CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE GERADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT E PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT

por

AFONSO MORAES DE MOURA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE em Engenharia Florestal.

Santa Maria , RS – BRASIL

1999

À minha esposa Stella Maris e à minha filha Stéfane, pelo carinho, presença constante compreensão e incentivo, dedico esta obra.

Biografia

Afonso Moraes de Moura, nascido em 23 de agosto de 1963, no município de Guaíba – RS, filho de José Antônio de Moura e Geni Moraes de Moura. Casou-se em 1991 com Stella Maris Ribeiro de Moura, tendo como filha Stéfane Ribeiro de Moura.

Concluiu o curso primário em 1975, na Escola Nossa Senhora de Fátima, em Guaíba – RS e o segundo grau no Colégio Concórdia, em Porto Alegre – RS.

Em 1989, iniciou o curso de Engenharia Mecânica, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, graduando-se em 1996. Neste mesmo ano, iniciou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, na área de concentração Tecnologia de Produtos Florestais, na Universidade Federal de Santa Maria, concluindo os créditos para a obtenção do grau de "Magister Scientiae" em abril de 1999.

2.5.2. Efeito da temperatura de cozimento 21

2.5.3. Efeito do pH 22

2.5.4. Espécies de madeira 23

2.5.6. Oxidação do licor negro fraco 24

2.5.7. Emissões gasosas dos lavadores e da depuração 25

2.5.8. Emissões da caldeira de recuperação 25

2.5.9. Emissões nos evaporadores de contato direto 28

2.5.10. Evaporadores de múltiplo efeito 30

2.5.11. Emissões no forno de cal 30

2.6. Efeitos das emissões de compostos reduzidos de enxofre 31

2.7. Medições de compostos reduzidos de enxofre 35

2.8. Coleta de gases com o uso de filtros impregnados 36

2.9. Sistemas de medição de compostos reduzidos de enxofre 38

2.10. Detecção coulométrica 41

2.11. Sistemas de controle e abatimento de emissões aéreas 47

2.12. Normas de emissão de gases TRS 50

MATERIAL E MÉTODO 52

3.1. Coleta de amostras 52

3.2. Preparo das amostras 52

3.3. Local 54

3.4. Cozimentos 54

3.5.Conjunto de filtração 56

3.5.1. Elementos de filtração 58

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE GERADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT E PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT

autor: Afonso Moraes de Moura

Orientador: Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Um dos maiores problemas ambientais da indústria de celulose kraft é o odor causado pela emissão dos compostos reduzidos de enxofre. Atualmente existem equipamentos simples, desenvolvidos para a medição contínua do TRS ("total reduced sulphur"). A separação dos compostos reduzidos de enxofre em seus diversos componentes foi um dos objetivos deste estudo, onde também foi desenvolvido um sistema prático de filtração seletiva desses diferentes compostos. Com isso, foi possível a determinação dos mesmos em um analisador coulométrico. Desta forma, os compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos laboratoriais kraft e pré-hidrólise kraft de dois grupos de madeiras de folhosas foram analisados, sendo que um dos grupos de madeiras continha 25% e o outro 20% de lignina base peso seco de madeira. Foi observado que as madeiras com menores teores de lignina geravam significativamente menores quantidades

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF THE REDUCED SULPHUR COMPOUNDS GENERATED IN KRAFT AND PRE-HYDROLYSIS KRAFT PULPING

Author: Afonso Moraes de Moura

Adviser: Celso Edmundo Bochetti Foelkel

One of the major environmental problems in the kraft pulping is the odor caused by the reduced sulphur compounds. Today, there are many simple equipments to detect "on-line" the TRS (total reduced sulphur). This study had as aim to develop a practical way to measure the components of the total reduced sulphur compounds. For this purpose, it was developed a kit for selective filtration preceding a coulometric titration. The results, which were obtained, were proved to be accurate. The reduced sulphur compounds generated in kraft and pre-hydrolysis kraft laboratory cookings were measured with the developed system. Two types of hardwoods chips were used in the cookings: one with 25% of lignin on dry wood, the other with 20% lignin. The wood containing less lignin had a superior environmental performance, generating less reduced sulphur compounds. It's known that

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Constantes de ativação de compostos orgânicos sulfurados em função da temperatura 21

TABELA 2 – Efeitos do sulfeto de hidrogênio sobre o homem 32

TABELA 3 - Tempo onde 50% da superfície das plantas é danificada, quando expostas a 1100 ppm de H_2S 34

TABELA 4 – Emissões gasosas na indústria kraft 36

TABELA 5 – Melhores filtros seletivos – percentual de retenção 37

TABELA 6 – Técnicas para monitoramento contínuo de emissões aéreas de TRS 41

TABELA 7 – Parâmetros típicos de emissão de compostos TRS 51

TABELA 8 – Comparações entre TRS total (medidos x calculados) 68

TABELA 9 - Valores de TRS total (ppm) 69

TABELA 10 - Compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos ... 70

TABELA 11 – Valores de sulfeto de hidrogênio, (ppm) 72

TABELA 12 - Sulfeto de hidrogênio gerado, (mL) 73

TABELA 13 - Valores de metil mercaptana, (ppm) 75

TABELA 14 - Metil mercaptana gerada, (mL) 76

TABELA 15 - Medições de dimetil sulfeto, (ppm) 78

TABELA 16 - Dimetil sulfeto gerado, (mL) 79

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1– Grupamentos fenil propano da lignina..... 24

FIGURA 2 – Técnica coulométrica..... 42

FIGURA 3 – Titulador Barton ITT e assemelhados..... 44

FIGURA 4 - Detalhes da árvore de filtração. 57

FIGURA 5 - Conjunto para análise de TRS. 62

FIGURA 6 - Volumes gerados de TRS total (mL) 71

FIGURA 7 - Volumes gerados de H2S (mL) 73

FIGURA 8 - Volumes gerados de metil mercaptana (mL)..... 77

FIGURA 9 - Volumes gerados de dimetil sulfeto (mL) 80

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 - Detalhe da montagem de um elemento filtrante 96

ANEXO 2 - Memorial de cálculo 97

ANEXO 3 - Variáveis medidas durante os experimentos de cozimento de celulose kraft 101

ANEXO 4 - Variáveis medidas durante os expererimentos de cozimento de celulose kraft com pré-hidrólise 102

ANEXO 5 - Teste F para as médias medidas e somadas de TRS 103

ANEXO 6 - Dados obtidos para TRS total calculado (mL gerados) 104

ANEXO 7 - Dados obtidos para Sulfeto de hidrogênio (mL gerados) 105

ANEXO 8 - Dados obtidos para Metil mercaptana (mL gerados) 106

ANEXO 9 - Dados obtidos para Dimetil sulfeto (mL gerados) 107

ANEXO 10 - Pátio de cavacos da Riocell S.A. 108

ANEXO 11 - Chaminé da caldeira de recuperação de produtos químicos da Riocell S.A. 109

ANEXO 12 - Analisador de TRS HS 600 110

ANEXO 13 - Analisador de TRS portátil HS 600 111

ANEXO 14 - Árvore de filtração de compostos reduzidos de enxofre 112

ANEXO 15 - Digestores laboratoriais 113

INTRODUÇÃO

A fabricação de celulose pelos processos químicos se caracteriza pela digestão da madeira, que envolve o tratamento desta com soluções químicas e conduz à dissolução de cerca de 50% de seus componentes, com o propósito de separar as fibras e remover as substâncias indesejáveis, (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

No processo de polpação kraft, utiliza-se como reagente químico uma solução quente (cerca de 170°C), denominada de licor branco, rica em hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S). Como resultado do cozimento da madeira, temos o licor negro ou licor preto, rico em álcali e matéria orgânica dissolvida, que deve passar por um processo de recuperação, onde ao final é convertido em licor branco e novamente utilizado no processo de digestão, (OSSES, 1991).

Segundo MISHAL (1975), devido à utilização de produtos a base de enxofre, ocorrem reações secundárias com alguns compostos orgânicos presentes na matéria-prima, dando origem a particulados e materiais gasosos com odor característico, os organossulfurados. Estes são o sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptana (CH_3SH), dimetil sulfeto [$(CH_3)_2S$], dimetil dissulfeto [$(CH_3)_2S_2$]. O conjunto destes compostos é conhecido por TRS, do inglês, "Total Reduced Sulphur" ou enxofre reduzido total, ou ainda, compostos reduzidos de enxofre.

gases e outros equipamentos e procedimentos têm sido utilizados para efetuar a recuperação dos produtos químicos e minimizar as descargas poluentes e o odor. Ainda que tantos avanços tenham sido obtidos na busca da redução das emissões de compostos mal odorosos, persiste o espírito da melhoria contínua dos processos de produção de celulose kraft em acordo com a proteção ambiental. Assim, surgiu a proposta dessa pesquisa sobre a caracterização dos compostos reduzidos de enxofre, visando minimizá-los durante as produções de celulose kraft e pré-hidrólise kraft, quando da utilização de madeiras de folhosas com diferentes teores de lignina.

Os objetivos deste trabalho foram os de desenvolver metodologia prática e de caracterizar os compostos reduzidos de enxofre emitidos durante a produção de celulose kraft e de celulose kraft com pré-hidrólise, além de buscar técnicas apropriadas para a coleta, filtragem e análise de compostos reduzidos de enxofre nas emissões. Nesta etapa do trabalho foi elaborado um conjunto de elementos filtrantes capaz de separar os compostos reduzidos de enxofre, de forma prática e confiável. Foram quantificados os compostos reduzidos de enxofre produzidos em cozimentos laboratoriais kraft e pré-hidrólise kraft, verificando-se a influência do teor de lignina da madeira na geração destes compostos. Assim, pôde-se comparar o seu comportamento nos processos de produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft e avaliar a sua influência nos odores característicos da fabricação dessas celuloses. Para isso, foram realizados experimentos com o cozimento de madeiras com teores de lignina de 20 e 25% por esses dois tipos de processos. Finalmente, o conjunto de filtração e análise foi testado,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A indústria de celulose kraft e as emissões gasosas atmosféricas

Embora muitas atividades industriais, como a petroquímica ou a siderúrgica, apresentem problemas com o odor de suas emissões aéreas, é a indústria de celulose pelo processo kraft que mais tem chamado a atenção da população pela sua presença. As emissões atmosféricas de indústrias kraft formam um problema complexo e incluem particulados e compostos voláteis odorosos. O problema do odor possui maior urgência na sua solução do que os problemas associados com outras emissões e, por isso, concentra a maior parte das pesquisas realizadas nesta área (HESKETH & CROSS, 1989).

De acordo com ASSUMPÇÃO et al. (1988), a celulose kraft é produzida pelo cozimento de cavacos de varios espécies de madeira, resíduos da agricultura, etc, numa solução rica em hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que dissolvem a lignina, liberando as fibras. Durante este processo, uma parte do sulfeto de sódio reage com a lignina e com carbohidratos da madeira, formando compostos que causam mau odor e reduzem a qualidade do ar.

Segundo ADAMS (1969), os mais importantes componentes do odor da indústria kraft são sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto. De acordo com SARKANEN et al. (1970) "Estes foram

2.2. Os compostos reduzidos de enxofre

Conforme SALANI (1997), os compostos reduzidos de enxofre emitidos para a atmosfera podem ser de origem natural ou antropogênica. Observou, também, que existem fontes naturais destes compostos em regiões costeiras. Os mares e oceanos emitem dimetil sulfeto proveniente de certas algas, assim como os manguezais também emitem alguns destes compostos, principalmente o sulfeto de hidrogênio. As fontes naturais não apresentam emissões significativas de metil mercaptana. Em escala global, as emissões de origem antropogênica de compostos reduzidos de enxofre são inferiores às emissões naturais. Estas emissões são originadas principalmente nas indústrias, com destaque para as fábricas de celulose, algumas indústrias petroquímicas, plantas de refino de petróleo e de química fina. Apesar da maior contribuição antropogênica ser do hemisfério norte, há grande crescimento industrial nas regiões tropicais e semitropicais.

De acordo com WIMBERRY (1985), a ausência de oxigênio em um determinado processo que contenha enxofre favorece a combinação do enxofre monoatômico com o hidrogênio, formando os compostos reduzidos de enxofre, como o sulfeto de hidrogênio. "Total reduced sulphur" (TRS), ou enxofre reduzido total, é um termo comumente usado pela EPA (Environmental Protection Agency) para definir os quatro maiores constituintes das emissões da indústria de celulose kraft. TRS é definido como a soma das concentrações dos componentes reduzidos de enxofre presentes em um ponto de emissões, conforme visto na equação 1. Em

2.2.1. Sulfeto de hidrogênio

Segundo WIMBERRY (1985), sulfeto de hidrogênio representa o principal responsável pelo odor nas emissões gasosas no processo kraft. É um gás incolor com odor desagradável, tóxico, mesmo em pequenas quantidades. O seu peso molecular é de 34,08 g/mol, seu ponto de fusão é de –85,49 °C e seu ponto de ebulição é de 60,33 °C.

Conforme ANDERSSON & BERGSTRÖM (1969), a formação de sulfeto de hidrogênio ocorre devido a mudança do equilíbrio entre H_2S-NaSH-Na_2S no licor preto e, a quantidade de sulfeto de hidrogênio emitido depende do pH e da temperatura deste licor.

2.2.2. Metil mercaptana

De acordo com WIMBERRY (1985), metil mercaptana é formada durante o cozimento kraft e está presente, em baixas concentrações, dissolvida no licor preto.

OSSES (1991) afirmou que metil mercaptana é um ácido fraco que se dissocia em meio aquoso. É extremamente mal cheiroso, ainda que em baixas concentrações. Sua temperatura de ebulição é 5,8°C e está presente no licor negro na forma de sal de sódio, ou seja metil mercapteto de sódio. Este reage com a água para formar o gás, segundo a equação 2.

$$CH_3SNa + H_2O \longrightarrow NaOH + CH_3SH \qquad \text{Eq. 2}$$

2.2.3. Dimetil sulfeto

WIMBERRY (1985) afirma que dimetil sulfeto é um líquido neutro com temperatura de ebulição de 38°C. OSSES (1991) menciona também que em estado puro, não tem odor desagradável. Destila mais rapidamente do licor negro que o sulfeto de hidrogênio ou metil mercaptana. Como é líquido à temperatura normal (20°C), pode ser condensado a partir dos vapores contaminados com ele.

