicação de antraquinona e dado o tempo de retenção ao digestor kamyrr, houve como primeira resposta à queda de número kappa como mencionado no item anterior.

Foi aguardado um período de transição para haver equilíbrio do processo e reciclo da antraquinona via lixívias de alimentação ao digestor. Após este tempo, foi iniciada a retirada de carga de álcali com a finalidade de atingir o kappa anterior e verificar os ganhos possíveis em álcali com a antraquinona.

O que se observou foi uma redução média absoluta de 1,21% de álcali ativo base madeira, o que dá uma diferença relativa de 8,79% na carga líquida do licor, podendo-se transformar este resultado em aumento de produção ou redução de gargalos da caustificação e fornos de cal, ou mesmo no branqueamento (reduzindo cargas químicas oxidantes).

Interessante notar nestes resultados, que mesmo assim o kappa esteve 0,35 pontos abaixo da média sem antraquinona, mesmo com sulfidez 0,66 pontos também abaixo.

Para o processo Suzano, é mais interessante elevar o número kappa para os valores de 17,5 e reduzir as cargas de álcali, levando a desgargalo das evaporações, caustificação e fornos de cal. Paralelamente, pode-se incrementar a produção até haver novos níveis de gargalos no processo, como exemplo Central de Lavagem ou Branqueamento (Planta de ClO₂). Lembrar que esta medida não leva a maiores emissões de TRS no processo, devendo-se tomar cuidado com as emissões de particulados em situações de muita carga para as caldeiras.

Hoje, vê-se facilmente que particulados nas caldeiras é motivo de trabalho a parte.

3.2.3 - Redução de sulfidez

Após se conhecer os efeitos de queda de número kappa foi testado a redução de sulfidez do licor branco, com o propósito de reduzir emissões de TRS do processo, especialmente nos fornos de cal, onde os valores são mais acentuados.

O teste foi realizado do dia 11/04 ao dia 25/04, tendo sido possível reduzir a sulfidez através da aplicação de NaOH na deslignificação com oxigênio, e redução da aplicação de licor residual para a caldeira.

A redução de sulfidez até 20% inicialmente não foi sentida no processo, verificando-se apenas um ligeiro aumento no consumo de licor branco. Quando a redução da sulfidez caiu para os valores de 18%, notou-se dificuldade em manter a produção 1330 tsa/dia, verificando-se dificuldades na caustificação e fornos de cal. Houve clara evidência de redução de estoques de licor branco, forçando redução de produção. Este ponto (Sulfidez 18%), foi considerado gargalo para o processo quando se tentou manter a produção em 1330 tsa/dia. Não foram percebidas variações em qualidade da polpa que pudessem acarretar problemas as máquinas de papéis.

3.2.3.1 - Efeitos sobre as emissões de TRS (ppm)

		Gotaverken	CBC 3	Forno 1	Forno 2
Emissão de TRS	TAG	331AI0102	337AI0007	339AI0500	339AI0502
Sulfidez 25%	média	0,54	0,69	3,84	3,74
	desvio	0,16	0,27	0,51	2,28
Período de Transição	média	0,44	0,49	3,83	3,33
	desvio	0,17	0,28	1,90	1,24
Sulfidez 18 a 20%	média	0,31	0,17	0,93	1,53
	desvio	0,07	0,16	0,43	0,39

A redução da sulfidez atuou positivamente nas emissões, reduzindo principalmente as emissões dos Fornos de Cal, para valores menores que 2 ppm.

Há correlações entre estes parâmetros quando se analisa o período do teste. No caso específico do Forno 2, foram calculadas as médias de turnos de 8 horas e plotadas contra a sulfidez correspondente, exibindo a seguinte correlação:

Emissões de TRS no Forno 2 versus sulfidez da LB

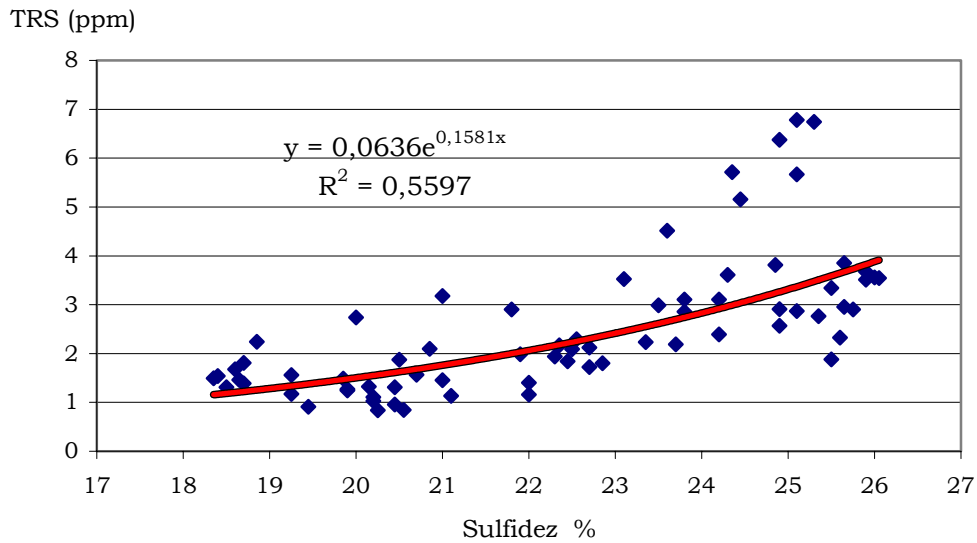


Figura 3.2.3.2 – Emissão de TRS no Forno 2 em função da Sulfidez do licor branco

Como pode se observar, a equação encontrada é uma exponencial, com tendência a valores zero para sulfidez mais baixas. Lembramos a regra de que emissões não são somente controladas pela sulfidez e sim por diversos parâmetros de operação, daí o modelo exibir coeficiente de correlação $R^2 = 0,56$. Outro ponto interessante é que com o aumento da sulfidez, as emissões além de se elevar, sofrem maior instabilidade.

