

A VERDADEIRA EFICIÊNCIA DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

Edvins Ratnieks

Vera Sacon

Clóvis Zimmer

Celso Foelkel

RIOCELL S.A.

Guaíba, RS

Brasil

1. Introdução

A deslignificação por meio de oxigênio tem sido uma opção industrial de grande sucesso no presente cenário tecnológico. O segmento de produção de celulose química adotou o uso deste insumo na forma de uma extração alcalina oxidativa com graus variáveis de intensidade de aplicação. Tem sido aplicado antes do branqueamento propriamente dito, geralmente na forma de um ou dois estágios pressurizados. Podem-se incluir reforços oxidativos, na forma de adição conjunta ou escalonada de mais oxigênio ou peróxidos, incrementos de temperatura, consistência e pressões parciais de gases. Enfim, diferentes alterações tem sido propostas, evidenciando-se assim que a tecnologia, apesar de não serem bem compreendidos seus fundamentos, está em um estágio avançado de aprimoramento. A história da tecnologia tem registrado que a maioria dos avanços tem acontecido pela maneira indutiva: primeiro descobrem-se os efeitos, depois estudam-se as causas.

As tentativas com a deslignificação com oxigênio já remontam o início do século, quando as primeiras provas mostravam que ocorria a remoção de lignina, mas a seletividade na manutenção da estrutura polimérica da celulose era severamente afetada. Mais adiante, a descoberta de adjuvantes protetores possibilitou o retorno ao estudo desta opção, com a transposição dos testes para plantas industriais.

As tentativas de uso do oxigênio em presença de elevadas quantidades de material dissolvido, tais como nos digestores ou sua periferia, mostrou que ocorre elevado consumo deste gás e álcali. A explicação simplificada está na presença de concentração elevada de fragmentos de lignina e açúcares quimicamente instáveis, aptos a reagirem no meio oxidante. A utilização deste estágio como pré-branqueamento ou mesmo dentro da seqüência de branqueamento são opções amplamente testadas, de uso corrente.

A questão básica de como incrementar o grau de deslignificação com o uso desta tecnologia, com seletividade, esbarra novamente nos seus primórdios. Hoje pode-se fazer uma modelagem cinética razoável do fenômeno, descrevem-se muitas das reações químicas passíveis de ocorrer no ambiente oxidativo, mas com este conhecimento pouco consegue-se incrementar a deslignificação sem comprometer a integridade da celulose. Em suma, avançamos, mas o dilema primordial da seletividade está de volta.

Trabalho apresentado no 1º Congresso Latino-Americano de Deslignificação, realizado pela Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP, em Vitória, Espírito Santo, de 08 - 12 de agosto de 1994.

Parece-nos que somente alguns aspectos pouco estudados, ou conhecidos, podem ajudar no próximo salto tecnológico. A impossibilidade de modelagem da lignina e do complexo estrutural da celulose associados com as reações químicas em tres fases são problemas não resolvidos. A mobilidade e o transporte de resíduos da lignina para fora das fibras tem sido estudado, mas de forma pouco vinculada com a deslignificação por oxigênio. O esforço ligado ao quimismo e cinética de reação devem ser aliados com igual desenvolvimento nos mecanismos de transporte de lignina para fora das fibras. Exemplos claros disto já são dados em áreas correlatas, como nas modificações da digestão kraft, com extrações, circulações e controle do perfil de remoção de lignina dentro do próprio digestor.

2. Objetivos

Este trabalho demonstra alguns aspectos da experiência da RIOCELL na deslignificação por oxigênio ao nível industrial. São demonstrados alguns perfis de comportamento de variáveis típicas que se associam à instalação de deslignificação.

Um dos objetivos específicos deste trabalho é demonstrar que a simples tarefa de calcular a eficiência de remoção de lignina da celulose submetida à etapa de deslignificação torna-se um assunto complexo, se examinado o comportamento dos equipamentos periféricos de lavagem associados antes e depois do reator. Procuram-se discutir as evidências encontradas em alguns experimentos ao nível industrial.

Outro objetivo é a discussão de evidências industriais que ajudam a explicar a menor incidência de problemas de pitch, que diminuíram sensivelmente após a instalação da deslignificação.