2.2.4. Dimetil dissulfeto

Conforme OSSES (1991), dimetil dissulfeto é um líquido neutro. Sua temperatura de ebulição é de 112°C. Tem um odor um pouco menos desagradável que a metil mercaptana e forma-se pela oxidação da metil mercaptana, segundo a equação 3.

$$4\ CH_3SH + O_2 \longrightarrow 2CH_3S_2CH_3 + 2H_2O \qquad \text{Eq. 3}$$

geral, os diferentes constituintes são apresentados como equivalentes do sulfeto de hidrogênio (H_2S) e expressos como partes por milhão (ppm) de H_2S. Cabe salientar ainda que, para gases, a unidade ppm é geralmente referida como uma relação volume / volume.

$$TRS = H_2S + CH_3SH + (CH_3)_2S + (CH_3)_2S_2 \qquad \text{Eq. 1}$$

Onde:

TRS = Total Reduced Sulphur, em ppm, equivalente a H_2S, base gases isentos de umidade, às vezes corrigidos para um nível constante de oxigênio;

H_2S = Sulfeto de hidrogênio, expresso em ppm de H_2S;

CH_3SH = Metil mercaptana, expresso em ppm de H_2S;

$(CH_3)_2S$ = Dimetil sulfeto, expresso em ppm de H_2S; e

$(CH_3)_2S_2$ = Dimetil dissulfeto, expresso em ppm de H_2S.

Segundo WIMBERRY (1985), testes realizados pela Environmental Protection Agency (EPA), em indústrias de celulose kraft, determinaram que estes compostos são os que caracterizam as fontes de emissões de TRS nesse tipo de atividade industrial.

muito cedo reconhecidos como componentes essenciais do odor da indústria kraft, pelo famoso químico sueco, Peter Klason, que numa série de estudos, durante o período de 1908 a 1924, fez várias sugestões para a redução do odor" (p. 766). A data destes estudos demonstra a longevidade do problema do odor e a relevância de trabalhos que buscam a minimização do mesmo.

Observam-se dois fatores que interferem significativamente na redução do odor na indústria kraft. Primeiramente, os odores não são emitidos a partir de uma única fonte, mas são gerados em vários locais da unidade produtiva, sendo que uma modificação do processo pode, portanto, diminuir as emissões de uma parte destas fontes, como pode interferir indiretamente sobre as outras fontes, às vezes em sentido oposto. Em segundo lugar, os limites para o odor de sulfeto de hidrogênio e metil mercaptana são da ordem de ppb, o que torna uma tarefa difícil, porém não impossível, a manutenção das concentrações do ar ambiente, nas redondezas de indústrias kraft, abaixo destes valores, durante todo o tempo (SARKANEN et al., 1970) .

OSSES (1991) afirmou que esses compostos odorosos, quando puros, são altamente tóxicos e podem chegar a causar a morte, se inalados diretamente. A quantidade emitida na indústria kraft é baixa o suficiente para que, na concentração final a que se diluem, sejam inócuos à saúde; mas, ainda assim, são desagradáveis ao olfato humano e podem causar desconforto.

medindo as emissões dos compostos reduzidos de enxofre em uma caldeira de recuperação em operação industrial, queimando licores negros concentrados e originários desses processos de produção de celulose.

Conforme OSSES (1991), os compostos reduzidos de enxofre são severos poluentes atmosféricos, mesmo a níveis de partes por bilhão (ppb). Para se reduzir o impacto ambiental, as emissões devem ser diluídas a concentrações abaixo de 5 ppb. Longas exposições a estes compostos podem causar danos à saúde como dificuldades crônicas de respiração, irritação nos olhos, dores de cabeça, anemia, etc. Os compostos de enxofre puros são altamente tóxicos e podem levar à morte, se inalados diretamente. Entretanto, a quantidade que se forma e é emitida pelo processo kraft é baixa, e na concentração final em que se encontram diluídos, são inócuos à saúde humana, porém desagradáveis ao olfato.

Segundo FOELKEL (1977), a quantidade e o tipo de lignina interferem na geração de compostos reduzidos de enxofre. Isso porque, na fragmentação da lignina, existem reações de adição de enxofre aos fragmentos da lignina, produzindo compostos organossulfurados. Alguns são de baixo peso molecular e voláteis. Outros são de alto peso molecular e permanecem no licor negro, porém, na evaporação ou na queima desse licor, podem gerar compostos voláteis, que se perdem com os gases residuais. Dessa forma, há inúmeras possibilidades para a geração de gases odorosos em fábricas de celulose. Elas precisam ser bem conhecidas, monitoradas e aperfeiçoadas para prevenir esse tipo de poluição, independentemente da matéria-prima e do processo utilizado para a produção de celulose.

Segundo HESKETH & CROSS (1989), o desenvolvimento de caldeiras de recuperação, sistemas de oxidação, lavadores, incineradores de

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS

DMDS, $(CH_3)_2S_2$	Dimetil dissulfeto
DMS, $(CH_3)_2S$	Dimetil sulfeto
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_3BO_3	Ácido bórico
$Hg(NO_3)_2$	Nitrato de mercúrio II
mL	mililitro
MM, CH_3SH	Metil mercaptana
Na_2S	Sulfeto de sódio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
OSHA	Occupational Safety and Health Administration - USA
ppb	partes por bilhão e/ou mg/m^3
SO_2	Dióxido de enxofre
TRS	"Total reduced sulphur"- compostos reduzidos de enxofre
$ZnCl_2$	Cloreto de zinco
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
OLP	Oxidação do licor preto
PI	Manômetro
TI	Termômetro
K 25%	Processo kraft com 25% lignina
K 20%	Processo kraft com 20% lignina
PHK 25%	Processo pré-hidrólise kraft com 25% lignina
PHK 20%	Processo pré-hidrólise kraft com 20% lignina

TABELA 17 – Quantificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos (mL de compostos por tipo; resultados médios por tratamento) 82

TABELA 18 - Concentrações de TRS na caldeira de recuperação, processo kraft (ppm). 84

TABELA 19 – Concentrações de TRS na caldeira de recuperação, processo pré-hidrólise kraft (ppm) 85

the lignin contains methoxyl groups, which are important precursors of the reduced sulphur compounds. Considering the gases formed in the two types of cooking processes, no significant differences could be detected in terms of generated amounts of reduced sulphur compounds. In the cooking relief gases, the main detected compounds were dimethyl sulphide and methyl mercaptan. The filtration kit plus the coulometric titration were also used to evaluate the stack flue gases of an industrial recovery boiler. When the boiler was burning black liquor in a hardwood kraft pulp run, the main reduced sulphur compounds were methyl mercaptan and H_2S. When burning in a hardwood pre-hydrolysis kraft run, the main compounds were H_2S and dimethyl sulphide. Dimethyl disulphide was not detected, both in the laboratory cooking gases and in the exhaust gases of the industrial recovery boiler.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
POST GRADUATE IN FORESTRY ENGINEERING
Author: Afonso Moraes de Moura
Adviser: Celso Edmundo Bochetti Foelkel
Title: Characterization of the reduced sulphur compounds generated in kraft and pre-hydrolysis kraft pulping.
Master Dissertation in Forestry Engineering
Santa Maria, Jun 15th, 1999.

de compostos reduzidos de enxofre, já que continham menos grupos metoxílicos, precursores do TRS. Não foram notadas diferenças significativas nas quantidades totais geradas entre os processos. Nos dois tipos de cozimentos, as principais formas de compostos gerados foram o dimetil sulfeto e a metil mercaptana. O conjunto de filtração também foi testado nos gases emitidos em uma caldeira de recuperação industrial. Verificou-se que, no processamento de celulose kraft pela unidade industrial, os compostos predominantes eram metil mercaptana e sulfeto de hidrogênio, enquanto que no processo pré-hidrólise kraft, os gases principais eram sulfeto de hidrogênio e dimetil sulfeto. Não se observou a presença de dimetil dissulfeto, tanto nos gases gerados nos cozimentos, como nos gases de exaustão da caldeira de recuperação industrial.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL
Autor: Afonso Moraes de Moura
Orientador: Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Título: Caracterização de compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft

Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal

Santa Maria, 15 de junho de 1999.

3.5.2. Preparação das membranas 58

3.5.3. Preparo das soluções químicas 59

3.5.4. Definição da capacidade de cada filtro 60

3.6. Análises dos compostos reduzidos de enxofre 61

3.7. Tratamento matemático dos dados 63

3.8. Cálculos dos volumes gerados de compostos reduzidos de enxofre 65

3.9. Testes em caldeira de recuperação industrial 66

3.10. Análise estatística dos dados 66

RESULTADOS E DISCUSSÃO 67

4.1. Viabilidade do conjunto de filtração de compostos reduzidos de enxofre 67

4.2. Compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos das madeiras 69

4.3. Sulfeto de hidrogênio gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft 72

4.4. Metil mercaptana gerada na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft 75

4.5. Dimetil sulfeto gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft 78

4.6. Dimetil dissulfeto gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft 81

4.7. Resultados médios consolidados quanto à quantificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos 82

4.8. Resultados em caldeira de recuperação industrial 83

CONCLUSÕES 88

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 90

BIBLIOGRAFIA 91

SUMÁRIO

ABSTRACT ..... **XI**

LISTA DE TABELAS ..... **XIII**

LISTA DE FIGURAS ..... **XV**

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS ..... **XVI**

LISTA DE ANEXOS ..... **XVII**

INTRODUÇÃO **1**

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **5**

2.1. A indústria de celulose kraft e as emissões gasosas atmosféricas 5

2.2. Os compostos reduzidos de enxofre 7

2.2.1. Sulfeto de hidrogênio 9

2.2.2. Metil mercaptana 9

2.2.3. Dimetil sulfeto 10

2.2.4. Dimetil dissulfeto 10

2.3. A formação dos compostos orgânicos de enxofre na indústria kraft 11

2.4. A química do licor preto 16

2.5. Efeito das variáveis operacionais nas emissões gasosas durante o cozimento .. 19

2.5.1. Álcali efetivo e sulfidez 20

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi para mim uma grande conquista, repleta de desafios e aprendizado. Isto não seria possível sem a colaboração daqueles que, de uma forma ou de outra, compartilharam comigo o seu tempo e conhecimento. Agradeço a todos e desejo que Deus os ilumine durante toda as suas vidas. Devo, no entanto, destacar as seguintes pessoas e entidades:

A meus pais José e Geni, pela minha vida e incentivo até aqui.

Ao Professor Celso E. B. Foelkel, meu orientador, de maneira especial, por toda a atenção e estímulo dispensados, sempre otimista. Um exemplo que deve ser seguido.

À professora Sonia Frizzo, pela orientação, amizade e dedicação.

Aos meus colegas de trabalho, pela contribuição, suprindo as minhas ausências na empresa, quando necessário, em especial ao Angelo, Plínio, Sandro e Clóvis.

À RIOCELL S.A. pela disponibilização dos recursos necessários para a realização dos experimentos, bem como material bibliográfico.

Ao engenheiro. Humberto L. A. Batista, gerente industrial da RIOCELL S.A., pelo apoio recebido, tanto na idealização do trabalho, quanto pelo estímulo à sua conclusão.

Aos colegas Jefferson e Dorotéia, pela colaboração.

À Sindus Instrumentação, na pessoa do sr. Paulo G. Rech, pela dedicação e disponibilização do equipamento para análise.

Ao corpo docente do Curso de Pós- Graduação em Engenharia Florestal da UFSM, pelo apoio e estímulo.

À Universidade Federal de Santa Maria e à CAPES, por oportunizarem este estudo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE GERADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT E PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT

ELABORADA POR

AFONSO MORAES DE MOURA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA FLORESTAL

COMISSÃO EXAMINADORA:

Dr. Celso Edmundo Bochetti Foelkel – Orientador

M. Sc. Sonia Maria Bitencourt Frizzo

Dr. Francides Gomes da Silva Júnior – ESALQ/USP

M. Sc. Maria Cladis Mezzomo da Silva

Santa Maria, 15 de junho de 1999

2.3. A formação dos compostos orgânicos de enxofre na indústria kraft

Os compostos reduzidos de enxofre podem estar, segundo MISHAL (1975), caracterizados em três grupos:

a) Gases da caldeira de recuperação;

b) Gases de fontes de pequeno volume e de alta concentração, como os gases da descarga e degasagem do digestor, evaporadores de múltiplo efeito, etc. Estes gases, normalmente são enviados para o forno de cal ou caldeira e incinerados;

c) Gases de fontes de grande volume e baixa concentração, como tanque de dissolução do material fundido da caldeira de recuperação ("smelt"), lavadores, depuradores, etc.

MISHAL (1975) afirmou que metil mercaptana (MeSH) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) se encontram no estado gasoso na temperatura ambiente. Já dimetil sulfeto (Me_2S) e dimetil dissulfeto (Me_2S_2) são líquidos voláteis a baixas temperaturas. Estes podem estar associados aos vapores de água e condensados dos gases de exaustão. Por outro lado, somente MeSH e H_2S podem se dissociar em soluções aquosas conforme equações a seguir. É por isso que a umidade dos gases de exaustão acentua o problema de odor, pois penetra nas narinas e se condensa nas mucosas, deixando junto os componentes de cheiro.

Podemos observar nas equações seguintes a formação de compostos odorosos na presença de álcali, conforme mostra MISHAL (1975), através do equilíbrio hidrolítico para íons sulfeto no licor kraft.

$$S^{--} + HOH \overset{k_1}{\Leftrightarrow} HS^{-} + OH^{-} \qquad \text{Eq. 8}$$

$$HS^{-} + HOH \overset{k_2}{\Leftrightarrow} H_2S + OH^{-} \qquad \text{Eq. 9}$$

onde:

$k_1 = 2{,}1 \times 10^{-7}$ e $k_2 < 10^{-14}$ são as constantes de dissociação em soluções aquosas, a 100 °C (SARKANEN et al., 1970).

Metil mercaptana é formada a partir das reações de grupos metoxila da lignina com íon hidrossulfeto, durante o processo de cozimento, conforme mostra MISHAL (1975) na equação 10.

$$\text{Lignina - O - Me} + SH^{-} \rightarrow \text{MeSH} + \text{Lignina } O^{-} \qquad \text{Eq. 10}$$

MeSH se dissocia em soluções aquosas e essa dissociação é completa com pH acima de 12, segundo a equação a seguir:

$$\text{MeSH} + OH^{-} \Leftrightarrow MeS^{-} + HOH \qquad \text{Eq. 11}$$

Sulfeto de hidrogênio é um gás fracamente ácido e se ioniza parcialmente em soluções aquosas. Esta ionização se processa em duas etapas, com a formação de íons hidrossulfeto, e com a elevação de pH, íons sulfeto (MISHAL, 1975).

aumento do pH

$$H_2S \Leftrightarrow HS^- + H^+ \Leftrightarrow S^{--} + 2H^+ \qquad \text{Eq. 16}$$

pH: 8 10 12

Segundo THOMAS (1964), no licor negro, que contém alta concentração de sulfeto de sódio, se o pH é reduzido, este é hidrolisado a hidrossulfeto de sódio, e com pH abaixo de 8, forma-se H_2S não ionizado em grande quantidade. Sulfeto de hidrogênio pode ser separado do licor negro nas degasagens dos evaporadores.