Importante notar que especificamente para o forno de cal, onde os problemas de emissões são mais acentuados, a sulfidez abaixo de 23% auxiliou no controle das médias de emissões, fato observado nos dois Fornos.

Emissões de TRS no Forno 1 versus sulfidez da LB

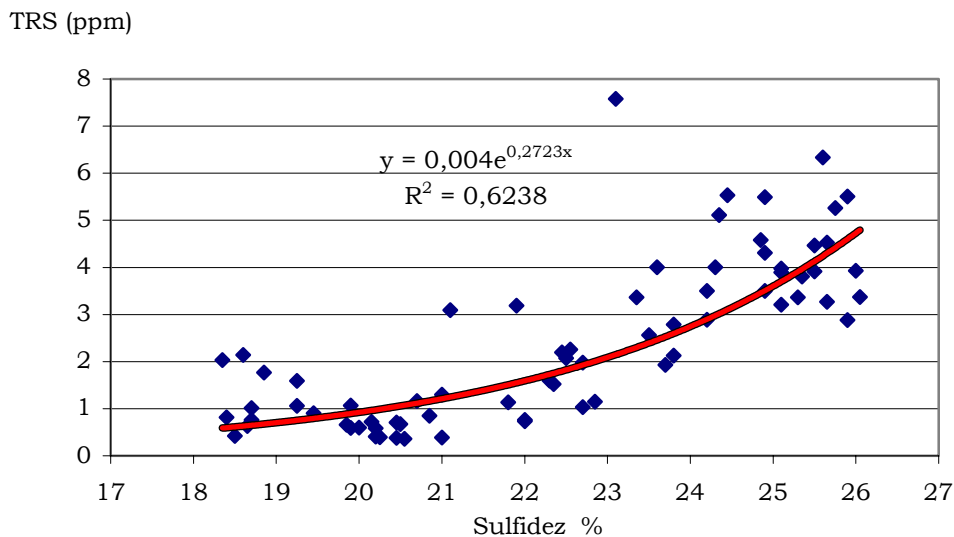


Figura 3.2.3.3 – Emissão de TRS no Forno 1 em função da Sulfidez do licor branco

Com os resultados observados, foi possível reduzir a sulfidez média de 25% para 23%, sem perder produção e qualidade, reduzindo um pouco os valores de emissões de TRS.

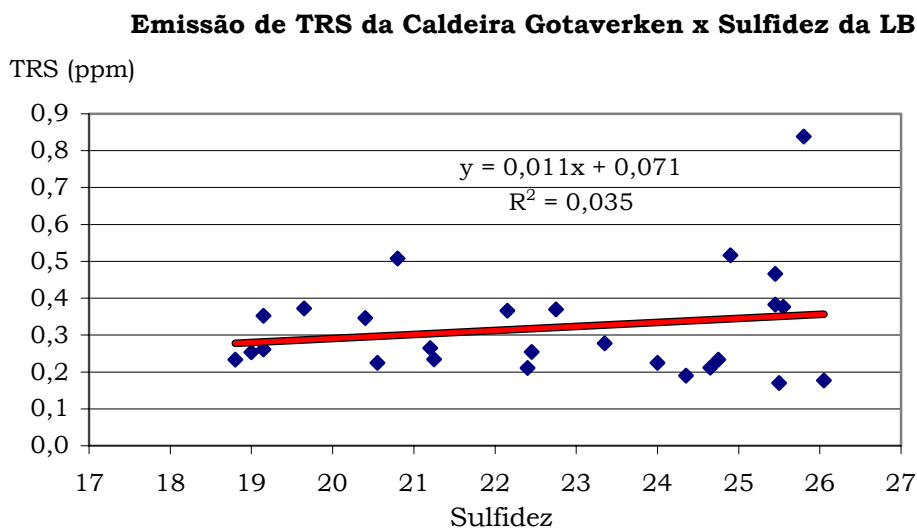


Figura 3.2.3.4 – Emissão de TRS na Caldeira Gotaverken em função da Sulfidez do LB

No caso da Caldeira Gotaverken, as tendências de emissão não acompanharam a influência da sulfidez no período analisado, nem mesmo havendo correlações. Deve-se levar em conta que a Gotaverken trabalha com fluxos de ar acima do normal, respondendo melhor em reduzir emissões de TRS, entretanto, leva a outros problemas como por exemplo maior arraste de particulados para a chaminé causando maior ocorrência de entupimento com cinzas sulfatadas.

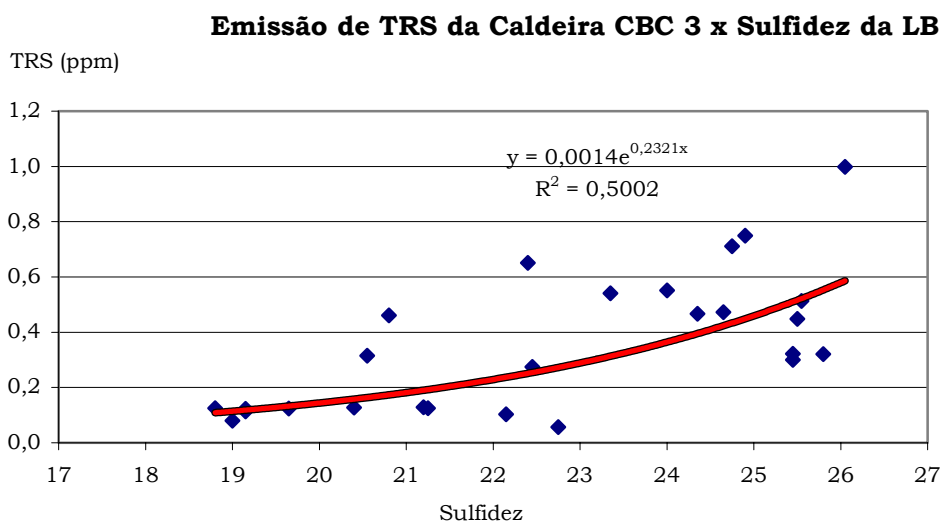


Figura 3.2.3.5 – Emissão de TRS na Caldeira CBC 3 em função da Sulfidez do LB

O comportamento da CBC 3 foi similar ao comportamento dos fornos de cal, refletindo os efeitos da redução da sulfidez. Importante notar que os níveis de emissão são baixos (< 1 ppm), estando bem abaixo do que exige a atual legislação 5 ppm.