3. Materiais e métodos

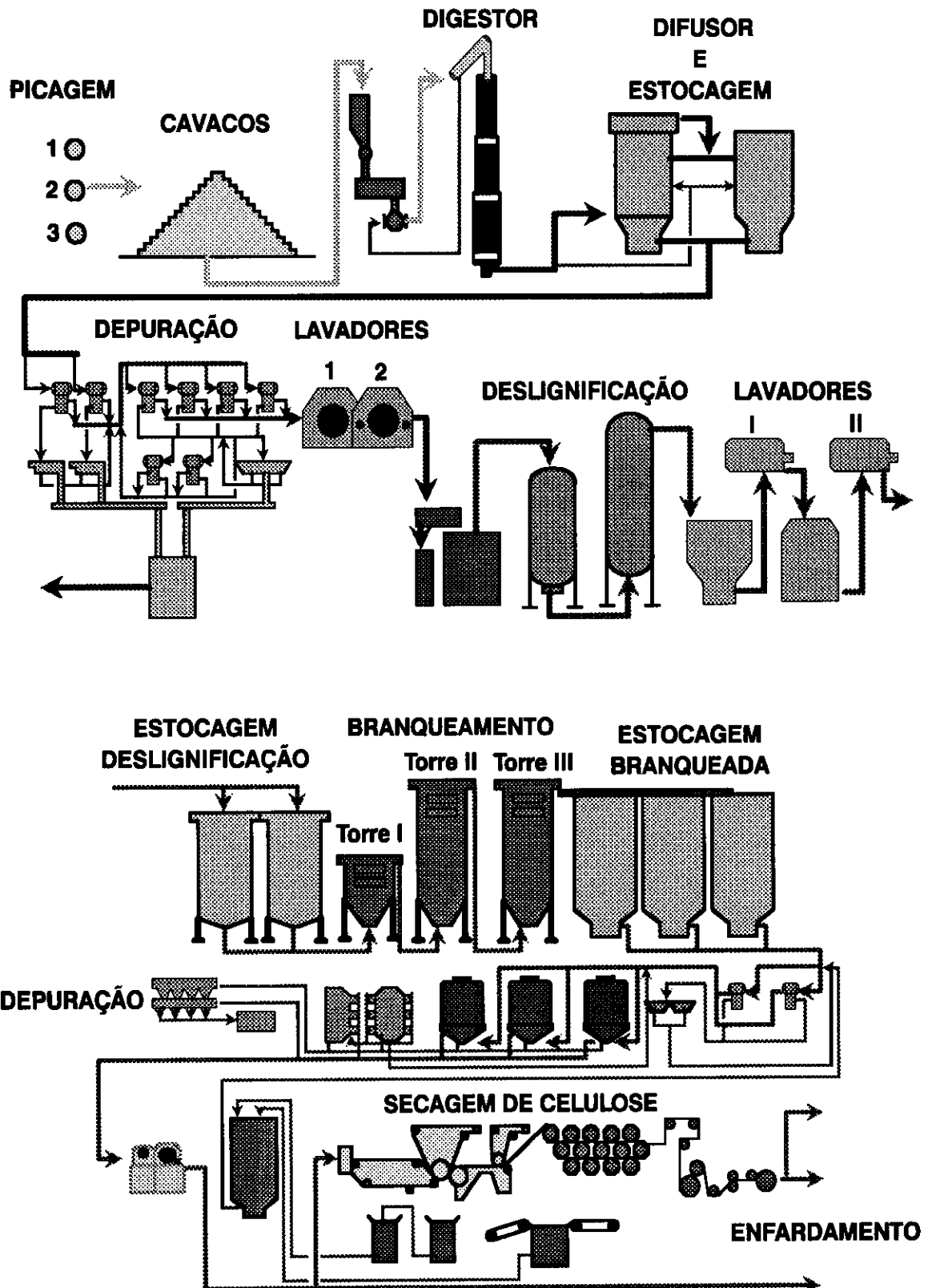
Os dados coletados para elaboração deste trabalho são provenientes de avaliação de resultados operacionais globais da linha de fibras realizados através de análises normais de controle do processo.

Algumas análises foram realizadas especialmente para complementar o conhecimento de alguns fatores específicos, de interesse para o trabalho. Os perfis de comportamento de algumas das variáveis da linha de fibras foram determinados através de coletas repetidas ao acaso na planta, de modo a validar observações na série temporal.

Foram utilizadas as análises de número kappa e alvura em celulose. Nos extraídos da celulose foram determinados a condutividade, lignina, pH, demanda química de oxigênio (DQO) e partículas coloidais. Por extraído entenda-se a fase líquida que acompanha a amostra de celulose. As análises de número kappa, alvura, condutividade e pH são aquelas normatizadas por TAPPI. O teor de lignina foi determinado fotometricamente no extraído da celulose, conforme norma interna da Kvaerner Pulping. A DQO foi determinada conforme técnica de tubos selados do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (AWWA/APHA). O teor de partículas coloidais foi determinado por microscopia ótica direta com acoplamento a monitor CRT, por contagem em câmara de Neubauer.