Conforme RAFFIN et al. (1982), na caldeira de recuperação kraft, na zona redutora, H_2S é formado a partir do enxofre reduzido, mas em condições normais de operação, este é oxidado a SO_2 na área de combustão. A oxidação do licor negro reduz consideravelmente a emissão de H_2S, pois parte considerável do enxofre estará convertido a sais inertes, tais como sulfato de sódio ou tiossulfato de sódio.

hidrólise do Me_2S_2. A metilmercaptana é convertida a dimetil dissulfeto na presença de oxigênio molecular, em meio básico, conforme a equação 13. Já, dimetil dissulfeto não sofre oxidação nas condições encontradas na oxidação do licor preto (<100 °C), mas sofre decomposição hidrolítica, na presença de OH^- e HS^-, tendo a MeSH como um dos produtos. As equações a seguir demonstram essas reações.

$$2CH_3SSCH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3SO_2^- + 3CH_3S^- \qquad \text{Eq. 17}$$

ou

$$3CH_3SSCH_3 + HS^- \longrightarrow 2CH_3SO_2^- + 4CH_3S^- \qquad \text{Eq. 18}$$

Segundo SALANI (1997), com estas reações, obtém-se a formação de ácido metanosulfínico (CH_3SO_2H) e ácido metanosulfônico (CH_3SO_3H), sendo que, nenhum desses ácidos transforma-se em compostos mal odorosos voláteis durante a oxidação do licor preto, portanto desejáveis para a redução de emissões odorosas. A utilização de oxigênio neste ciclo de oxidação - hidrólise é parcialmente eficiente, pois enquanto se destrói a MeSH, uma quantidade não desprezível pode ser regenerada pela decomposição hidrolítica do dimetil dissulfeto

Entre 50 °C e 90 °C, na presença de Na_2S, a velocidade de conversão hidrolítica de dimetil dissulfeto a metil mercaptana é alta. Se houver apenas NaOH no meio, esta velocidade será baixa. Em processos convencionais de oxidação, onde a temperatura é inferior a 100°C, o Na_2S é rapidamente

2.5. Efeito das variáveis operacionais nas emissões gasosas durante o cozimento

De acordo com MISHAL (1975), o íon hidrossulfeto reage com o grupo metil da lignina, formando metil mercaptana e, na reação bi-molecular consecutiva, íon mercapteto reage com outro grupo metil-lignina para formar dimetil sulfeto. Então, ao aumentar a concentração de dimetil sulfeto, decai a quantidade de metil mercaptana no licor. Portanto, deve ser obtida uma condição na qual mercaptana seja formada e decaia a uma taxa definida e sua concentração se mantenha constante. Em outras palavras, a formação de Me_2S no início do cozimento deve ser zero e aumenta gradualmente, até atingir um determinado valor onde, sob condições isotérmicas controladas, o rendimento molar de MeSH e Me_2S aumenta linearmente com o tempo. ANDERSSON & BREGSTRÖM (1969) afirmam que a oxidação de metil mercaptana também pode ter lugar no digestor, quando não houver a completa extração do ar do interior dos cavacos, para formar dimetil dissulfeto. Segundo MISHAL (1975), outra reação no digestor deve ser a desintegração de MeSH em Me_2S e H_2S, conforme a equação 19.

$$2MeSH \longrightarrow Me_2S + H_2S \qquad \text{Eq. 19}$$

Esta reação parece ser lenta porém com valores significantes.

Geralmente, conclui-se que a recirculação mínima de licor negro, o rápido aquecimento, a redução do tempo de cozimento, a baixa sulfidez do

2.5.2. Efeito da temperatura de cozimento

A temperatura de cozimento, segundo MISHAL (1975), exerce influência decisiva na razão entre a energia de ativação das reações de formação de compostos orgânicos sulfurosos e a deslignificação da madeira, mantidos constantes os demais parâmetros do processo, como pode ser visto na Tabela 1.

TABELA 1 - Constantes de ativação de compostos orgânicos sulfurados em função da temperatura

Temperatura °C	K1 (litro/mol/h)	K2 (litro/mol/h)
150	0.0070	0.30
160	0.0132	0.50
170	0.0250	0.73
180	0.0410	1.03

Fonte: MISHAL, 1975.

Energia de ativação:

E (formação de Me_2S) = 19 kcal/mol

E (formação de MeSH) = 22.5 kcal/mol

E (deslignificação) = 32.0 kcal/mol

2.5.4. Espécies de madeira

Segundo MISHAL (1975), as espécies de madeiras de folhosas podem formar mais compostos reduzidos de enxofre do que as coníferas nos processos kraft e pré-hidrólise kraft. Isto porque as ligninas de coníferas e folhosas apresentam estruturas moleculares diferentes. A base estrutural da lignina é o grupamento fenilpropano. Entretanto, ligados ao anel benzênico, há um número variável de grupos metoxilas e hidroxilas.

Segundo FOELKEL (1977) e FRIZZO (1997), os três tipos fundamentais de estruturas das ligninas são: guaiacilpropano, siringilpropano e p-hidróxibenzil. A Figura 1 mostra estas estruturas. As folhosas apresentam preferencialmente estruturas guaiacilpropano e siringilpropano, já as coníferas possuem guaiacilpropano e p-hidróxibenzil. Observa-se então a maior quantidade de grupamentos metoxílicos para as madeiras de folhosas. Como esses são precursores para a formação de mercaptanas, as possibilidades de odor são maiores e os cuidados tecnológicos a serem tomados mais intensos.

como na evaporação e na caldeira de recuperação. Geralmente a oxidação é feita em torres de aspersão ou bandejas de borbulhamento, onde o objetivo é fazer um íntimo contato entre o licor negro e o fluxo de ar ou oxigênio molecular. A oxidação com oxigênio molecular é mais eficiente e menos problemática. Ao se oxidar com o ar, sobra o nitrogênio como gás inerte, que precisa ser descartado. Em geral, ocorrem contaminações desse gás residual com componentes do TRS.

2.5.7. Emissões gasosas dos lavadores e da depuração

Uma vez que água quente com pH neutro é adicionada no final dos lavadores de polpa, o pH da massa diminui para cerca de 10, então MeSH e H_2S entram em equilíbrio. Baixo pH também causa aumento na concentração de H_2S dissolvido (SARKANEN et al., 1970).

De acordo com MISHAL (1975), o ar que é succionado através dos lavadores também arrasta gases dissolvidos para a atmosfera. Outras variáveis são a temperatura, turbulência, etc. Geralmente as emissões odorosas são baixas e usualmente são canalizadas através da calota e da degasagem.

2.5.8. Emissões da caldeira de recuperação

Segundo ASSUMPÇÃO et al. (1988), a caldeira de recuperação tem a função de recuperar calor e produtos químicos. O combustível utilizado é o

de residência e turbulência, são essenciais. Por outro lado, a incompleta oxidação irá aumentar os compostos de enxofre residuais que escapam da caldeira. Na caldeira, algumas variáveis operacionais importantes são:

a) A concentração na qual o licor negro é queimado na fornalha.

b) A proporção entre o ar secundário e o licor preto durante a queima.

c) O excesso percentual de oxigênio no fluxo de gases da caldeira.

d) O tamanho das gotículas do licor preto pulverizado na fornalha.

e) A turbulência dentro da caldeira.

MISHAL (1975) afirmou que inúmeros autores têm estabelecido relações entre licor preto queimado e as emissões gasosas. Segundo THOMAS (1964), a emissão de H_2S cresce com o aumento da quantidade de licor queimado, sendo que o ponto de inflexão da curva vai depender da capacidade projetada do fluxo de ar forçado.

RAFFIN et al. (1982) afirmam que, para caldeiras de recuperação, um excesso de ar para a queima não é suficiente para se ter a garantia da oxidação dos gases residuais. As condições na caldeira exigem uma zona com baixa oxigenação para garantir a formação do sulfeto de sódio. Além do mais, ar secundário não é injetado para produzir a completa oxidação dos gases e sim para completar a queima das gotas de licor. Aumentando a injeção de ar forçado, o fluxo se elevará, carregando gotículas de licor preto. Estas partículas queimarão na parte superior da caldeira, causando um aquecimento excessivo, que poderá originar o colapso dos tubos do superaquecedor. Em oposição a isto, o baixo fluxo de gás e a deficiência de

maiores com a presença de licor oxidado. A absorção de SO_2 e CO_2 ocorre da seguinte forma:

$$\underset{\text{pH elevado}}{OH^- + CO_2} \quad \Leftrightarrow \quad H^+ + CO_3^{--} \qquad \text{Eq. 20}$$

$$\underset{\text{pH elevado}}{OH^- + SO_2} \quad \Leftrightarrow \quad H^+ + SO_3^{--} \qquad \text{Eq. 21}$$

Íons hidrossulfeto e mercapteto, segundo MISHAL (1975), são substituídos por íons carbonato e sulfato nos evaporadores de contato direto. Os íons hidrogênio formados pela absorção destes gases entrarão em reação competitiva entre hidrossulfeto, mercapteto e íons hidroxila no licor, conforme mostram as seguintes equações .

$$H^+ + HS^- \quad \Leftrightarrow \quad H_2S \qquad \text{Eq. 22}$$

$$H^+ + MeS^- \quad \Leftrightarrow \quad MeSH \qquad \text{Eq. 23}$$

$$H^+ + OH^- \quad \Leftrightarrow \quad H_2O \qquad \text{Eq. 24}$$

Com pH baixo, a formação de sulfeto de hidrogênio e metil mercaptana é maior e ocorre a perda destes gases para a atmosfera, causando odor (MISHAL, 1975).

2.6. Efeitos das emissões de compostos reduzidos de enxofre

Os compostos reduzidos de enxofre têm sido amplamente estudados por vários autores, como WIMBERRY (1985), MISHAL (1975) e AUSTIN (1971), principalmente pela importância dada aos efeitos que estes causam sobre o meio ambiente, sobre o homem e sobre a sociedade.

De acordo com WIMBERRY (1985), os efeitos das emissões de compostos reduzidos de enxofre sobre o homem variam, dependendo das concentrações e das características de cada indivíduo. Enquanto que as reações a estes odores são muito subjetivas, em elevadas concentrações estes compostos são bastante tóxicos para o homem. Por exemplo, sulfeto de hidrogênio atua sobre as células e enzimas, causando danos irreversíveis no tecido nervoso. Este entra no organismo através das vias respiratórias e é transportado, pela corrente sangüínea, para vários órgãos do corpo. Quando o sulfeto de hidrogênio está presente no sangue, atua como bloqueador da transferência de oxigênio, especialmente a altas concentrações. Alguns efeitos do sulfeto de hidrogênio sobre o homem e a concentração correspondente que este deve ocorrer no ar são mostrados na Tabela 2.

poluentes gasosos era a indústria de celulose, a qual tinha apenas a caldeira de recuperação controlada para emissões de TRS. Foi constatado que os níveis de H_2S eram geralmente menores que 0,01 ppm. Durante um episódio de poluição do ar, em novembro de 1961, um pico de 0,05 ppm foi medido por 2 horas. Estes valores são bem menores que o estabelecido pela OSHA para exposição máxima ocupacional.

HESKETH & CROSS (1989) afirmam que, em baixas concentrações, o ser humano responde de maneira variada ao sulfeto de hidrogênio, dependendo da idade e sexo, o tamanho da cidade onde vive e se o mesmo fuma. Alguns sintomas físicos comuns são fadiga, diarréia, visão turva, fortes dores nos olhos, insônia e vertigem. Reações emocionais aos compostos odorosos são responsáveis por produzir respostas físicas, tais como: dores de cabeça, sentimento de náusea, vômitos, falta de apetite, nutrição deficiente e intolerância à água. Além do mais pode provocar indisposição, distúrbios emocionais, depressão e irritação.

De acordo com WIMBERRY (1985) e NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1973), sob o ponto de vista sociológico, emissões mal odorosas podem diminuir o orgulho pessoal e da comunidade, interferindo nas relações humanas de várias maneiras como desencorajando investimentos de capital, baixo "status" sócio econômico e prejuízo à reputação da comunidade. As comunidades também são afetadas esteticamente. Alguns compostos, como sulfeto de hidrogênio, reagem com pinturas contendo sais de metais pesados, escurecendo ou descolorindo a

prejuízos em pequeno número das mesmas. Samambaias, maçãs, cerejas ,pêssegos e repolhos mostraram graves danos com concentração de 420 ppm de H_2S. Geralmente, sulfeto de hidrogênio danifica mais as plantas jovens do que àquelas de média idade ou mais velhas. Os sintomas exteriores típicos são murchação com descoloração (que inicia na ponta da folha). Ocorre primeiro a queimadura das partes jovens da planta.

As emissões de compostos reduzidos de enxofre também tem repercussões econômicas. Os compostos odorosos podem reprimir o crescimento e o desenvolvimento da comunidade afetada por este problema, pois indústrias e trabalhadores tendem a se localizar em áreas que são agradáveis para viver, trabalhar e divertir-se. Portanto, uma tendência natural é evitar cidades com problemas de odor. Turistas também evitam estes lugares. Comunidades com este tipo de problema normalmente experimentam um declínio no valor das propriedades, taxas públicas, impostos e vendas. Isto pode ser um desastre para a comunidade (WIMBERRY,1985).

2.7. Medições de compostos reduzidos de enxofre

Segundo ADAMS (1969), o problema do odor na indústria kraft é objeto de inúmeros estudos, que atentam principalmente para o difícil aspecto das análises dos compostos odorosos. Os estudos analíticos, tanto qualitativa como quantitativamente, têm revelado sérios erros para alguns dos métodos mais conhecidos.

Segundo ADAMS (1969), esses filtros devem ser preparados, encharcando-os em soluções químicas, as quais têm o papel de efetuar a absorção seletiva dos compostos odorosos. De acordo com ADAMS et al. (1968), a combinação dos produtos que atinge a maior eficiência na absorção dos compostos de enxofre é o bicarbonato de sódio, cloreto de zinco com ácido bórico, membrana de prata, nitrato de mercúrio com ácido tartárico, nitrato de prata com ácido bórico e ácido tartárico. Na Tabela 5 são mostrados os reagentes que apresentam o melhor desempenho na seleção dos poluentes e o percentual retido de cada um destes.