3.2.4 - Efeitos sobre a produção de celulose

Com a entrada da antraquinona e os testes de redução de número kappa, redução de sulfidez, não se observaram problemas para a produção, exceto para sulfidez de 18% onde o gargalo limitante se estabelece nos fornos de cal e caustificação.

A partir de 23/maio se iniciou o aumento de produção para 1350 tsa/dia, observando-se ter sido possível manter este nível de produção até o final do experimento, Julho/02.

O incremento médio de produção observado foi acima do ritmo de produção esperado. Esta conclusão é correta, pois, além do ritmo de produção há de se calcular o efeito sobre o aumento de rendimento dos digestores. Como já constatado em cozimento piloto com AQ no digestor Batch, obteve-se aumento de produção pelo rendimento entre 2 e 3% nestes cozimentos. O aumento do ritmo de produção é consequência da maior facilidade de controle dos cozimentos com antraquinona aliado ao maior rendimento mássico de digestão, como suportado por várias informações de empresas e literaturas sobre o assunto.

DESCRICHÃO	Sem Antraquinona		Com 0,03% de Antraquinona				
	Meses	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN
Produção Bruta (tsa)		38.632	34.564	40.517	39.186	31.932	39.279
Produção Pré Branqueada tsa)		37.456	33.495	38.138	36.887	30.056	37.675
Produção Branqueada (tsa)		34.590	31.042	36.411	35.162	28.713	36.255
Ritmo de Produção (tsa/dia)		1330,0	1330,0	1330,0	1330,0	1330,0	1350,0
Produção Bruta média diária (tsa/dia)		1246,2	1234,4	1307,0	1306,2	1277,3	1309,3
Produção média comparativa (tsa/dia)		1240,3		1306,6			1309,3
Incremento de produção média (tsa/dia)				66,3		Parada	69,0
Incremento da produção média (%)				5,35		Geral	5,56

Não se pode assumir que o aumento de produção de até 5,56% trata-se apenas da ação da antraquinona, mas, também pelos esforços humanos na busca da otimização dos resultados.

Nota - Vários técnicos da área de produção de celulose de várias empresas afirmam que a antraquinona propicia um melhor deslocamento da massa na coluna dos digestores, propiciando um aumento de produção por reduzir problemas com "abobodas" (prisão de coluna). A redução destes problemas propicia aumento de produção por não parar os digestores. Não procuramos esta evidência neste experimento.

3.2.5 - Efeitos sobre as caldeiras

A antraquinona levou a produção de celulose a um ritmo mais acelerado como pudemos demonstrar. Como o número kappa foi mantido abaixo do valor da prova em branco, a queda esperada para os sólidos nas caldeiras (tss/tsa) não ocorreu, permutando-se por outros ganhos já demonstrados. De qualquer forma, não houve efeito negativo nas caldeiras, apenas se acusa uma maior produção de sólidos, sentida pelo ritmo de produção mais elevado e menor número kappa.

Tabela 3.2.5.1 – Sólidos secos gerados para as caldeiras por tonelada de celulose AD

<i>Somatório Mensal</i>	<i>Produção tsa Massa Escura</i>	<i>Sólidos Totais tss/mês</i>	<i>Sólidos Totais tss/tsa</i>
<i>Jan</i>	38.632	48.834,0	1,264
<i>Fev</i>	34.564	47.704,0	1,380
<i>Mar</i>	40.517	50.685,0	1,251
<i>abr</i>	39.186	49.577,0	1,265
<i>Maio – Parada Geral</i>	31.932	42.258,0	1,323
<i>jun</i>	39.278,60	49.217,10	1,253

Não se encontrou a causa do aumento dos sólidos tss/tsa em fevereiro/02. A entrada da antraquinona ocorreu apenas no dia 26/ de fevereiro. Da mesma forma, na Parada Geral de maio / 02 o incremento de sólidos é justificado pela operação irregular da própria parada. Desta forma, não se conseguiu demonstrar ganhos nesta área por essa forma de cálculo e acompanhamento.

3.2.6 - Residuais de antraquinona no processo

<i>Pontos de Amostragem</i>	<i>data de coleta</i>	<i>data de coleta</i>	<i>data de coleta</i>	<i>data de coleta</i>
	9/3/2002	22/3/2002	12/4/2002	10/5/2002
<i>Circulação C4 - Kamyrr</i>	137,5	130,8	134,05	131,3
<i>Circulação C5 - Kamyrr</i>	77,9	97,7	112,4	94,1
<i>Circulação C8 - Kamyrr</i>	12,85	14,3	11,4	Parada
<i>LP 15% - Evaporação 600T</i>	18,38	17,7	9,85	18,3
<i>LP 15% - Evaporação 700T</i>	-	19,3	-	19,9
<i>LP 63%</i>	155,7	147,2	156,8	142
<i>LP 70%</i>	172,3	168,4	179	166,7
<i>Condensado A - Evap. 600</i>	0,2	1,5	0,6	0,4
<i>Condensado B - Evap. 600</i>	0,3	1,4	-	0,2
<i>Condensado B - Evap. 700</i>	-	-	0,4	0,2
<i>Polpa branqueada</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>
<i>Papel</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>
<i>Entrada ETE</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>
<i>Saída ETE</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>	<i>n. d.</i>

Cada mês foi acompanhado por avaliações dos residuais de antraquinona no processo, tomando-se o cuidado de verificar inclusive sinais de depósitos e incrustações. As análises foram realizadas na ESALQ – Piracicaba/SP.