As figuras 1A e 1B mostram simplificadaamente a linha de fibras estudada.

Figuras 1A e 1B - esquema da linha de fibras da RIOCELL S.A.



4. Discussão dos resultados

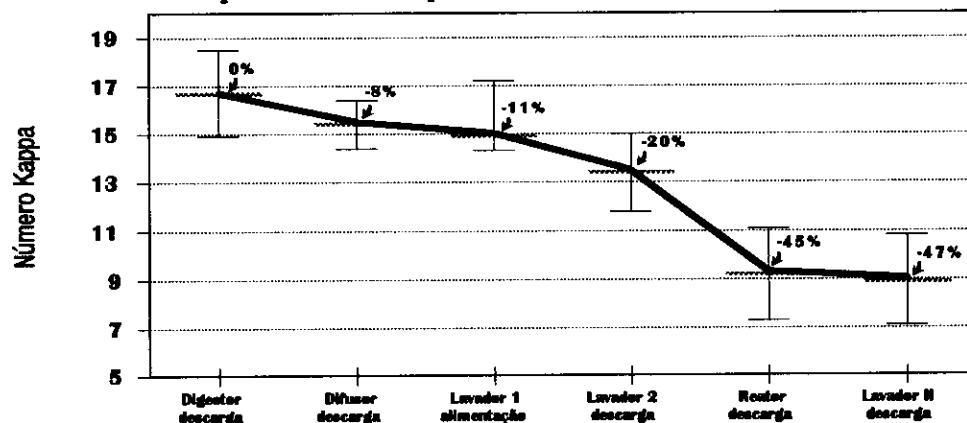
4.1 Verificação da eficiência de deslignificação

O número kappa é a análise-padrão de deslignificação. Consiste na determinação de material oxidável pelo permanganato de potássio, contido em uma amostra de celulose lavada previamente em laboratório. Não é uma técnica direta de determinação de lignina, seus fragmentos, ou moléculas derivadas, sendo somente uma técnica classicamente aceita, de execução simples. *A lavagem laboratorial da amostra de celulose para usar no ensaio de número kappa igualmente é arbitrária, não tendo correspondência com o processamento industrial.* Ela supostamente corresponde à remoção de lignina solubilizada no meio externo às fibras. Nada sabe-se sobre o quanto remove material interno às fibras, ou ainda o quanto esta condição laboratorial insolubiliza definitivamente material lixiviável em condições vigentes no processo industrial. Contudo, pode-se aceitar a análise na maioria dos casos, e o seu uso corrente a comprova suficientemente segura.

O equilíbrio necessário para obter-se a deslignificação industrial da celulose produzida deve considerar a configuração do sistema e a seletividade, de modo a atingirem-se os objetivos projetados para o produto. No caso de da digestão kraft seguida de deslignificação por oxigênio existe o necessário encadeamento em série do digestor com o reator, fato tecnologicamente recente. É necessária a definição dos pontos ótimos de seletividade em cada etapa. E devem considerar-se os efeitos da lavagem em contracorrente de toda a lignina e químicos removidos.

É lógico examinar-se a eficiência de uma operação realizando o balanço de entradas e saídas de um determinado equipamento ou operação considerada dentro dos limites de controle. A definição incorreta dos limites de controle, ou a superestimação da confiabilidade das análises envolvidas pode determinar algumas surpresas. Este é o objetivo da demonstração do perfil de número kappa da celulose entre o digestor e a entrada do branqueamento, com avaliações de número kappa em pontos selecionados. A figura 2 descreve os dados de número kappa na descarga do digestor, após a lavagem por difusão, na entrada do primeiro lavador (após o peneiramento de nós e depuração de celulose não branqueada), na descarga do segundo lavador, que envia celulose para o sistema de deslignificação por oxigênio, na descarga do reator de deslignificação, e por fim na descarga do último lavador pressurizado do sistema de lavagem do reator.

Figura 2 - perfil de deslignificação medido através do número kappa entre o digestor e a entrada do branqueamento. Os percentuais mostrados dentro do gráfico representam o grau de deslignificação relativo ao valor obtido na descarga do digestor. Os braços que se estendem de cada ponto médio representam máximos e mínimos.