TABELA 5 – Melhores filtros seletivos – percentual de retenção

Reagente	SO_2	H_2S	MM	DMS	DMDS
$NaHCO_3$	100	10	4	5	3
$ZnCl_2 + H_3BO_3$	0	100	0	5	5
Membrana de prata	0	100	100	0	0
$Hg(NO_3)_2$ + ácido tartárico	0	100	100	85	10
$AgNO_3 + H_3BO_3$ + ácido tartárico	0	100	100	100	100

Fonte: ADAMS (1969)

Os filtros devem ser dispostos em ordem, exatamente conforme mostrado na Tabela 5, para se obter resultados que possam ser matematicamente trabalhados. A concentração mínima detectável para SO_2 é de 20 ppb, para H_2S é 5 ppb, MM é 10 ppb, DMS é 15 ppb e para DMDS é 3 ppb, nas amostras do gás (ADAMS, 1969).

o uso de sistema de diluição do gás. Os sistemas foram mais tarde desenvolvidos para conviver diretamente com os problemas de extração, amostragem e análise dos gases poluentes na concentração da fonte. A extração de uma amostra de gás de uma chaminé ou duto apresenta muitos problemas, o principal deles é a coleta isocinética, que consiste em retirar a amostra na mesma velocidade com que a fumaça é expelida. Para obter resultados precisos, a amostra deve ser representativa, isenta de material particulado, vapor de água condensado, e em alguns casos, livre de gases específicos que interferem no método analítico.

Analisadores locais, por outro lado, não requerem a remoção de particulados ou vapor de água. A análise é efetuada no gás como ele ocorre na chaminé ou duto, geralmente por alguma técnica de espectroscopia. Estes analisadores são instalados através da chaminé ("cross-stack") ou empregam um padrão no interior do fluxo de gás ("in-stack"). Estes dois tipos de analisadores locais não extraem ou modificam o fluxo de gás. Estes analisadores, no entanto, têm limitações na sua aplicação. Se uma chaminé ou duto possui entrada de água na forma de gotículas, problemas de reflexão da luz e absorção dos gases poluentes no líquido podem causar a obtenção de valores diferentes daqueles obtidos pelo método de referência da Environmental Protection Agency. Quando a incidência de particulados é muito grande, podem também causar problemas de depósitos (WIMBERRY,1985).

A escolha do tipo de sistema (entre extrativo ou local) a ser usado vai depender das características da instalação industrial e do tipo de tecnologia

adotada. A decisão por um instrumento específico dependerá de considerações práticas como custo, fatores puramente analíticos, como o princípio científico que dará o resultado mais preciso para determinado poluente (HOLLOWEL et al., 1973). Conforme WIMBERRY (1985), devido a limitações e técnicas de monitoramento, somente sistemas extrativos de monitoramento de emissões têm sido aplicados na indústria de celulose kraft para medir TRS.

Segundo SOUZA & PRAHACS (1980) e WIMBERRY (1985), o procedimento usado pelos sistemas extrativos de amostragem consiste em obter uma amostra representativa da fonte e enviar para o sistema de detecção para análise, sem comprometer sua integridade. Se contaminantes ou outros compostos que interferem na detecção do gás poluente estão presentes no gás amostrado, estes devem ser primeiramente removidos. Isto pode envolver filtração ou lavagem do gás amostrado antes de introduzir no compartimento de análise. O gás amostrado é então condicionado, refinado e analisado. Consequentemente, a extração de amostra de gás de uma fonte estacionária envolve quatro subsistemas que são a extração, o condicionamento, a detecção e o registro dos dados.

As técnicas analíticas usadas em monitores de fontes contínuas de emissões gasosas envolvem uma gama de métodos químicos e físicos. Os métodos químicos variam desde titulação coulométrica até a medição da luz produzida numa reação luminescente (SCHWEITZER & HELLER, 1972). Um sumário dos princípios físico-químicos usados nos sistemas de

2.9. Sistemas de medição de compostos reduzidos de enxofre

Segundo FRANCZAK & PAPROCKI (1980), um sistema de monitoramento de gases deve ser capaz de diferenciar o poluente em questão dos demais compostos da amostra. Os métodos e técnicas para esta determinação têm sido aperfeiçoados desde o procedimento da percepção pelo olfato até as modernas técnicas instrumentais. WIMBERRY (1985) afirma que a "Environmental Protection Agency" (EPA/USA) não especifica qual o tipo de monitor de gases poluentes. Contudo, para um sistema de monitoramento de gases ser aprovado, é necessário que este opere dentro das especificações da EPA, após instalado na fonte de emissão. Qualquer método de monitoramento químico ou físico pode ser usado desde que faça o monitoramento das emissões de forma exata (relativo ao método de referência para concentração de gases poluentes, como definido pelo Code of Federal Regulations – U.S.A.. – CFR 40, parte 60, anexo A).

Existem muitos instrumentos à disposição para o monitoramento de emissões de fontes estacionárias. Sistemas de monitoramento de gases podem ser sistemas extrativos, sistema local ou sistema de monitoramento remoto (AUSTIN, 1971).

Conforme afirma WIMBERRY (1985), monitores extrativos de gases formam o primeiro tipo de instrumentos a serem utilizados em sistemas de monitoramento contínuo de gases. Os primeiros sistemas extrativos usavam analisadores do ar com modificações ou com adaptações da amostra, como

Segundo OSSES (1991), as emissões e distribuição dos compostos reduzidos de enxofre, dentro do processo produtivo, é uma questão típica de cada planta e dos sistemas de tratamento incorporados. A tabela 4 apresenta valores característicos em unidades da indústria kraft e, estes servem apenas como modo referencial.

TABELA 4 – Emissões gasosas na indústria kraft

FONTE GERADORA	**Gases reduzidos de enxofre (ppm)**			
	H_2S	CH_3SH	$(CH_3)_2S$	$(CH_3)_2S_2$
Digestor contínuo	10-300	500-10000	1500-7500	500-3000
C. recuperação	0-1500	0-200	0-100	2-95
Forno de cal	0-250	0-100	0-50	0-20
Tanque de "smelt"	0-75	0-2	0-4	0-3

Fonte: OSSES (1991).

2.8. Coleta de gases com o uso de filtros impregnados

Segundo ADAMS (1969), para se fazer a separação dos compostos de enxofre, que possibilitem posterior análise dos gases, deve-se desenvolver filtros impregnados com produtos químicos, que selecionem os compostos reduzidos de enxofre. Segundo LODGE et al. (1963), esses filtros são mais fáceis de serem adaptados a sistemas de monitoramento de campo do que sistemas de separação úmida.

superfície. Por outro lado, cobre ou prata perdem o brilho rapidamente na presença de H_2S.

De acordo com WINBERRY (1985), emissões de H_2S podem ser prejudiciais à vegetação. A Tabela 3 indica o tempo onde vários tipos de vegetação sofrem até 50% de danos, quando expostas a 1100 ppm de H_2S.

TABELA 3 - Tempo onde 50% da superfície das plantas é danificada, quando expostas a 1100 ppm de H_2S

Superfície da planta	Planta	Tempo (min)
Folhas	Tomate	30
	Trigo	60
	Tabaco	100
Caule	Tomate	45
	Trigo	120
	Tabaco	480

Fonte: WIMBERRY (1985)

Embora os danos à vegetação ocorram a altas concentrações, esta é uma evidência para se buscar baixos níveis de emissão. Experimentos revelaram que danos pequenos ou nulos ocorreram a 29 espécies de vegetais quando foram borrifadas com menos de 40 ppm de H_2S por 5 horas. Após 5 horas nessas condições, das 29 espécies analisadas, houve

TABELA 2 – Efeitos do sulfeto de hidrogênio sobre o homem

Sulfeto de Hidrogênio – ppm	Efeitos
$7.2x10^{-4}$ –$3.2x10^{-2}$	Limiar do odor. Não causa danos à saúde
0.40	Odor perceptível facilmente
10.0	Causa irritação dos olhos
20.0	Exposição máxima tolerável no trabalho é de 8 horas (Limite de Tolerância ACGIH)
110	Fadiga do olfato em 2-15 minutos; irritação dos olhos e vias respiratórias em 1 hora; morte em 8 a 48 horas
200-350	Sem sérios danos em 1 hora mas irritação intensa; forte irritação dos olhos em 6 a 8 minutos
650	Fatal em 30 minutos
840-990	Perda da sensação do odor, perda da consciência rapidamente, parada respiratória e morte
1100+	Inconsciência imediata e morte rápida

Fonte: WIMBERRY (1985)

Enquanto o "Occupational Safety and Health Administration" (EUA) estabelece uma concentração máxima permissível para o sulfeto de hidrogênio de 20 ppm a 110 ppm, as concentrações encontradas para metil mercaptana são geralmente menores (WIMBERRY,1985).

Segundo WINBERRY (1985), concentrações altas como 20 ppm não são comuns nas proximidades de indústrias de celulose kraft. Foram feitas medições da concentração de H_2S no ar durante um período de seis meses entre 1961 e 1962 em Lewiston, Idaho, área onde o maior contribuinte de

2.5.10. Evaporadores de múltiplo efeito

SARKANEN et al. (1970) afirmaram que as emissões nos evaporadores de múltiplos efeitos são gases sulfurosos não condensáveis que são vaporizados a partir do licor negro, durante sua concentração. Nos evaporadores de múltiplos efeitos, o sulfeto de sódio reage com a lignina dissolvida, produzindo quantidades adicionais dos gases reduzidos de enxofre. A formação de vapores odorosos cresce com a presença de espuma junto aos tubos do evaporador, pois essa aumenta a superfície de troca. Um condensador de gases é utilizado para separar os gases não condensados. Em geral, esses gases são incinerados.

2.5.11. Emissões no forno de cal

Segundo FOELKEL et al. (1983), o forno de cal tem sido considerado como uma fonte importante de gases sulfurosos. As origens dos compostos de enxofre podem ser: o combustível usado para a queima no forno de cal; gases não condensáveis dos digestores, tanques de dissolução e evaporadores de múltiplo efeito, em geral queimados no forno; ou o licor fraco usado nos lavadores de gases do forno. O sulfeto de hidrogênio pode ser formado da reação do dióxido de carbono do gás da chaminé com sulfeto de sódio remanescente na lama molhada, após lavagem incompleta. O sulfeto de sódio que entra no sistema como uma impureza na lama de cal e a água do processo, que carrega enxofre, podem ser fontes de emissão de compostos reduzidos de enxofre.

oxigênio na zona de oxidação causam mais emissão de gases da caldeira de recuperação.

Segundo NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT (1969), deve ser garantido um certo percentual de oxigênio no fluxo de gases para se manter no mínimo as emissões gasosas. Juntamente com o excesso de oxigênio no fluxo de gases, uma eficiente mistura de oxigênio com o material combustível, alta temperatura para a reação química e tempo de reação suficiente, devem também ser providos para atingir o mínimo de emissões sulfurosas. O mínimo de emissões de TRS na caldeira de recuperação ocorrem quando o excesso de oxigênio é da ordem de 2,5 a 4 por cento em volume. A taxa de fluxo de ar secundário para a queima do licor negro é também importante.

2.5.9. Emissões nos evaporadores de contato direto

MURRAY & RAYNER (1965) afirmaram que estas emissões são causadas pela liberação dos gases dissolvidos pela acidificação e turbulência proporcionada pelos gases de exaustão da caldeira de recuperação. Esta separação ocorre quando existem diferenças de concentrações entre a atual concentração dos gases de exaustão e a concentração de equilíbrio a qual é compatível com a temperatura e pressão do licor. Como o licor não oxidado contém menos dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto, emissões destes gases nos evaporadores de contato direto são

licor preto forte, proveniente do processo de deslignificação da madeira e preparado para possibilitar o seu uso na queima. O licor preto pode ser oxidado com oxigênio para transformar os sulfetos presentes em tiossulfatos e, dessa forma, minimizar as emissões sulfídricas pela chaminé da unidade de recuperação de licor negro. O licor oxidado passa para um sistema de evaporadores, atingindo uma concentração final de 60-70% de sólidos totais. A etapa de evaporação, por contato direto, vale-se do calor sensível dos gases de combustão da própria caldeira de recuperação. O licor preto forte é pulverizado na fornalha, tornando-se um carvão viscoso antes de cair no fundo da mesma, onde cria uma camada de combustão, na qual o material fundido é queimado em atmosfera redutora, visando transformar sulfato de sódio (Na_2SO_4) em sulfeto de sódio (Na_2S). Os gases de combustão do licor negro deixam o topo da fornalha e passam pelo evaporador de contato direto (em condições específicas), para trocar calor e concentrar o licor negro. A seguir, esses gases passam através de precipitadores eletrostáticos, conduzidos por um ventilador induzido, onde o material particulado é retido, sendo os gases limpos descartados por uma chaminé.

A significância da caldeira de recuperação, no processo kraft, como fonte de odor depende das condições operacionais da própria caldeira. Ao se afastar muito das condições operacionais ideais, a caldeira se torna a maior fonte de emissões sulfurosas na fábrica (RAFFIN et al., 1982).

MISHAL (1975) afirma que para obter a completa oxidação do TRS e do monóxido de carbono, na zona de oxidação da fornalha, a SO_2, CO_2 e água, algumas condições, como temperatura, excesso de oxigênio, tempo

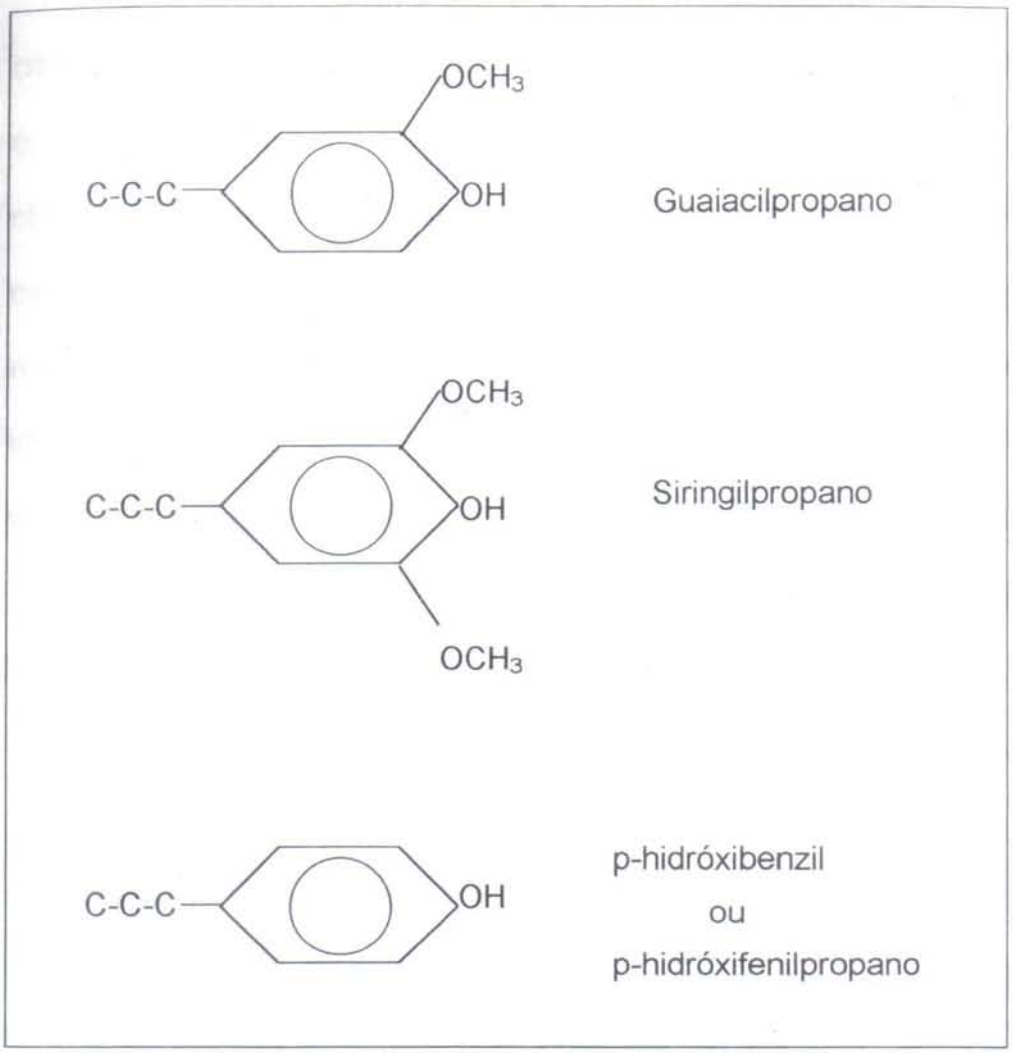


FIGURA 1– Grupamentos fenilpropano da lignina, (FOELKEL ,1977).