O que se nota é uma maior concentração da antraquinona no sistema de digestão, mantendo-se ativa no licor LP 15%. Isto reforça a idéia de manter o retorno de parte do licor negro ao cozimento, atuando positivamente em proteger carboidratos desde o primeiro contato com a madeira, além de reduzir a dose de aplicação.

Quando vai para a evaporação se concentra, acabando como produto de queima nas caldeiras como orgânicos.

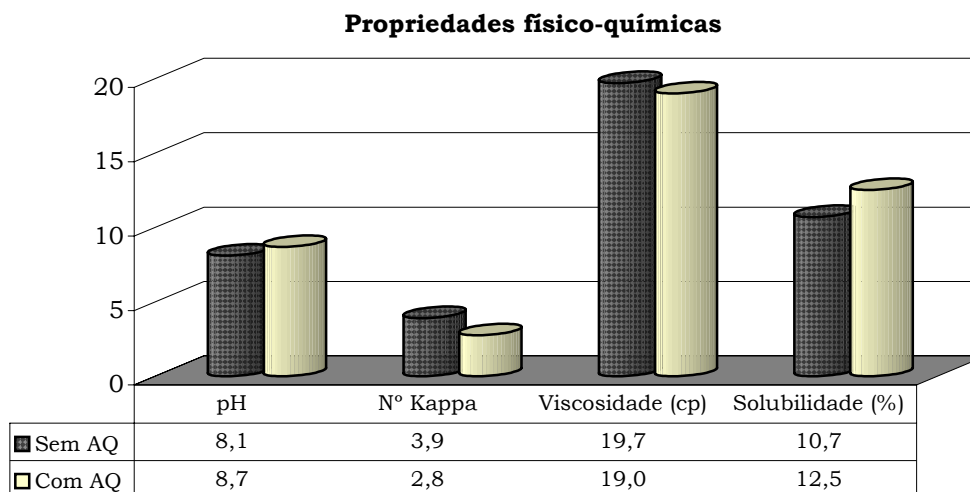
Na lixívia concentrada ocorre apenas a sua concentração, tal qual ocorre com o licor preto.

Nos condensados da evaporação é onde se deve ter a maior preocupação, pois, apesar da concentração ser baixa, a hidroantraquinona poderá potencializar efeitos de depósitos por oxidação com pontos de entrada de ar. Notamos vestígios de antraquinona nas tubulações do condensador de superfície da evaporação 600 na parada geral de maio. A quantidade não era alarmante, tendo sido monitorada nas outras paradas, sem notar problemas.

Na central de lavagem, foram constatadas incrustações na sonda do condutivímetro que monitora condensados da evaporação, o que reforçou a tese de precipitação mesmo em baixas concentrações, em pontos de contato com o ar.

Não se notaram residuais de antraquinona no produto acabado e efluentes, nos níveis de detecção analisados.

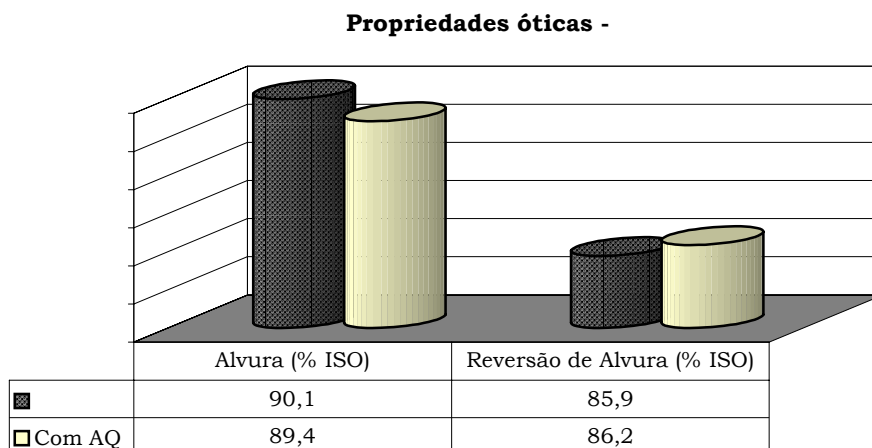
3.2.7 - Propriedades físico-químicas, óticas e anatômicas da polpa branqueada



3.2.7.1 - Propriedades físico-químicas da polpa branqueada

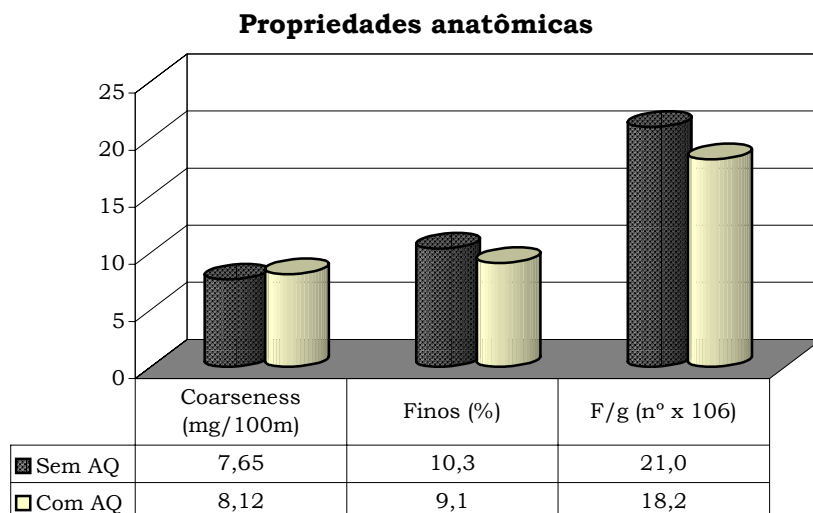
A média dos resultados obtidos entre a prova em branco e o uso da antraquinona confirmam os valores normalmente encontrados em literatura. Um ponto característico destes resultados está na Solubilidade em NaOH 5%, a qual aumentou 1,8%. Este valor reflete a proteção dos carboidratos de cadeias curtas, obtendo-se como efeito direto o aumento do rendimento do processo. Portanto, de maneira muito clara temos a evidência de aumento de rendimento da ordem de 1,8% no processo, atribuído provavelmente a antraquinona. O aumento de produção também está aliado a este fato pelo desgargalo que faz ao processo, reduzindo os sólidos à caldeira em igual proporção.