A prática atual de deslignificação indica que para a celulose de eucalipto, números kappa inferiores a 20 na descarga do digestor, adequando-se o número kappa com a melhor seletividade possível e menor geração de rejeitos. Para a entrada do branqueamento, valores de número kappa da ordem de 8 estão no limiar onde ainda consegue-se uma relação aceitável entre o número kappa e a viscosidade da celulose. Dentro desta faixa de trabalho, pode-se sintonizar a qualidade produzida pelo digestor com a deslignificação final no reator com oxigênio.

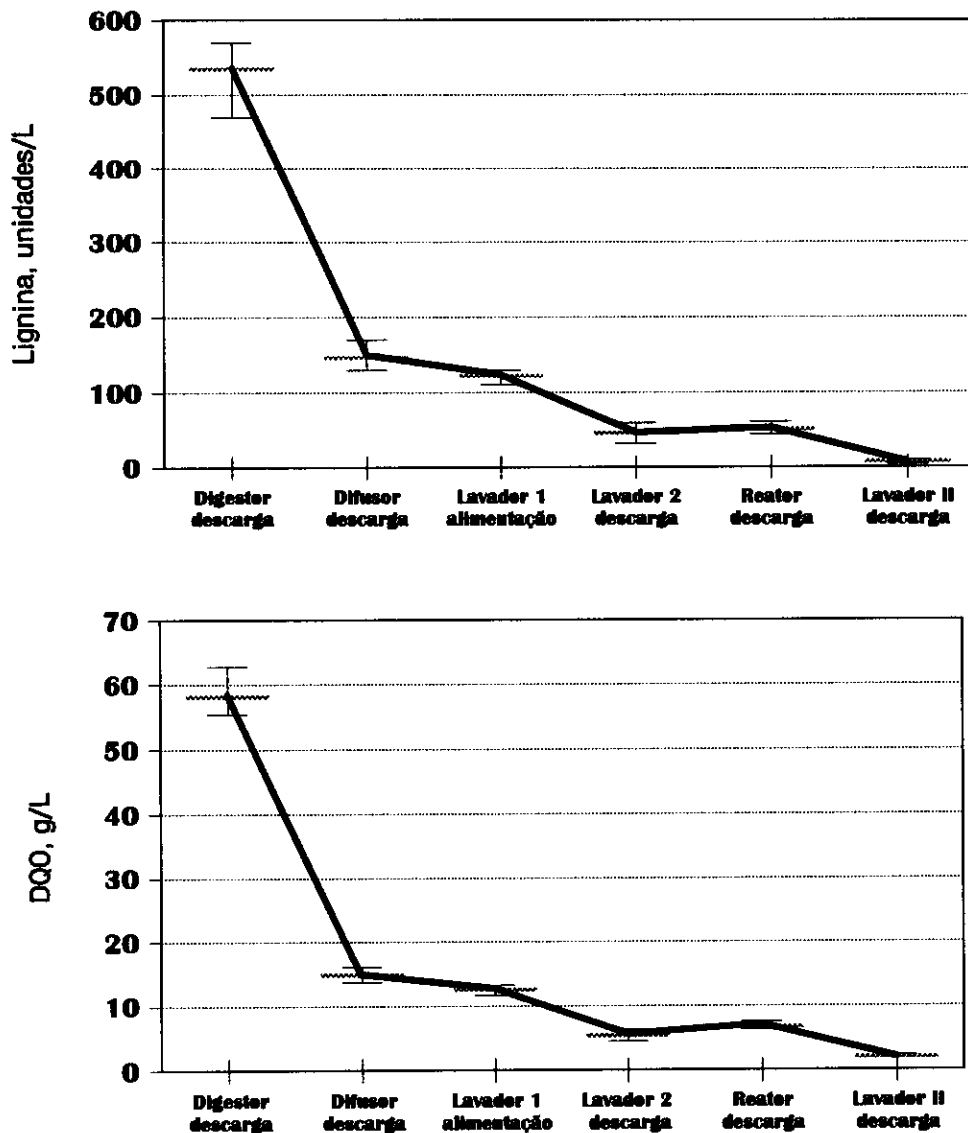
É razoável medir-se o grau de deslignificação na entrada e saída de um reator. No entanto, a instalação em série de dois reatores de deslignificação (digestor e reator por oxigênio), intercalados por sistemas de lavagem próprios, que por atuarem em contracorrente, passaram a interferir um com o outro. Assim, verifica-se que parte da lignina que antes não saía facilmente no sistema de lavagem do digestor, passa a lixiviar mais na lavagem. Como o número kappa é medido na amostra de celulose lavada com água limpa e neutra, parece que parte da lignina não lixivia durante esta lavagem laboratorial, mas sim progressivamente nas condições das instalações industriais, especialmente após a instalação com oxigênio ter sido implementada.