2.5.6. Oxidação do licor negro fraco

MISHAL (1975) afirma que a oxidação do licor negro fraco converte sulfeto a tiossulfato ou sulfato e compostos organo sulfurosos são oxidados a dimetil dissulfeto. Na oxidação, a principal variável operacional é a temperatura, sendo que acima de 70°C previne-se a formação de enxofre elementar. Outra variável que deve ser observada é o valor do fluxo de ar, que afeta a eficiência da oxidação. A oxidação do licor negro fraco reduz as perdas de compostos reduzidos de enxofre em subsequentes operações

Segundo MISHAL (1975), como a energia de ativação E é maior para a deslignificação, aumentando a temperatura da polpação, o odor tende a reduzir. ANDERSSON & BREGSTRÖM (1969) afirmam que durante o ciclo de cozimento, metil mercaptana é formada a 140 °C, enquanto que a formação de dimetil sulfeto se dá lentamente durante a primeira parte do período a 170 °C. Assim, quanto menor o tempo até atingir-se a temperatura de cozimento, menor será a formação de compostos reduzidos de enxofre.

2.5.3. Efeito do pH

Conforme SALANI (1997), a perda de H_2S do licor negro depende do pH e da concentração de sulfeto. Como conseqüência disso, a redução do pH em uma unidade aumenta em dez vezes a formação de vapores gasosos. ANDERSSON & BREGSTRÖM (1969) afirmam que a quantidade de vapores liberados pode ser minimizada pelo emprego de baixas temperaturas durante a condensação. Essa condensação parcial dos gases do alívio do digestor é feita para controlar o odor. No caso de madeiras de coníferas, para um tempo definido, a formação de MeSH é maior a baixo pH, enquanto que Me_2S neste pH é menor.

licor de cozimento e o alto residual alcalino ajudarão a produzir o mínimo de emissões odorosas no processo kraft (ANDERSSON & BREGSTRÖM, 1969).

As principais variáveis operacionais e seus efeitos nas emissões odorosas são apresentadas a seguir.

2.5.1. Álcali efetivo e sulfidez

Segundo ASSUMPÇÃO et al. (1988), o uso do sulfeto, no processo kraft, é importante, pois promove um considerável aumento na velocidade de polpação e da qualidade da pasta. Porém, um problema deste processo é o odor dos gases produzidos. Segundo ANDERSSON & BREGSTRÖM (1969), a alta sulfidez resulta numa concentração elevada de hidrossulfeto e a formação de MeSH é maior. Geralmente elevada sulfidez leva a maiores perdas de compostos reduzidos de enxofre. É por isto que muitas empresas buscam alternativas para trabalhar com baixa sulfidez, utilizando aditivos como a antraquinona.

Conforme MISHAL (1975), somente a metil mercaptana ionizada é efetiva na formação de metil sulfeto e, consequentemente um aumento na carga alcalina resultará na redução na quantidade de MeSH e Me_2S formados durante o cozimento. Um aumento na carga alcalina efetiva também reduz o odor na medida que isto aumenta a taxa de deslignificação sem afetar a quantidade de odor formado.

oxidado a tiossulfato de sódio. Ao mesmo tempo que se deseja a oxidação do Na_2S, o consumo deste reduz significativamente a velocidade de conversão de metil mercaptana e dimetil dissulfeto a produtos não voláteis. Isto provocará a acumulação de Me_2S_2 e sua lenta hidrólise pelos ânions OH^-, regenerando MeSH. A velocidade e extensão destes fenômenos dependerá do tempo de estocagem e da temperatura (SALANI, 1997).

Também, segundo SALANI (1997), a energia de ativação da hidrólise do Me_2S_2 com NaOH é alta e, assim, a velocidade da reação é bastante influenciada pelo aumento da temperatura. Ao elevar a temperatura a 125°C ou mais, a velocidade da hidrólise com NaOH aumentará sensivelmente. Isto provocará a regeneração da metil mercaptana num período menor. A realização deste ciclo várias vezes resultará numa concentração final de compostos odorosos menor que a inicial.

SALANI (1997) comenta que a mesma quantidade de lignina kraft, a temperaturas maiores, provoca um consumo mais rápido de MeSH e uma menor formação de Me_2S_2. A autora afirma também que, durante a oxidação do licor negro, a eliminação de cadeias laterais de estruturas fenólicas da lignina podem resultar na formação de novas estruturas quinonóides. É possível que esta formação aumente com a elevação da temperatura e estas estruturas sofram adição 1,4 de MeSH. Espera-se que, nas condições normais de oxidação do licor negro, quase toda a metil mercaptana seja consumida por adição 1,4 e muito pouca seja oxidada a dimetil dissulfeto, nas temperaturas entre 50 e 90°C.

2.4. A química do licor preto

Conforme SALANI (1997), o licor preto que deixa a área de cozimento tem cerca de 14 a 16% de sólidos, dos quais 1/3 (4,67 – 5,33%) são produtos da deslignificação da madeira, 1/2 (7 – 8%) são produtos da degradação de carboidratos, 1/10 (1,4 – 1,6%) sulfeto de sódio e hidróxido de sódio e menos de 1% são compostos orgânicos sulfurados. Os compostos mal odorosos, emitidos em vários pontos do processo, derivam-se principalmente do sulfeto de sódio, através de uma hidrólise que depende do pH da solução. O sulfeto de sódio será liberado do licor preto em condições onde haja pH abaixo de 10. Isto ocorre principalmente nos evaporadores de contato direto, onde o SO_2 e o CO_2 neutralizam o NaOH presente no licor, reduzindo o pH.

SARKANEN et al. (1970), afirmam que metil mercaptana e dimetil sulfeto, presentes no licor preto fraco, são formados no digestor e distribuídos por todo o processo. Como Me_2S é uma substância neutra e se volatiliza facilmente, é prontamente liberada na descarga do digestor. De acordo com SALANI (1997), o tempo de vida da MeSH é bastante pequeno à temperatura ambiente e é provavelmente menor nas temperaturas normais da oxidação do licor preto (>70°C). Nestas temperaturas, a velocidade de oxidação da metil mercaptana é regulada pela adição de O_2 à solução. Acredita-se que MeSH possa ser totalmente oxidada num período de 20 a 120 minutos no sistema de oxidação do licor, mas sabe-se que uma concentração residual permanece na solução. Isto é explicado através da

Dimetil sulfeto é formado através da reação do íon metil mercapteto com o grupo metoxila da lignina e este não se dissocia em metil mercaptana e sulfeto de hidrogênio (MISHAL, 1975) e pode ser visualizado na equação 12.

$$\text{Lignina - O - Me} + \text{MeS}^- \xrightarrow{k_2} \text{Me}_2\text{S} + \text{Lignina O}^- \qquad \text{Eq. 12}$$

A oxidação de MeSH produz dimetil dissulfeto, segundo a equação 13.

$$4\text{MeSH} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\,\text{Me}_2\text{S}_2 + 2\text{HOH} \qquad \text{Eq. 13}$$

Segundo THOMAS (1964), em atmosferas com excesso de ar de combustão, como no ar terciário da caldeira de recuperação, compostos reduzidos de enxofre são oxidados a dióxido de enxofre (SO_2). WIMBERRY (1985) afirma que este é mediamente ácido e facilmente absorvido pelo licor preto alcalino, especialmente em evaporadores de contato direto, reduzindo o pH deste licor, como mostram as seguintes equações:

$$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HOH} \qquad \text{Eq. 14}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{HOH} \longrightarrow 2\text{NaHSO}_3 \qquad \text{Eq. 15}$$

Com o aumento de pH:

$$H_2S \Leftrightarrow HS^- + H^+ \qquad \text{Eq. 4}$$

ou

$$H_2S \Leftrightarrow S^{--} + 2H^+ \qquad \text{Eq. 5}$$

$$MeSH \Leftrightarrow MeS^- + H^+ \qquad \text{Eq. 6}$$

Conforme MISHAL (1975), metil mercaptana (MeSH) é um ácido fraco como o sulfeto de hidrogênio (H_2S). A dissociação dos compostos exerce um importante efeito no equilíbrio líquido vapor, sendo que o aumento da quantidade de ânions reprime a reatividade, limitando a continuidade da reação. Metil sulfeto e dimetil dissulfeto não ionizados são geralmente menos reativos que metil mercaptana ou sulfeto de hidrogênio. Os ânions hidrossulfeto (HS^-) e mercapteto (MeS^-) são muito facilmente oxidados pelo ar. A reação é acelerada pela presença de fenóis da madeira. À temperatura ambiente, a oxidação do mercapteto na presença de ar resulta na formação de Me_2S_2.

$$2\ MeS^- \rightarrow Me_2S_2. \qquad \text{Eq. 7}$$

Metil sulfeto e dimetil dissulfeto geralmente não reagem com O_2 mas reagem facilmente com O_3.

monitoramento de emissões de TRS da indústria de celulose kraft é apresentado a seguir na Tabela 6.

TABELA 6 – Técnicas para monitoramento contínuo de emissões aéreas de TRS

Método	Tecnologia
Método de absorção do espectro	Absorção diferencial de raios ultravioleta
Método de luminescência	Fotometria de chama
	Espectroscopia fluorescente
Métodos eletro-analíticos	Transdutor eletroquímico
	Titulação coulométrica
Outros	Cromatografia gasosa
	Detector optoeletrônico chumbo acetato

Fonte: WIMBERRY (1985)

2.10. Detecção coulométrica

Detecção coulométrica de SO_2 é amplamente utilizada no monitoramento do ar (ADAMS et al., 1968). Segundo HOLLOWEL et al. (1973), a técnica utiliza a carga elétrica gerada pela oxidação ou redução de um gás poluente em uma célula eletrolítica, como uma correlação direta com a concentração deste gás.

Uma das configurações comuns deste tipo de detetor é apresentada na Figura 2.

módulo de titulação e (3) módulo de controle e registro. Segundo AUSTIN (1971), um fluxo de gás é extraído da fonte, condicionado e analisado coulometricamente através da reação de oxidação – redução. A medição é efetuada adicionando-se uma quantidade conhecida de reagente à amostra até que os componentes reativos sejam exauridos. Medindo a corrente necessária para manter constante a concentração do reagente, a concentração do poluente pode ser calculada. WIMBERRY (1985) mostra que a análise coulométrica usa diferença de potencial elétrico criada pela redução de brometo na célula de titulação para medir a concentração de SO_2 gás. A célula de titulação consiste de três eletrodos arranjados para formar dois pares funcionais, um par atua como eletrodo gerador de brometo e o outro par serve como eletrodo de controle. O ânodo é comum aos dois pares de eletrodos. A Figura 3 mostra o arranjo destes eletrodos.

A operação da célula consiste em manter uma concentração constante de brometo na solução eletrolítica. A medida que SO_2 é introduzido na célula, esta concentração é reduzida de acordo com a reação a seguir (AUSTIN, 1971).

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + 2Br^- \qquad \text{Eq. 25}$$

amostrado pode ser determinada, pela Lei de Faraday. Esta lei define que um equivalente grama de material é reduzida por um Faraday de eletricidade. Pela medição da corrente que atravessa a célula, a concentração na amostra pode ser determinada a partir da quantidade de eletricidade (Q, coulombs) e é dada pela integral da corrente (i, ampere) em função do intervalo de tempo (t, segundos), de acordo com a equação a seguir (WIMBERRY, 1985):

$$\int(\mathbf{i})\mathbf{dt} = \mathbf{Q} = \mathbf{zmF} \div \mathbf{M} \qquad \text{Eq. 26}$$

onde:

z = número de Faraday (equivalente) de eletricidade requerida por mole–grama;

m = massa, em gramas, das espécies consumidas ou produzidas durante a eletrólise.

F = constante de proporcionalidade (96,487 coulombs/mole);

M = peso molecular, em gramas.

Q = quantidade de energia elétrica.

O módulo de amostragem consiste de uma sonda extratora e de um condensador. A amostra é extraída pela sonda, através de uma bomba, localizada no módulo de amostragem, e transportada para o condensador,

propostas para a pré filtração dos compostos de enxofre a serem analisadas através da titulação coulométrica. Um sistema de líquidos para separação destes compostos pode incluir soluções que contenham bismuto ou chumbo iônicos para remover H_2S; íons dicromato, zinco, e borato para remover H_2S e SO_2, e íons de cádmio para extrair SO_2, H_2S e mercaptana. O sistema de filtração seca tem sido apresentado com muitas vantagens sobre o sistema de remoção líquida.

2.11. Sistemas de controle e abatimento de emissões aéreas

De acordo com o NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1973), são utilizados três princípios gerais de controle e abatimento das emissões gasosas na operação da indústria kraft: tratamento dos gases residuais e de exaustão, controle operacional e mudanças no processo. Combustão, absorção e oxidação da fase líquida são exemplos de tratamentos. RAFFIN et al. (1982) afirmam que o controle operacional envolve o ajuste das variáveis do processo a fim de minimizar as emissões. Segundo OLAUSSON (1991), mudanças do processo incluem alterações, eliminação ou adição de equipamentos de processo, uso de aditivos, mudanças tecnológicas nas operações, etc.

Segundo SIERRA (1987), um dos métodos para eliminação destes gases é a combustão que envolve a oxidação térmica dos compostos reduzidos de enxofre nos gases não condensáveis a dióxido de enxofre.