A redução do número kappa em 1,1 pontos também é interessante, pois, significa menor reversão do produto acabado mesmo para alvuras menores.



3.2.7.2 - Propriedades óticas da polpa branqueada

Apesar dos resultados de alvura serem maiores para a prova em branco, a alvura revertida esteve menor. A única explicação plausível para a menor reversão está aliada ao menor número kappa da polpa branqueada.



3.2.7.3 - Propriedades anatômicas da polpa branqueada

Não se esperava alterações na anatomia das fibras, entretanto, como isto é função especialmente da composição da madeira de entrada à fábrica, o que podemos dizer é que houve pequenas alterações nestas propriedades. O maior valor de número de fibras / grama apresentado para a polpa sem antraquinona pode estar associado ao maior valor de finos desta polpa. Conseqüentemente tem-se valor pouco maior de coarseness para a polpa com antraquinona.

Visando exibir a composição da madeira neste período, evidenciamos em tabela a composição média diária da madeira alimentada nestes meses.

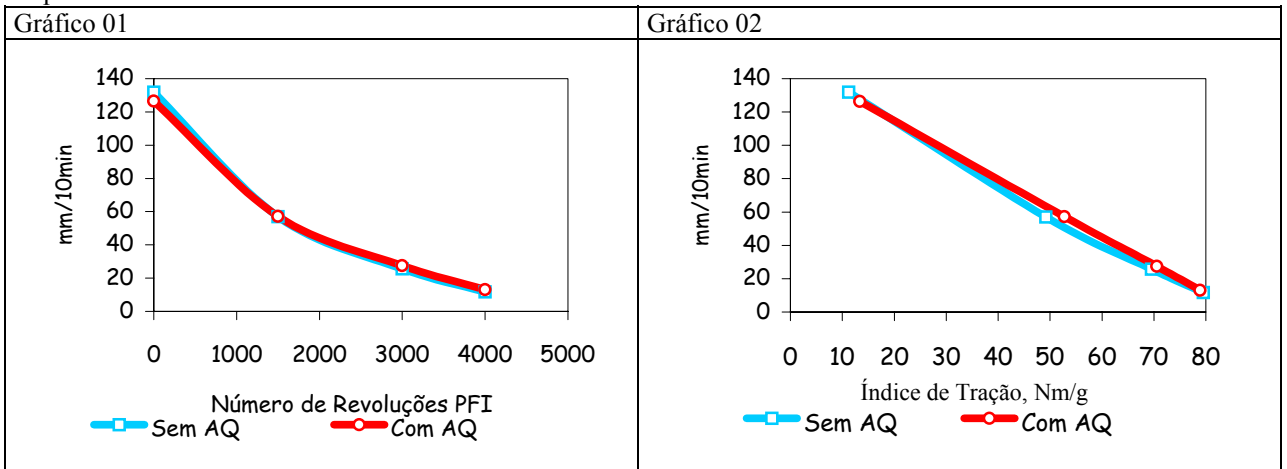
3.2.7.4 – Composição da madeira de entrada à fábrica

Mês		PLANEJADO		REALIZADO	
		Grandis	Saligna	Grandis	Saligna
Janeiro	Média	69,22%	30,78%	60,65%	39,35%
	Desvio	7,43	7,43	13,41	13,41
Fevereiro	Média	66,46%	33,54%	65,17%	34,83%
	Desvio	7,05	7,05	12,68	12,68
Março	Média	71,71%	28,29%	70,11%	29,89%
	Desvio	7,19	7,19	11,06	11,06
Abril	Média	62,13%	37,87%	63,67%	36,33%
	Desvio	12,35	12,35	11,67	11,67
Maio	Média	63,42%	36,58%	64,70%	35,30%
	Desvio	6,08	6,08	7,75	7,75

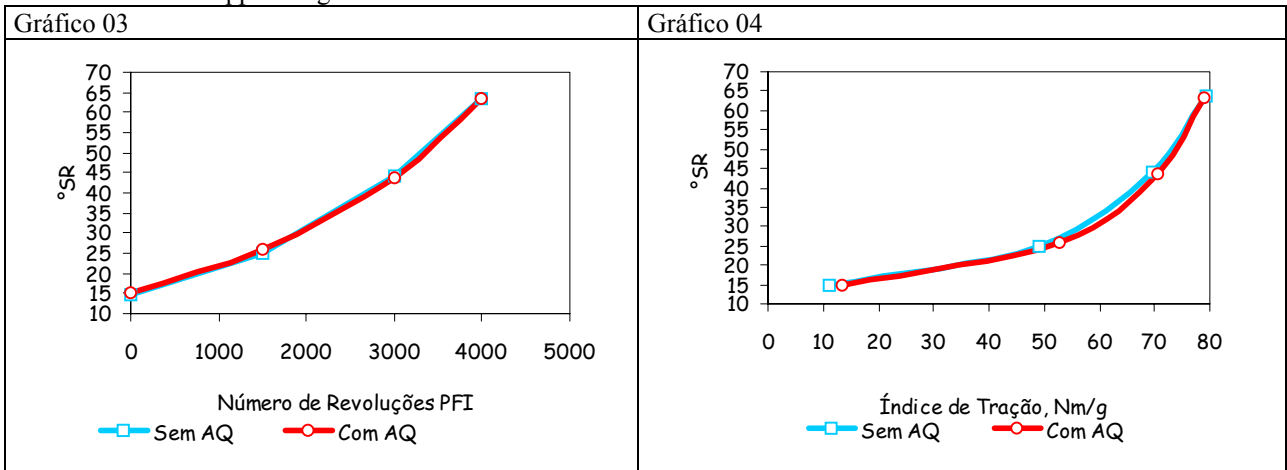
O que podemos notar é que as variações mensais não podem refletir as variações observadas nas análises anatômicas.