O fenômeno de lixiviação alcalina durante a lavagem não é fato novo. Diversos trabalhos publicados referem-se à lixiviação controlada como uma forma de prover-se maior grau de deslignificação antes do branqueamento da celulose. Na nossa fábrica, era comum observar-se queda do número kappa entre a descarga do digestor e o último lavador industrial, mesmo antes da instalação do reator de deslignificação. A novidade reside no fato de que este fenômeno aumentou sua intensidade após a instalação do novo estágio de deslignificação e lavagem. Percebe-se pelo perfil apresentado na figura 2 que a eficiência cumulativa do sistema como um todo limita a maior deslignificação a ser praticada no reator com oxigênio, embora o reator tenha capacidade para tal fim. Nota-se que a lixiviação extra-reator ou digestor ocorre próximo ao digestor, na região do difusor, ou próximo ao reator com oxigênio, no final da lavagem prévia ao reator. No período estudado, a eficiência média do reator foi de 4,2 unidades de número kappa, ou 31% base entrada e saída do reator, ou 25 unidades percentuais em relação aos 47% de redução de número kappa obtidos entre o digestor e a estocagem prévia ao branqueamento propriamente dito. Note-se que os limites superiores e inferiores para cada ponto estudado na figura 2 mostram que os equipamentos estão dimensionando a deslignificação dentro de toda a faixa de números kappa entre 19 e 7.

Em discussões informais com técnicos de outras fábricas, soube-se que a eficiência típica de reatores escandinavos, base entrada-saída, é de 35%. Tanto os nossos valores, como a informação dos reatores escandinavos indica operação abaixo daquela de projeto para o reator em si, mas até mesmo acima do especificado, quando verificam-se os valores globais de deslignificação entre o digestor e o branqueamento.

Procedeu-se uma busca aos motivos que pudessem explicar porque cerca de 50% da deslignificação ocorre fora do reator com oxigênio. As figuras 3A e 3B indicam que a análise de extraídos de celulose quanto à DQO e teor de lignina tem perfis semelhantes, e confirmam saltos de solubilização de lignina e matéria orgânica nos pontos onde ocorre a deslignificação extra-reator, com alguma proporcionalidade. É interessante salientar a forte interdependência estabelecida entre o sistema do reator com o sistema lavador situado imediatamente antes dele. A concentração de lignina na descarga do reator é semelhante a da descarga do lavador situado imediatamente antes dele.