Conforme NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1973), a oxidação química da fase líquida é usada para converter compostos reduzidos de enxofre a substâncias menos odorosas, estáveis ou inertes. Os agentes oxidantes utilizados são cloro, ozônio, peróxidos, oxigênio atmosférico e oxigênio molecular. Cloração pode ser usada em vapores contendo gases sulfurosos como aqueles da degasagem do digestor e condensados expandidos ou das degasagens dos evaporadores de múltiplos efeitos. Uma parte do cloro requerido é usualmente disponível no efluente lavado do estágio de cloração da planta de branqueamento. O dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto são absorvidos e oxidados, porém esta técnica é efetivamente limitada. Além disso, conduzem à formação de organoclorados de baixo peso molecular e com potencial tóxico elevado. Já a oxidação do licor negro é acompanhada pelo uso de oxigênio ou eventualmente do oxigênio combinado. Esta operação oxida o sulfeto de sódio do licor a tiossulfato e com excesso de oxigênio, a sulfato. O propósito é prevenir a formação de sulfeto de hidrogênio a partir da acidificação do licor causada pelo dióxido de carbono e dióxido de enxofre dos gases da caldeira de recuperação, no caso dos evaporadores de contato direto.

O controle de processo, segundo NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1973), provê os meios de minimizar as emissões de compostos de enxofre e é aplicável na caldeira de recuperação e no forno de cal. O controle apropriado do suprimento de ar e

TABELA 7 – Parâmetros típicos de emissão de compostos TRS

País	Área	Unidade	TRS, H_2S
EE.UU	C. recuperação	ppm_v, a 8% O_2	5
	Forno de cal	ppm_v, a 10% O_2	10
	Digestor	ppm_v, a 10% O_2	10
Canadá	Em cada uma das áreas	ppm_v, a 8% O_2	20
Suécia	C. recuperação	mg/Ndm^3	10
	Forno de cal	mg/Ndm^3	50

Fonte: Fjellström apud OSSES (1991).

seguindo-se a norma TAPPI 258 om-94. Posteriormente determinou-se o teor de lignina das amostras, de acordo com a norma TAPPI 222 om-88.

Foi necessário preparar os gases gerados nos cozimentos para posterior análise. Uma vez concluído cada cozimento, os gases gerados foram transferidos para um segundo digestor, a fim de separar os condensados, que interferem na análise. Após igualadas as pressões entre os dois digestores, aguardou-se até a condensação estar completa, em temperatura inferior a 100 °C e, neste ponto, cessar a variação da pressão. A quantidade de água condensada foi de aproximadamente 5 mL, considerada insignificante para o cálculo do volume de gás formado. Somente após este período foi possível iniciar a extração de gases para análise.

Conforme a recomendação da SINDUS INSTRUMENTAÇÃO (1993), os gases foram resfriados, num quitazato imerso em gelo, a fim de garantir a secagem da amostra. Como a concentração dos gases dentro dos digestores era elevada, foi necessária a diluição para valores apropriados ao analisador e aos filtros. Isto foi possível através do uso de um diluidor de gases, onde um fluxo de amostra foi misturada ao ar até obter-se a concentração desejada. Para este trabalho, estipulou-se um valor em torno de 10 ppm, com base na longevidade dos filtros e, este valor, situar-se na escala intermediária do analisador. Na seqüência, os gases foram borbulhados em citrato de sódio a fim de absorver o SO_2 formado no cozimento. A seguir, a amostra passou pelo conjunto de filtros para se fazer a seleção dos compostos reduzidos de enxofre que foram analisados.

simular condições industriais, usualmente aplicada no Centro Tecnológico da RIOCELL S.A. Os cozimentos kraft foram realizados com 1,5 kg de madeira absolutamente seca; 19,0% de álcali ativo, como NaOH; 10% de sulfidez; uma relação de licor madeira de 4:1; 0,05% de antraquinona, base madeira, e temperatura máxima de 170 °C. O digestor foi abastecido com a madeira, juntamente com os reagentes químicos, e fechado para o início do processo. O aquecimento até temperatura máxima (170 °C) durou 90 minutos e a manutenção a esta temperatura durou 60 minutos.

A pré-hidrólise foi realizada utilizando-se apenas água para tratar a madeira. O tempo de aquecimento até 170 °C foi de 75 minutos. Ao alcançar essa temperatura máxima, manteve-se a hidrólise ácida por 60 minutos. Igualmente, para a pré-hidrólise, foram pesados 1,5 kg de madeira equivalente a madeira absolutamente seca. A relação água/madeira foi de 3:1. Ao término da pré-hidrólise, o digestor foi degasado e despressurizado para poder receber a adição dos reagentes químicos do cozimento kraft. Entretanto, todos os gases foram resfriados em serpentina e o condensado recolhido foi retornado ao digestor para o cozimento. Não se descartava o líquido aquoso da pré-hidrólise, rico em hemiceluloses, extrativos e alguma lignina. O cozimento kraft foi realizado sobre o material pré-hidrolisado (cavacos de madeira e água rica em material dissolvido). O álcali ativo usado precisou ser elevado, 27% como NaOH, em função da elevada acidez. As demais variáveis do cozimento foram: sulfidez 10%; relação licor/madeira 4:1; 0,05% de antraquinona base madeira seca original;

nitrato de mercúrio ou nitrato de prata para reter H_2S ou CH_3SH, devido à formação de ácido nítrico, aplicou-se uma segunda membrana, esta impregnada com bicarbonato de sódio. Há também a interação entre a membrana impregnada com ácido bórico e cloreto de zinco com o SO_2 , que foi eliminada com o uso de uma segunda membrana com bicarbonato de sódio. Esta configuração pode ser melhor observada na figura do Anexo 1.

Para a substituição de um filtro por outro, utilizou-se um conjunto de válvulas capaz de permitir a passagem da amostra através do filtro ou de isolar a mesma, desviando o fluxo diretamente para o analisador. As válvulas foram confeccionadas em vidro e a tubulação utilizada foi de teflon. Estes cuidados foram necessários para que não houvesse a absorção ou reação dos compostos reduzidos de enxofre por estes componentes do sistema de amostragem . Um esquema deste arranjo é visto na figura 4.

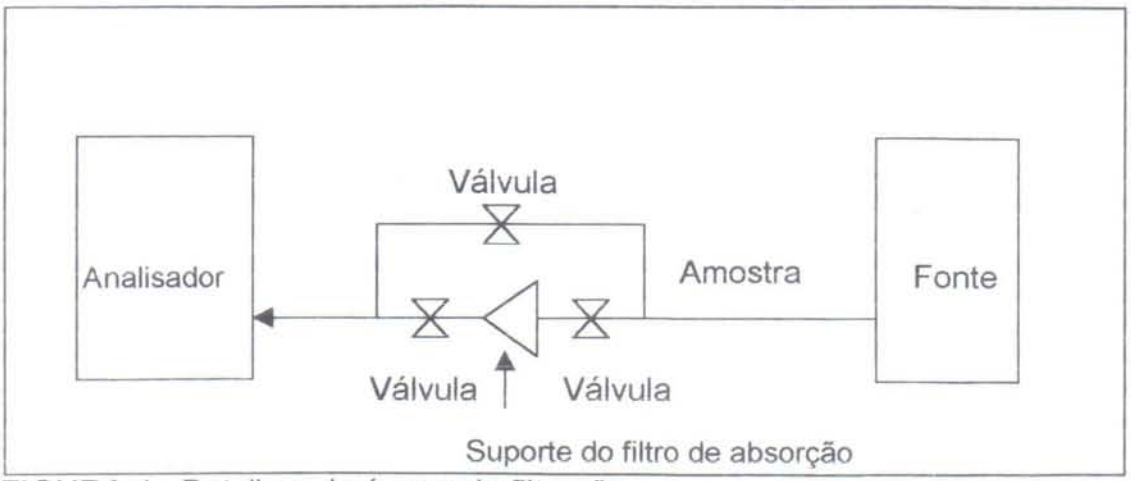


FIGURA 4 - Detalhes da árvore de filtração.

3.5.3. Preparo das soluções químicas

As soluções químicas, indicadas por ADAMS et al. (1968), foram as seguintes:

- Bicarbonato de sódio, pH 7,0 - 11,0.
- Mistura de cloreto de zinco e ácido bórico, pH 4,0 - 5,0.
- Mistura de nitrato de mercúrio e ácido tartárico, pH 1,0.
- Mistura de nitrato de prata, ácido bórico e ácido tartárico, pH 2,0.

A solução de bicarbonato de sódio teve sua concentração igual a 5%, por indicação do autor. As demais soluções foram preparadas a 5% de concentração, por tentativa, pois não havia recomendação na bibliografia, e testadas quanto ao tempo de retenção em função das concentrações de TRS encontradas. A membrana impregnada com nitrato de mercúrio e ácido tartárico saturou em menor tempo com os compostos reduzidos de enxofre. A mesma durou aproximadamente um minuto. Como este tempo se mostrou suficiente para a coleta de dados, foi aceita esta concentração, visto a complexidade existente para a dissolução do produto.

3.6. Análises dos compostos reduzidos de enxofre

O equipamento analítico utilizado para as análises dos compostos reduzidos de enxofre, marca SINDUS INSTRUMENTAÇÃO, é constituído de três partes:

- Forno de oxidação - realiza a oxidação do gás de amostra (TRS) convertendo-o em SO_2 . Sua temperatura é mantida em 800 °C. Este valor pode ser alterado em ± 100 °C (700 a 900 °C).
- Analisador de SO_2, escala de leitura de 0 a 20 ppm, modelo HS 600. O princípio de detecção deste analisador é a titulação coulométrica. Uma foto desse analisador é apresentada nos Anexos 11 e 12.
- Diluidor de gases para trazer os gases de enxofre reduzido total à faixa de leitura do analisador de SO_2. O gás de diluição é ar atmosférico filtrado.

Nos experimentos laboratoriais, primeiramente os gases foram analisados sem a filtração dos compostos reduzidos de enxofre (TRS total). Posteriormente, efetuou-se a separação seletiva dos compostos via sistema de filtração e definição da quantidade dos mesmos na amostra remanescente. Cada filtro absorveu percentuais variados e conhecidos dos diversos compostos, permitindo a passagem dos demais. Os gases que passaram pelos filtros foram oxidados a SO_2 no forno, à temperatura de 800 °C, e enviados ao analisador coulométrico de SO_2, onde procedeu-se à leitura de concentração dos gases resultantes. Os valores foram expressos

3.7. Tratamento matemático dos dados

Após obtidos os dados referentes às emissões de compostos reduzidos de enxofre, pela técnica de filtração seletiva e detecção coulométrica, foi necessário efetuar o tratamento matemático dos mesmos, devido ao fato de que cada filtro apresentou um percentual de retenção característico, como citado por ADAMS et al. (1968) e apresentado na Tabela 5. O tratamento dos dados se deu com a aplicação de equações, e a sua solução através do cálculo com matrizes, para que fossem determinados os valores, em ppm, dos compostos absorvidos pelos filtros. As equações 27, 28, 29, 30, 31 e 32, formadas com os percentuais de absorção de cada filtro, estão a seguir discriminadas:

A equação 27 serviu apenas para verificação dos resultados, uma vez que a soma dos valores calculados através das filtrações devia ser semelhante ao valor obtido sem o uso de filtros. O mesmo ocorreu com a equação 32, pois com o uso do conjunto de filtros n º 5 tivemos a retenção do total dos gases compostos de enxofre, não sendo importante para o experimento. Sendo assim, as equações aplicadas para a quantificação dos compostos reduzidos de enxofre foram apenas as de número 28 a 31. As equações 27 e 32 serviram para aferir a qualidade dos dados calculados.

3.8. Cálculos dos volumes gerados de compostos reduzidos de enxofre

A concentração do TRS total e as concentrações dos diferentes constituintes do enxofre reduzido total serviram como base para os cálculos dos volumes gerados por cada cozimento, dos seguintes gases: TRS total, sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto.

Os volumes dos gases gerados foram calculados conforme as leis gerais dos gases, através das medições de pressões, temperaturas, volumes e taxas de diluição nas amostragens das fontes (autoclaves). As memórias de cálculo para essas determinações estão apresentadas no Anexo 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Viabilidade do conjunto de filtração de compostos reduzidos de enxofre

Os resultados obtidos das análises dos compostos reduzidos de enxofre, com o uso de filtros impregnados com reagentes químicos, seguido da análise dos gases resultantes pela técnica coulometrica foram considerados muito bons, pois as respostas apresentadas confirmaram as expectativas. Esperava-se que a soma dos valores individuais dos compostos se aproximasse do valor obtido pela medição direta do total dos compostos. A Tabela 8 mostra os dados obtidos nesta comparação.

Para se verificar a eficácia, ou não, do sistema de filtração e a precisão dos valores encontrados, através do uso das diferentes equações, procedeu-se a um teste simples. Foram medidos os valores de TRS total (sem uso de filtro), originados nos cozimentos realizados, e foram calculados os valores de TRS total, pela soma dos compostos reduzidos de enxofre medidos individualmente (TRS total igual a H_2S + MM + DMS + DMDS). A comparação das médias encontradas pelas duas maneiras mostrou uma diferença não significativa, a 5% de probabilidades, pelo teste F (Anexo 5). Dessa forma, confirmou-se a confiabilidade do uso do conjunto dos filtros para compostos reduzidos de enxofre e sua facilidade para uso na rotina da indústria de celulose.

4.2. Compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos das madeiras

Nesta fase do experimento, foi avaliado o TRS de forma integral, sem a filtração da amostra e conseqüente separação dos compostos (TRS total).

A fim de se trabalhar sempre com os mesmo dados, em todos os experimentos, os valores utilizados foram aqueles obtidos pelo somatório dos constituintes, conforme apresentado na seção 4.1, pois não diferiram significativamente dos dados obtidos pelas análises das amostras. Os dados utilizados são mostrados na Tabela 9. Deve-se lembrar que esses dados em concentração, não são comparativos para avaliar diferenças entre tratamentos, já que as taxas de diluição variavam cozimento a cozimento, para trazer as leituras a valores próximos a 10 ppm.

TABELA 9 - Valores de TRS total (ppm)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	9,53	10,61	11,04	9,36
2	10,95	8,99	10,90	10,01
3	9,98	7,60	12,11	10,17
Média	10,15	9,06	11,35	9,85

para madeira de 25% de lignina, pelo processo kraft com madeira de 20% de lignina e pelo processo kraft com pré-hidrólise com a madeira de 20% de lignina, que mostrou os menores teores de TRS. A análise da variância e o teste para comparação de médias para os compostos reduzidos de enxofre estão apresentados no Anexo 6.