3.2.8 - Propriedades físico-mecânicas da polpa – Amostras compostas

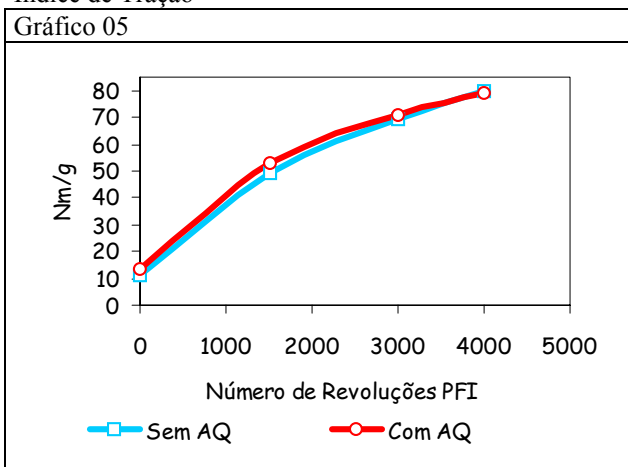
Capilaridade Klemm



Drenabilidade Schopper Riegler



Índice de Tração



Volume Específico

Gráfico 06

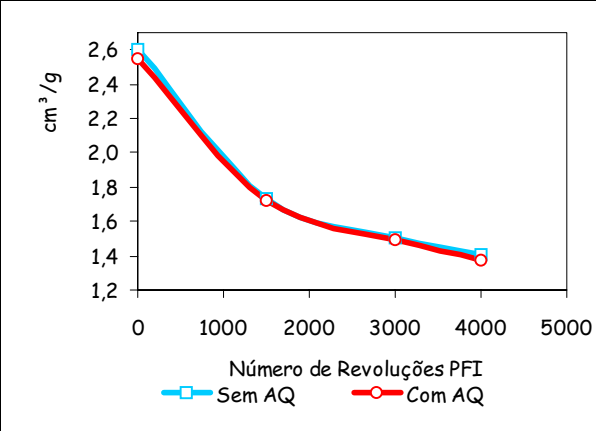
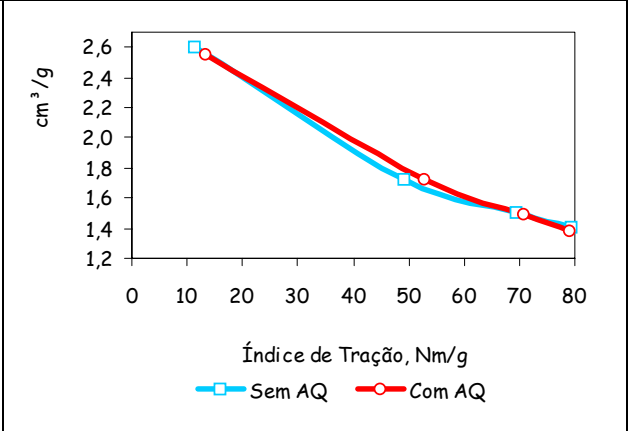


Gráfico 07



Índice de Rasgo

Gráfico 07

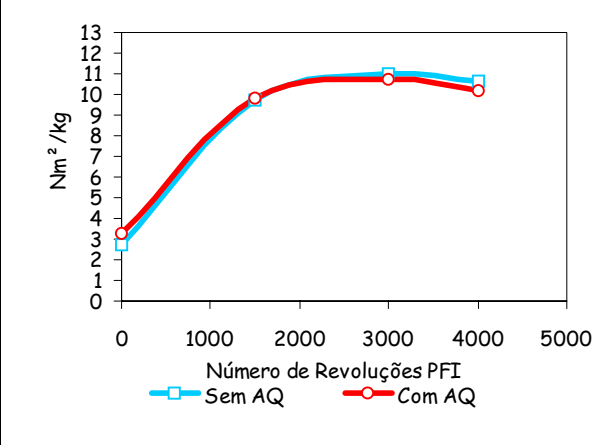
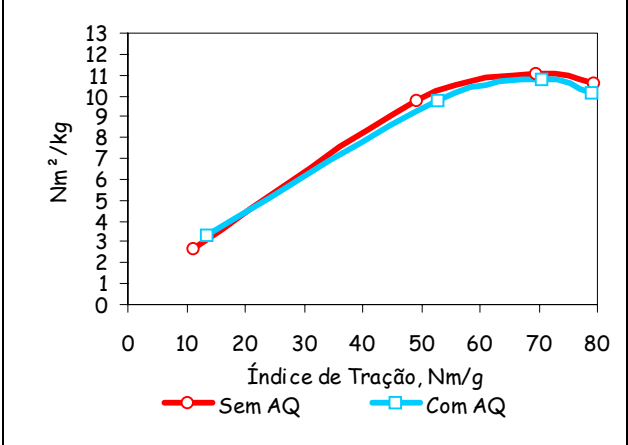