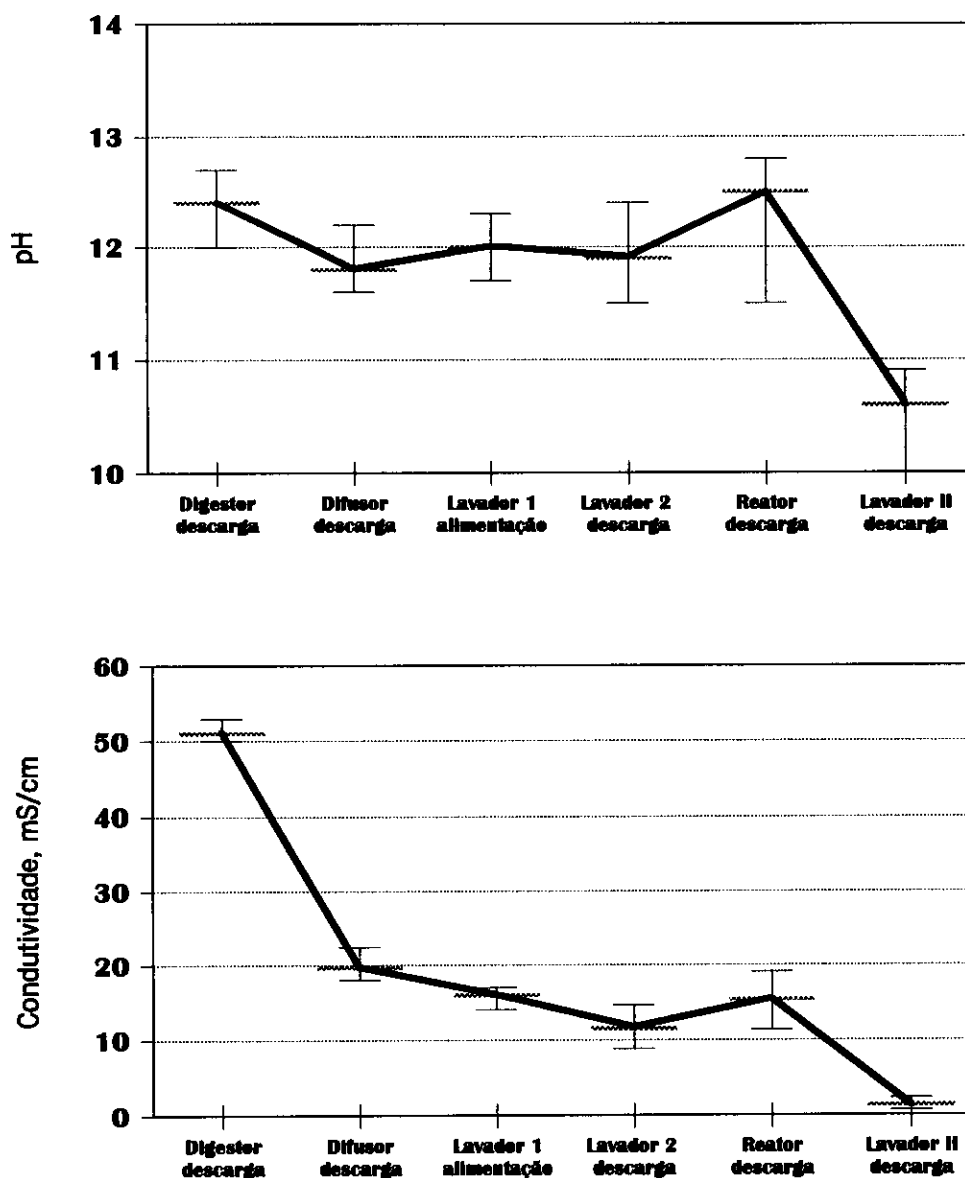
Figuras 3A e 3B - perfis de concentração de lignina e carga quimicamente oxidável (DQO) nos equipamentos colocados entre o digestor e o branqueamento.



A avaliação da influência do álcali no sistema é mostrado nas figuras 4A e 4B, através das medidas da condutividade e pH nos extraídos de celulose. Como esperado, ocorre um pico de condutividade e pH próximos ao digestor e reator. Os picos são coincidentes com as regiões onde ocorre a deslignificação extra-digestor e extra-reator, suportando a hipótese de lixiviação alcalina da lignina. Pelo perfil de pH, fica claro que o sistema de lavagem antes do reator permanece com um pH próximo a 12, somente decrescendo na região da depuração não-branqueada. Este perfil, associado às temperaturas de lavagem da ordem de 80 °C torna possível imaginar todo o sistema de lavagem intermediário como um estágio de extração alcalina em tempo prolongado. Isto está de acordo com alguns autores que pregam a remoção extensiva de lignina em meio alcalino e temperaturas adequados, desde que providos tempos suficientemente longos de difusão. Destas observações surge uma grande questão acerca do quanto nossos sistemas tem sido efetivos em remover fragmentos de lignina com lenta difusão para fora das fibras, em relação aos tratamentos químicos subseqüentes, que se não removem ou modificam estes fragmentos, degradam a estrutura da celulose. A resposta tecnológica atual para prover

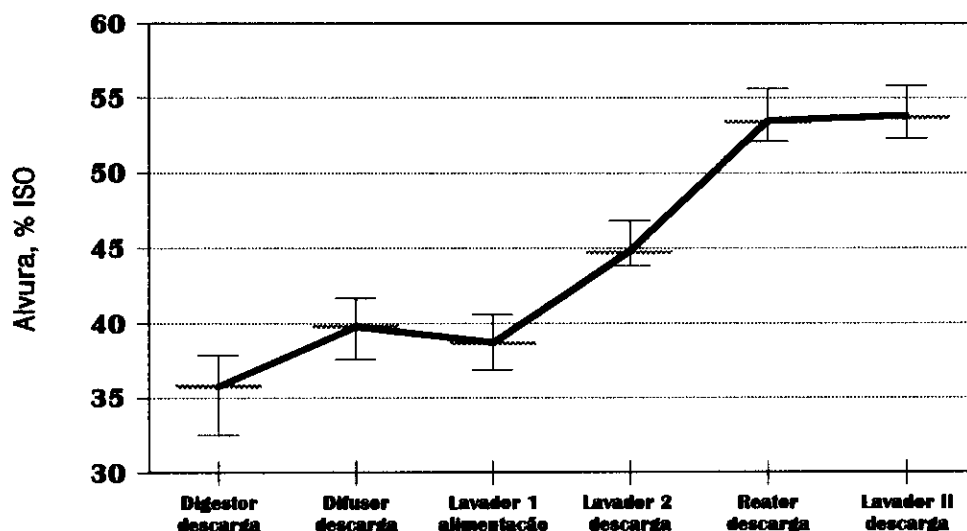
melhor remoção tem sido a lavagem rápida sob prensagem elevada da manta celulósica. Pelo contrário, talvez fosse o caso de usarem-se meios de inchamento extensivo das fibras, seja por alcalinização ou por qualquer outra modificação físico-química da parede fibrosa, ou prover tempo e temperatura adequadamente longos. Tal consideração é especialmente importante para fibras de folhosas, que não possuem boas estruturas de condução dentro da estrutura fibrosa.