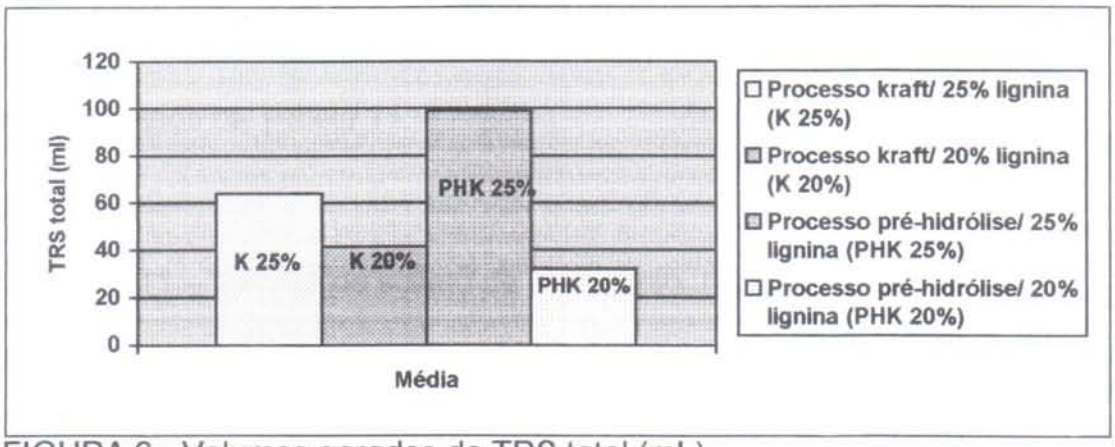


FIGURA 6 - Volumes gerados de TRS total (mL)

Neste experimento, a interação entre os tipos de cozimento e os tipos de madeira foi significativa, em nível de 5% de significância. Efetuou-se a comparação das médias dos processos de cozimento dentro de cada tipo de madeira, pelo teste de Tukey, a fim de encontrar os contrastes significativos entre as mesmas. Por esta análise, observa-se que as médias das emissões de compostos reduzidos de enxofre diferem entre si, em função do processo, quando utiliza-se madeira com teor de 25% de lignina. O processo pré-hidrólise foi o que apresentou a maior emissão. Quando foi utilizada madeira com teor de 20% de lignina, não foi possível dizer que houve diferença significativa devido à variação do tipo de processo. Tanto para celuloses

kraft como pré-hidrólise kraft, a madeira com menor teor de lignina gerou menor quantidade de TRS total no cozimento.

4.3. Sulfeto de hidrogênio gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft

Os valores, em ppm, para concentração de sulfeto de hidrogênio são apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – Valores de sulfeto de hidrogênio, (ppm)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	0,12	0,69	1,05	0,49
2	0,49	0,28	0,22	0,48
3	0,21	0,87	1,89	0,48
Média	0,27	0,61	1,05	0,48

Os valores, em volume, de sulfeto de hidrogênio gerados nos cozimentos kraft e pré-hidrólise kraft podem ser vistos na Tabela 12. Estes foram obtidos pelo tratamento dos dados, para o referido composto, através dos cálculos de transformação dos valores, em ppm, para seus respectivos volumes gerados. O memorial de cálculo utilizado para a obtenção da

As quantidades geradas de compostos reduzidos de enxofre durante o cozimento de 1,5 kg madeira, sob as condições do experimento, são mostradas na Tabela 10. Para estes dados, é perfeitamente possível o estabelecimento de comparações entre processos e entre madeiras. Está se falando agora da quantidade de TRS total gerada para cada tratamento, a partir da mesma quantidade de madeira colocada no digestor.

TABELA 10 - Compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos (mL de TRS total)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	62,09	57,87	83,78	24,76
2	60,06	23,41	91,72	31,91
3	69,38	43,10	121,32	39,27
Média	63,84	41,46	98,95	31,98
Desvio padrão	4,90	17,29	19,78	7,26
CV %	7,68	41,70	20,00	22,69

Na Figura 6 é demonstrada graficamente a distribuição dos dados médios para os processos de produção de polpa, em função dos teores de lignina, na qual destaca-se a maior geração no processo kraft com pré-hidrólise para madeira com maior teor de lignina, seguido pelo processo kraft

TABELA 8 – Comparações entre TRS total (medidos x calculados)

TRS total (cozimentos laboratoriais)			
MEDIDOS (sem filtração)		SOMATÓRIO DOS CONSTITUINTES (calculados)	
9,73		9,53	
10,83		10,95	
9,90		9,98	
10,33		11,04	
11,47		10,90	
12,13		12,11	
10,87		10,61	
10,73		8,99	
8,27		7,60	
9,20		9,36	
10,47		10,01	
10,87		10,17	
Média	10,40		10.10
F=	1,29	F crítico 5%=	4,96

3.9. Testes em caldeira de recuperação industrial

Para verificar a eficácia ou não do uso industrial do conjunto de filtração para os gases, foi realizada uma segunda fase de estudos, desta vez na própria caldeira de recuperação industrial. Foram medidas as emissões de compostos reduzidos de enxofre durante os processos de produção de celulose kraft e celulose kraft com pré-hidrólise, a fim de comparar o seu comportamento. Para tanto, o conjunto de filtração foi aplicado em combinação com um analisador de gases já existente na unidade. Os elementos de filtração foram dispostos anteriormente ao analisador.

3.10. Análise estatística dos dados

A análise estatística dos dados coletados foi conduzida, conforme STORCK & LOPES (1997), com teste F, análise da variância de médias (ANOVA) e teste de Tukey, para comparação de médias, a nível de 5% de probabilidade, com o emprego do programa Microsoft EXCEL.

- sem filtro

$1{,}00\ SO_2+1{,}00\ H_2S+1{,}00\ MM+1{,}00\ DMS+1{,}00\ DMDS=X1$ Eq. 27

- filtro 1: $NaHCO_3$

$0{,}00\ SO_2+0{,}90\ H_2S+0{,}96\ MM+0{,}95\ DMS+0{,}97\ DMDS=X2$ Eq. 28

- filtro 2: $NaHCO_3$ e $ZnCl_2 + H_3BO_3$

$0{,}00\ SO_2+0{,}00\ H_2S+0{,}96\ MM+0{,}95\ DMS+0{,}97\ DMDS=X3$ Eq. 29

- filtro 3: $NaHCO_3$ e membrana de prata

$0{,}00\ SO_2+0{,}00\ H_2S+0{,}00\ CH_3SH+0{,}95\ DMS+0{,}97\ DMDS=X4$ Eq. 30

- filtro 4: $NaHCO_3$ e $Hg(NO_3)_2$ + ácido tartárico

$0{,}00\ SO_2+0{,}00\ H_2S+0{,}00\ MM+0{,}15\ DMS+0{,}90\ DMDS=X5$ Eq. 31

- filtro 5: $NaHCO_3$ e AgNO3 + H_3BO_3 + ácido tartárico

$0{,}00\ SO_2+0{,}00\ H_2S+0{,}00\ MM+0{,}00\ DMS+0{,}00\ DMDS=X6$ Eq. 32

em termos de H_2S. Ajustou-se um fluxo mínimo de amostra, de 0,5 litros por minuto, para ser analisado, com o propósito de aumentar o tempo de observação antes da se atingir a saturação dos filtros. Uma representação esquemática dos equipamentos utilizados é apresentada na Figura 5

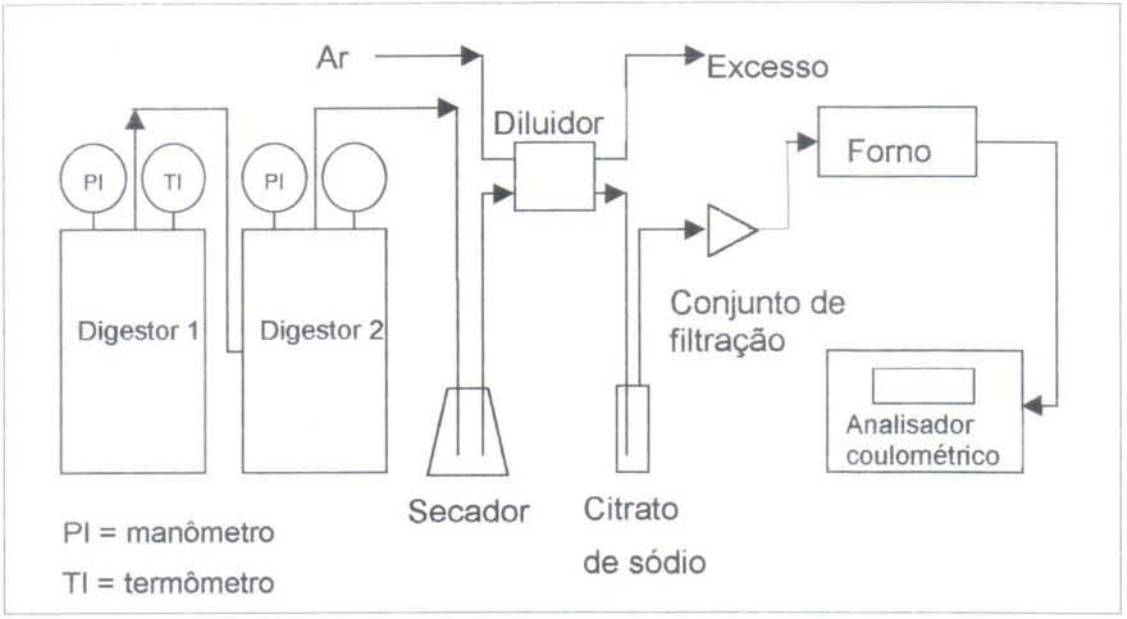


FIGURA 5 - Conjunto para análise de TRS.

Na caldeira de recuperação, os gases previamente preparados foram analisados inicialmente sem a filtração dos compostos reduzidos de enxofre. A seguir foi feita a separação seletiva dos compostos, via sistema de filtração, e medida a quantidade dos demais, no analisador HS 600. Esta etapa foi bastante rápida, pois cada filtro tem vida curta, saturando-se em pouco tempo. Não houve a necessidade de realizar a diluição dos gases da caldeira com ar, pois estavam dentro da faixa ótima de medição do equipamento detector coulométrico. Os valores medidos foram observados diretamente no monitor do analisador, dentro de uma escala de 0 a 20 ppm.

3.5.4. Definição da capacidade de cada filtro

Para a análise foi necessário definir a capacidade de absorção dos filtros após a impregnação com os reagentes químicos. Para tanto, os mesmos foram utilizados preliminarmente com gás padrão de calibração, o H_2S. O gás puro, proveniente de um cilindro, foi diluído a 10 ppm e alimentado no analisador. Após, os filtros foram colocados a absorver o gás até a sua saturação.

O filtro com $NaHCO_3$ e $ZnCl_2$ + H_3BO_3 saturou em 1 minuto e 36 segundos. O filtro com $NaHCO_3$ e membrana de prata começou a permitir a passagem do gás após 2 minutos e 49 segundos. Passados 47 segundos o filtro com $NaHCO_3$ e $Hg(NO_3)_2$ + ácido tartárico deixou de absorver o gás. Já o filtro de $NaHCO_3$ e de AgNO3 + H_3BO_3 + ácido tartárico durou 10 minutos absorvendo o gás padrão.

A definição destes prazos foi importante, pois com esta informação pôde-se saber o tempo disponível para a leitura dos valores, durante a amostragem dos gases avaliados.

3.5.1. Elementos de filtração

Todo o material aplicado para formar os elementos de filtração foi MF-Millipore. Os filtros foram selecionados de acordo com a recomendação de ADAMS et al. (1968). Foram utilizados os filtros de membrana modelo AAWP02500, constituídos de ésteres mistos de celulose (nitrato e acetato), de 25 mm de diâmetro e porosidade de 0,8μm. Também usou-se as membranas de prata de código AG4502500, com porosidade de 0,45μm e 25 mm de diâmetro. O modelo dos suportes de filtros empregados foi Swinnex, em polipropileno e 25mm de diâmetro, de código SX0002500.

3.5.2. Preparação das membranas

Cada membrana sofreu a impregnação de uma determinada solução, conforme recomendado por ADAMS et al. (1968), durante 30 minutos. Após este período, foi removido o excesso de reagente e as mesmas secaram ao ar em suportes de vidro. Os filtros foram estocados separadamente nas suas caixas plásticas originais até o seu uso. O pH das membranas impregnadas foi determinado com o uso de papel indicador, umedecido em água destilada, em contato com as mesmas. Não foi necessário o ajuste do pH das membranas após a impregnação.

temperatura máxima de 170 °C; tempo até temperatura máxima de 90 minutos e tempo a 170 °C de 60 minutos.

Os tratamentos foram definidos como é visto a seguir:

a) Processo kraft/ 25% de lignina,

b) Processo kraft/ 20% de lignina,

c) Processo pré-hidrólise kraft/ 25% de lignina e,

d) Processo pré-hidrólise kraft/ 20% de lignina.

Foram realizadas três repetições de cozimentos para cada tratamento, totalizando 12 parcelas no experimento.

Ao término de cada cozimento, as polpas e licores obtidos foram descartados e os compostos reduzidos de enxofre gerados foram analisados.

3.5.Conjunto de filtração

Para a realização do experimento, foi necessária a montagem de um conjunto de filtração que possibilitasse a aplicação dos filtros precedendo o analisador coulométrico de TRS.

Cada filtro era composto por duas membranas Millipore dentro de um suporte "Swinnex". Conforme ADAMS (1969), a primeira membrana utilizada foi aquela impregnada com a solução recomendada para cada composto reduzido de enxofre, conforme mostrado na Tabela 5. A fim de eliminar a interferência que ocorre no detector micro-coulométrico, quando se usa

Na caldeira de recuperação, a amostragem isocinética dos gases foi feita a uma distância de 15 metros do topo da chaminé. A seguir, foram desumidificados, filtrados com citrato de sódio e enviados ao analisador, conforme SINDUS INSTRUMENTAÇÃO (1993). O analisador ficou localizado na base da chaminé, a uma distância de 110 metros do ponto de extração da amostra, de acordo com as recomendações amostrais do Código de Regulamentação Federal 40 – EUA - parte 60 (FRANCZAK & PAPROCKI, 1980).

3.3. Local

Os cozimentos para produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft foram realizados nos laboratórios do Centro Tecnológico da RIOCELL S.A..

Na área da caldeira de recuperação da RIOCELL S.A, foram realizadas as medições dos compostos reduzidos de enxofre, emitidos pela chaminé desta unidade, com o objetivo de avaliar a eficácia ou não do uso do conjunto de filtração em teste na prática.

3.4. Cozimentos

Realizou-se seqüências de cozimentos kraft e pré-hidrólise kraft para as amostras de madeiras com 20% e 25% de lignina. Os cozimentos foram realizados em digestores Regmed (autoclaves tipo AU/EV), conforme referido por ASSUMPÇÃO et al. (1988) e segundo técnica adaptada para

MATERIAL E MÉTODO

3.1. Coleta de amostras

As amostras utilizadas para a realização dos cozimentos kraft e pré-hidrólise kraft foram compostas de cavacos procedentes de diferentes espécies de madeiras de folhosas ("hardwoods"), que, com a finalidade de distinguí-las, foram denominadas de madeiras com 25% de lignina e madeiras com 20% de lignina. Os cavacos foram coletados do pátio de cavacos da indústria Riocell S.A.