Gráfico 08



Opacidade

Gráfico 09

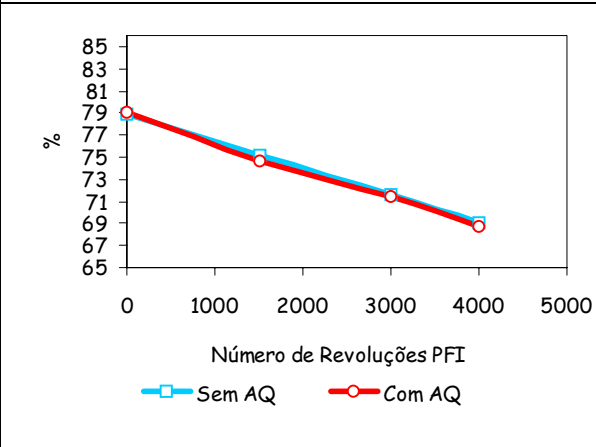
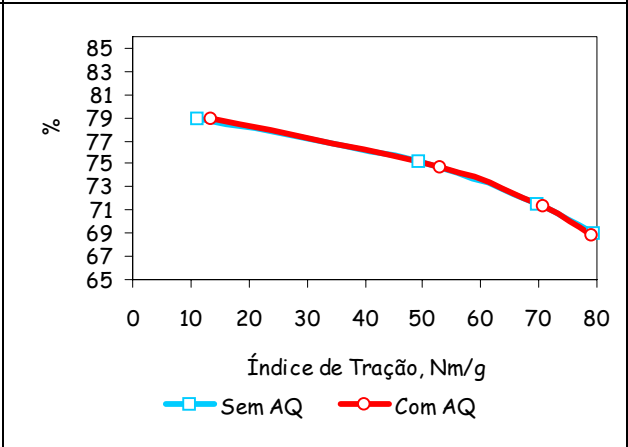


Gráfico 10



Log da Resistência ao Ar

Gráfico 11

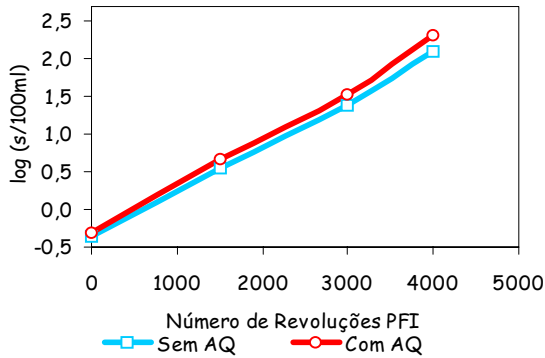
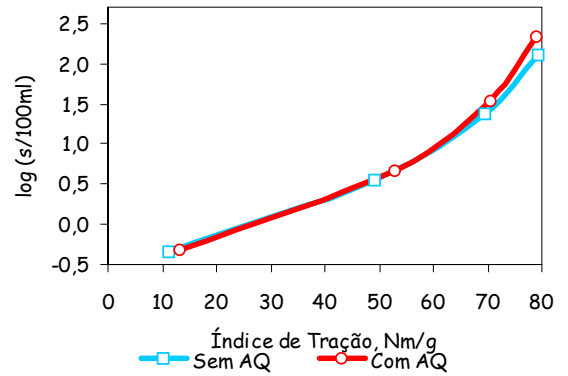


Gráfico 12



Elongamento

Gráfico 13

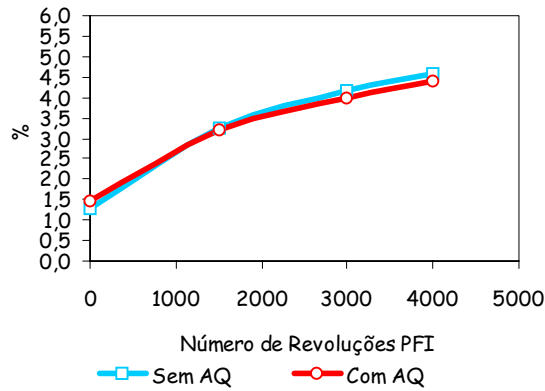
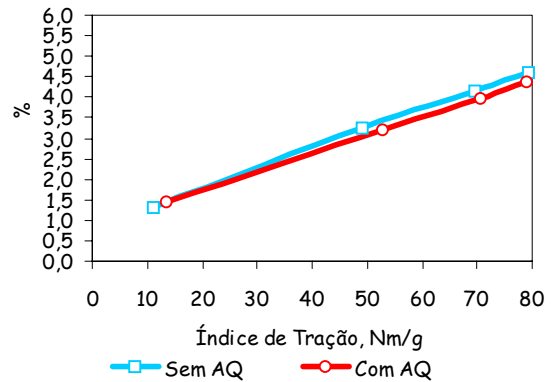