Figuras 4A e 4B - perfis de pH e condutividade específica de extraídos da celulose ao longo da linha de fibras entre o digestor e o branqueamento.



A alvura da celulose, além de ser uma análise relativamente fácil de realizar, mostrou excepcional sensibilidade para o perfil de deslignificação ao longo da linha de fibras não-branqueadas. A figura 5 mostra tal habilidade, onde os patamares de resistência, ao nível da depuração e lavagem pós-reator claramente são as regiões da linha de fibras onde ocorreu pouca deslignificação. Nos pontos onde ocorreu a deslignificação, há expressiva sensibilidade da análise para variações, com pequena dispersão estatística de valores, o que determina a alvura como candidata para controlar tais sistemas de deslignificação ou lixiviação alcalina.

Figura 5 - sensibilidade da análise de alvura para avaliar a deslignificação.



4.2 Deslignificação sem uso de oxigênio

A reavaliação de períodos de pré-operação do reator de deslignificação por oxigênio, quando da sua entrada em operação em 1990, permitiu coletar algumas evidências do efeito da adição do álcali dentro do reator operando sem adição de oxigênio. Os resultados de tais períodos de operação somente com álcali revelam o efeito de lixiviação que a re-injeção alcalina causa sobre o sistema de polpa não branqueada.

Foram analisados alguns períodos de operação, que compreendiam 10 horas, com o reator operando somente com adição de soda, alternando com adição de oxigênio e álcali. Os dados encontram-se na Tabela I abaixo.

Tabela I - comportamento do número kappa no sistema de deslignificação em relação ao digestor, em operação alternando o uso de oxigênio e álcali, com período de 10 horas somente com álcali, sem oxigênio.

status do reator	NaOH kg/tAD	oxigênio kg O ₂ /tAD	temperatura final °C	pH entrada	n° kappa digestor	n° kappa reator	redução kappa digestor/reator %
com O ₂	13,5	11	92	11,9	15,5	9,3	-40
sem O ₂	10,6	0	87	11,7	15,5	11,7	-25

Produção no período: 930 tAD/dia

Os dados da tabela acima confirmam que a deslignificação com o reator sem o uso de oxigênio, somente com álcali tem a mesma magnitude de deslignificação entre o digestor e a entrada do reator observados para a figura 2, e que podem ser atribuídos à lixiviação de lignina no sistema de lavagem. Ou seja, é lignina residual que não foi removida no digestor, e que somente sai com lavagem demorada em meio adequadamente alcalino. Dos fatos até agora relatados surge a questão do quanto a fase inicial da curva de cinética de deslignificação alcalina por oxigênio, que ocorre nos primeiros minutos, não ser também uma fase de mobilização de lignina por força da re-alcalinização do meio.

4.3 Remoção de partículas coloidais de pitch

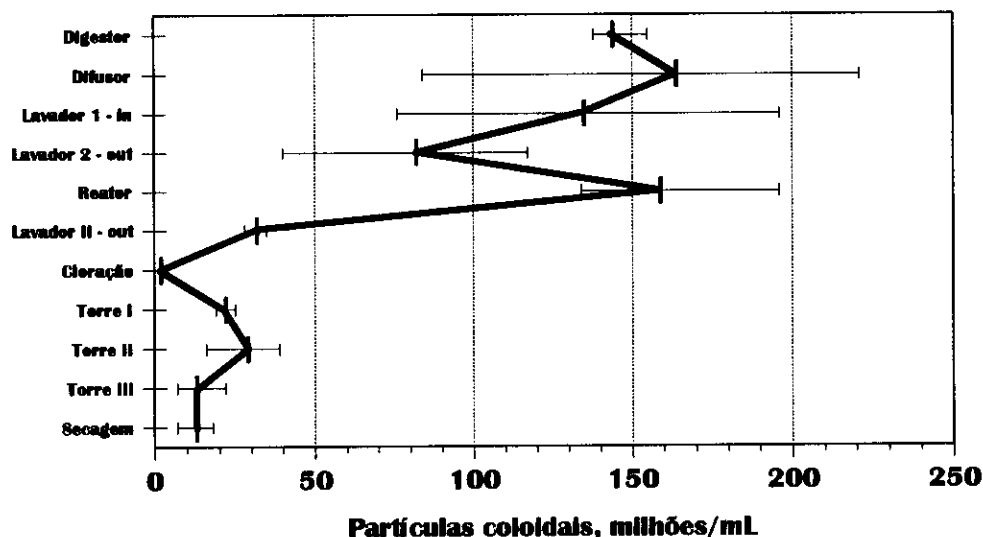
Desde a fase de projeto da unidade de deslignificação por oxigênio previa-se que um dos benefícios da instalação seria a melhoria do controle do pitch. Seja por melhoria da lavagem industrial, seja por modificação dos compostos extrativos por oxidação, ambos os fatos foram relatados em trabalhos anteriores por nosso Centro Tecnológico como agentes responsáveis pela diminuição da incidência de pitch em processos produtivos.

A diminuição drástica dos problemas com o pitch realmente ocorreu a partir da operação com o reator de deslignificação. Acreditamos por muito tempo que a melhor explicação provinha das afirmações acima.

A linha de fibras atual apenas experimenta problemas de sujeira na celulose final que são atribuíveis ao pitch mais diretamente quando existem problemas prolongados com alguma etapa de lavagem industrial. Tal observação de processo combina com a expectativa de melhoria de lavagem e redução de problemas de pitch.

A partir da constatação da influência do reator na lixiviação de lignina no sistema de lavagem, pode-se provar a eficiência de remoção de colóides precursores de pitch de forma análoga. A figura 6 demonstra que a dispersão de colóides de pitch efetivamente ocorre de forma similar na região próxima ao digestor, bem como ao nível do reator de deslignificação. Isto significa que linhas de fibra contendo reatores de tal natureza possuem um ponto adicional de lavagem de partículas coloidais, devido à re-alcalinização.

Figura 6 - dispersão alcalina de partículas coloidais de pitch ao longo da linha de fibras, especialmente nas regiões de concentração alcalina mais elevada.



A alcalinização como forma de remover materiais extrativos da celulose não é uma novidade em si, mas é na forma como isto ocorre nos sistemas contendo a deslignificação por oxigênio. Note-se que mesmo os pontos de extração alcalina dentro do branqueamento, representados pela descarga das torres I e II, onde estão os estágios de extração alcalina do branqueamento tem uma melhor redispersão coloidal. Se houver adequada lavagem associada a estes pontos de dispersão coloidal elevada, o potencial de problemas de depósitos de pitch é atenuado.

5. Conclusões

Das evidências obtidas neste trabalho, podem-se elaborar conclusões que tem valor prático no controle industrial do conjunto de equipamentos envolvidos com a deslignificação por oxigênio. Ficando claro que existe influência da realcalinização do sistema de celulose não branqueada a partir da injeção de álcali no reator de deslignificação, esta alteração causa:

- ◆ *efeitos significativos fora do reator, na forma de lixiviação de lignina e solubilização de colóides hidrofóbicos, estendendo-se por toda a linha de lavagem em direção ao digestor. Isto altera o conceito de medição de eficiência do sistema, pois a própria linha de lavagem intermediária passa a comportar-se como um estágio prolongado de extração alcalina;*
- ◆ *tal efeito de lixiviação determina a necessidade de balancear adequadamente o objetivo do digestor e do reator quanto ao grau de deslignificação para cada um, sob pena de ocorrer sub-utilização da capacidade de deslignificação do reator com oxigênio;*
- ◆ *a análise de número kappa, por suas limitações, apresenta uma resposta “congelada” do teor de lignina no ponto de amostragem. Nada informa quanto a quantidade de lignina ainda passível de remover por lixiviação alcalina nos estágios de lavagem subseqüentes, se for o caso;*
- ◆ *o entendimento de que a análise do número kappa está informando valores parciais num determinado ponto do processo auxilia na otimização da seletividade e na projeção de novos conceitos de deslignificação.*