Gráfico 14



Rigidez TABER

Gráfico 15

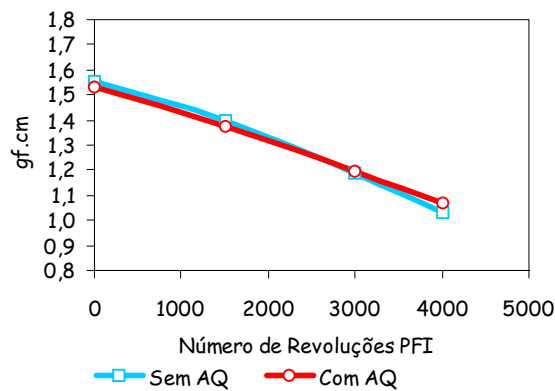
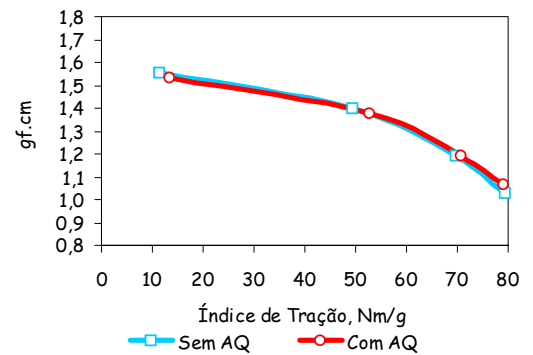
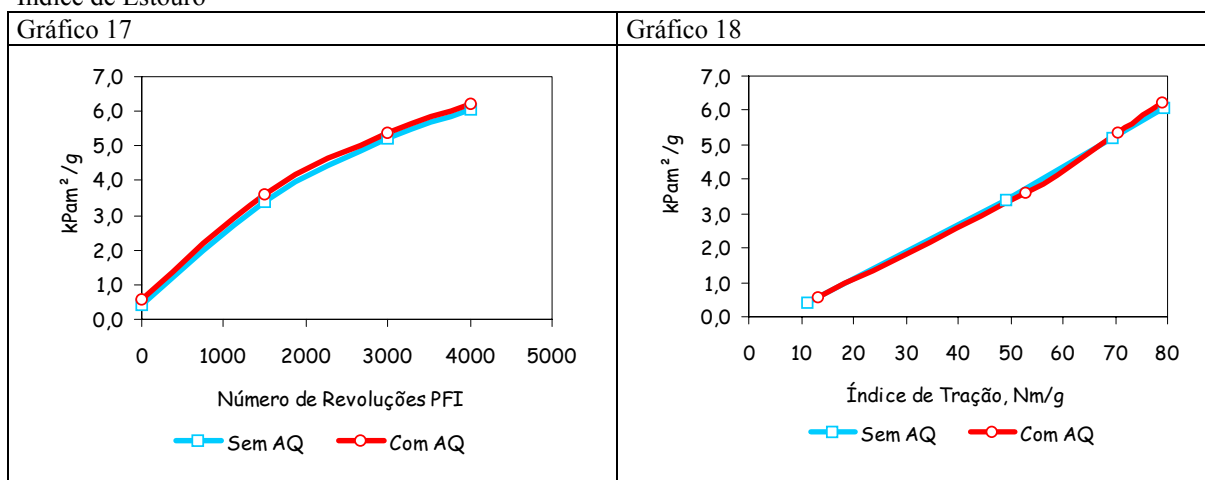


Gráfico 16



Índice de Estouro



Os resultados indicaram não haver diferença significativa para nenhuma das propriedades físico-mecânicas analisadas.

3.2.9 - Máquinas de papel e cartão

Não foram notadas diferenças que pudessem se associar com a entrada da antraquinona. Algumas literaturas citam haver aumento das propriedades físico-mecânicas dos papéis com correspondente redução de consumo de energia no refino, e que o fato estaria ligado a maior retenção de hemiceluloses no cozimento com antraquinona. Estes fatos não foram observados na Cia Suzano.

4. Literatura consultada:

1. SILVA JÚNIOR, F.G., McDONOUGH, T.J., Polpação Lo-Solids de Eucalipto: Efeito do Ritmo de Produção. **O Papel**, n.1, p. 69 – 81, 2002.
2. SILVA, F.J., GOMIDE, J.L., COLODETTE, J.L. & OLIVEIRA FILHO, A . C., Efeito da Redução da Sulfidez , com adição de antraquinona, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa Kraft de eucalipto. **O Papel**, n.3, p. 77 – 87, 2002.
3. GOEL, K., et al., Consolidated-Bathurst Inc. **Tappi Journal**, v. 63, n. 8, p. 213, 1980.
4. HERSCHMILLER, D.W., Kraft cooking with split sulfidity – a way to break the yield barrier ?. In: BREAKING THE PULP YIELD BARRIER SYMPOSIUM. Atlanta. **Tappi Journal**. 1998.
5. SARKANEN, K.V., HRUTFIORD, B.F., JOHANSON, L.N. & GARDNER, H.S. Kraft odor. **Tappi Journal**, v. 53, n. 5, p. 766-783, 1970.
6. McKEAN JUNIOR, W.T., HRUTFIORD, B.F., SARKANEN, K.V. Kinetic analysis of odor formation in the kraft pulping process. **Tappi Journal**, v. 48, n. 12, p. 699-704, 1965.
7. BLAIN, T.J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. **Tappi Journal**, v. 76, n. 3, p. 137-146, 1993.
8. LIMA, A.F., TURQUETTI, A., BARRETO, F., VENTURA, J.W., SILVEIRA, P.R.P. Antraquinona para redução das emissões de TRS – A experiência da Riocell. In: 26º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, São Paulo, p.777-791, 1993.
9. CHAI, X.-S., LIU, P.-H. & ZHU, J.Y. Analysis of volatile organic sulphur compounds in kraft liquors by full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 5, p. 167-172, 2000.

10. RATNIEKS, E. Refining of kraft-AQ pulp, **Nota Técnica Riocell**, n. 692, fevereiro, 1993.
11. MANJI, A.H., Kraft Pulping of Coastal Softwood from British Columbia Using AQ and a digester additive. **Tappi Journal**, v. 79, n. 10, 1996.
12. RENARD, J.J., & et al., Analysis of Anthraquinone impact on alkaline pulping processes. Process alternatives in the forest products industries, **AIChE Symposium Series**, p. 182-189, 1980.
13. JIANG, Z.-H., LIEROP, B.V., NOLIN, A. & BERRY, R. A new insight into the bleachability of kraft pulps. In: INTERNACIONAL PULPING BLEACHING CONFERENCE, Halifax, p.163- 168, 2000.
14. CARNEIRO, C.J.G., et al. Teste industrial com antraquinona, Relatório técnico **Cocel 010/02**. Bahiasul, abril 2002.