Os gases formados nos cozimentos kraft e pré-hidrólise kraft foram coletados diretamente a partir dos digestores, logo após a conclusão de cada processo de deslignificação laboratorial.

Os gases provenientes da caldeira de recuperação de licor da Riocell S.A. foram coletados diretamente da chaminé desta unidade.

3.2. Preparo das amostras

Os cavacos foram classificados, em peneiras com agitador mecânico, e utilizou-se os que tinham espessura de 2 a 8 mm, segundo metodologia adaptada TAPPI 257 om-88. A seguir, verificou-se a umidade deste material,

dos fluxos de alimentação dos reagentes químicos minimiza as emissões destas fontes. Segundo FOELKEL et al. (1983), problemas na lavagem da lama de cal refletem no residual de sulfeto e também afetam a emissão no forno de cal.

De acordo com MOILANEN (1983) e OLAUSSON (1991), um exemplo de mudança de processo e equipamentos é a eliminação do evaporador de contato direto, que usa os gases de exaustão da caldeira para evaporar o licor preto. Esse pode ser substituído por um concentrador poderoso, que consiga fazer o deslocamento do licor semi-concentrado e viscoso por tubos, similarmente a um corpo de evaporador de múltiplo efeito. Nesse sistema, quem pode ceder calor para a evaporação do licor preto é o vapor vivo, produzido especificamente para esse fim, pela própria caldeira de recuperação.

2.12. Normas de emissão de gases TRS

Segundo OSSES (1991), as normas de emissões de gases TRS são aplicadas às indústrias de celulose kraft com a finalidade de evitar os odores desagradáveis nas vizinhanças e que, dependendo das condições atmosféricas, pode alcançar grandes extensões ao seu redor. A Tabela 7 resume os valores aceitos em países com legislação sobre a emissão de TRS.

SALANI (1997) afirma que os gases não condensáveis dos evaporadores de múltiplos efeitos e digestor podem ser enviados para a linha de ar de combustão do forno de cal. Em alguns casos, é usado um incinerador separado cativo se a distância entre a fonte e o forno de cal torna os custos de instalação proibitivos. Segundo NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1973), o dióxido de enxofre é considerado menos problemático do que os compostos dos quais este é formado. No forno de cal, grande parte do SO_2 reage com a lama no forno ou é absorvido em lavadores de gases que controlam a emissão de particulados do forno. Conforme FOELKEL et al. (1983), a quantia a ser queimada no forno de cal limita o volume de emissões que pode ser manejada desta maneira. Há também uma pratica menos freqüente de se queimar os gases do digestor e evaporadores, tanto quanto aqueles das degasagens do sistema de lavadores de depuração, na caldeira de recuperação (OSSES, 1991).

A absorção envolve lavadores de gases com soluções alcalinas, como hidróxido de sódio, licor branco ou água de lavagem da lama. A absorção é limitada a gases contendo pouco ou nenhum dióxido de carbono, como dos evaporadores ou gases não condensáveis do digestor e aqueles dos tanques de "smelt". A eficiência de remoção é limitada a sulfeto de hidrogênio e metil mercaptana. Torres de bandejas e de chuveiros de aspersão são tipos de lavadores usados para a absorção (HESKETH & CROSS, 1989).

na seção refrigerada do módulo onde há uma serpentina com água a 2°C. A água removida do fluxo de gás amostrado é coletada em um reservatório que deve ser drenado rotineiramente. O gás livre de umidade segue para o módulo de amostragem (SINDUS INSTRUMENTAÇÃO, 1993).

De acordo com SINDUS INSTRUMENTAÇÃO (1993), o módulo de titulação contém uma bomba de sucção, uma câmara de equalização, um lavador de SO_2, um forno de oxidação e a célula de titulação. O lavador de SO_2 consiste de um frasco lavador onde o dióxido de enxofre que acompanha o gás extraído é absorvido em citrato de sódio. A unidade de oxidação é onde o gás, já livre de SO_2 , sofre a oxidação de todos os compostos de enxofre remanescentes (TRS), formando SO_2 para ser titulado. Desta unidade, os gases fluem para a célula de titulação, a fim de se reagir o SO_2 formado com a solução de brometo, para produzir corrente elétrica.

O módulo de controle e registro capta a corrente gerada na célula de titulação, transformando este valor em concentração de H_2S. Esta medição pode ser utilizada remotamente em painéis de controle ou no registro através de curvas de tendência. O princípio consiste em transformar o TRS em SO_2 , analisar o SO_2 e relatar o resultado em H_2S (SINDUS INSTRUMENTAÇÃO, 1993).

Conforme WIMBERRY (1985), este sistema pode analisar especificamente cada composto de enxofre através do uso de técnicas de pré-filtração que devem reter ou deixar passar os diversos compostos do TRS. O mesmo autor também afirma que várias soluções lavadoras foram

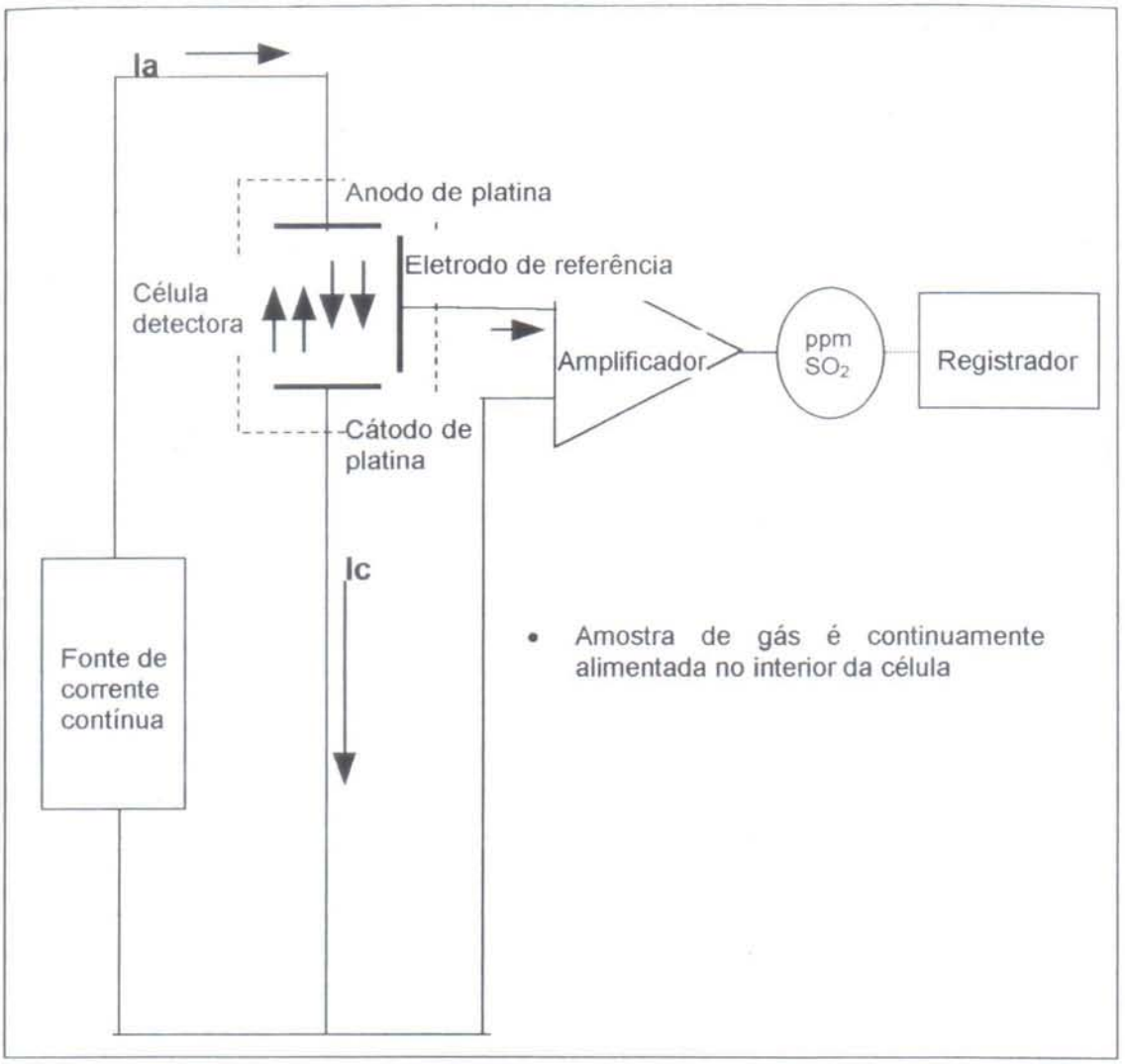


FIGURA 3 – Titulador Barton ITT e assemelhados (WIMBERRY, 1985).

Segundo WIMBERRY (1985) o equilíbrio da solução eletrolítica (Br_2/Br^-) é alterado e esta mudança é sentida pelo amplificador. A mudança na concentração de brometo na célula faz com que o eletrodo controlador varie a corrente de acordo com o ajuste do circuito elétrico. Esta corrente fornecida pelo módulo controlador causa a produção de brometo, retornando a célula ao seu estado de equilíbrio. Pela medição da corrente que atravessa a célula nestas reações combinadas, a concentração de SO_2 no gás

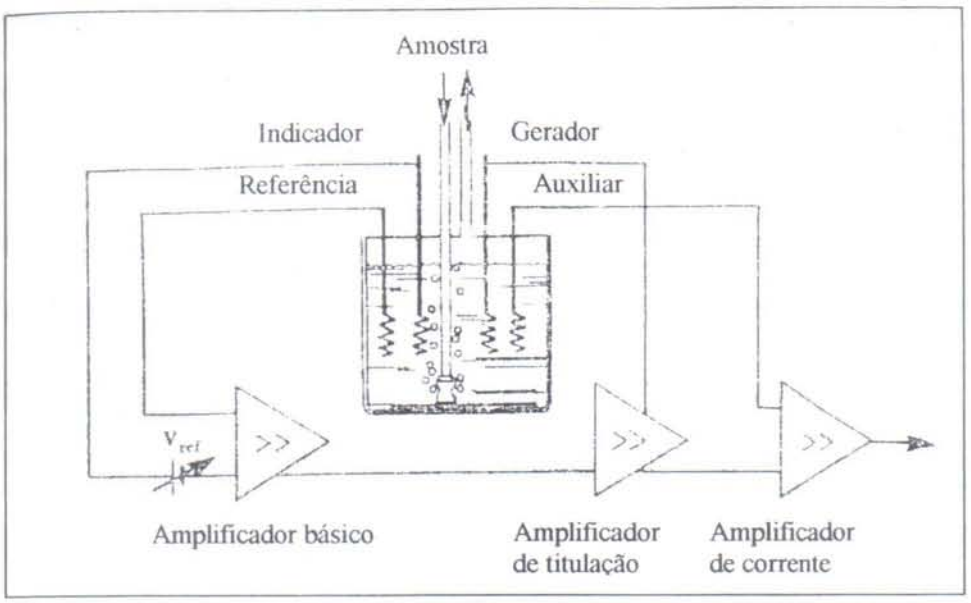


FIGURA 2 – Técnica coulométrica (WIMBERRY, 1985)

Conforme WIMBERRY (1985), um dos equipamentos mais utilizados para o monitoramento de compostos reduzidos de enxofre na indústria kraft é o Titulador Barton – ITT e seus inúmeros derivados, baseados no mesmo princípio.

Conforme SINDUS INSTRUMENTAÇÃO (1993), este sistema é previsto para prover dados contínuos no controle de enxofre em chaminés de caldeiras de recuperação de licor negro. Também está adaptado para uso em monitoramento de gases de SO_2 ou H_2S em fornos de cal, chaminés, digestores ou outros locais onde a medição destes compostos seja crítica. WIMBERRY (1985) afirma que este equipamento não tem precisão para medição de concentrações em ppb, mas é muito útil para níveis de ppm.

O analisador Barton, segundo SCHWEITZER & HELLER (1972), consiste de três componentes distintos: (1) sonda de amostragem, (2)

quantidade de H_2S gerada, bem como os resultados da análise da variância, são apresentado nos Anexos 2 e 7, respectivamente.

TABELA 12 - Sulfeto de hidrogênio gerado, (mL)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	0,78	3,74	8,00	1,28
2	2,69	0,74	1,86	1,54
3	1,44	4,93	18,90	1,87
Média	1,64	3,14	9,59	1,56
Desvio padrão	0,97	2,16	8,63	0,30
CV %	59,14	68,81	90,02	18,91

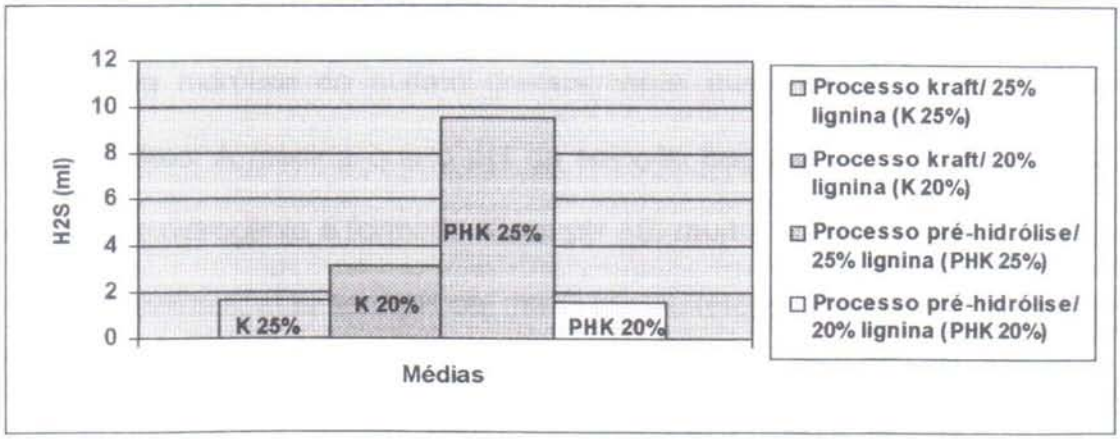


FIGURA 7 - Volumes gerados de H2S (mL)

que, nos seus estudos, foi impossível manter as variáveis nos níveis selecionados durante a condução dos experimentos.

4.4. Metil mercaptana gerada na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft

Os valores para as concentrações de metil mercaptana nos gases diluídos dos cozimentos estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 - Valores de metil mercaptana, (ppm)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	3,70	4,67	6,30	4,23
2	4,10	3,98	5,04	4,73
3	3,60	3,30	5,05	4,73
Médias	3,80	3,98	5,46	4,56

Os valores calculados dos volumes de metil mercaptana gerados durante os cozimentos são apresentados na Tabela 14.

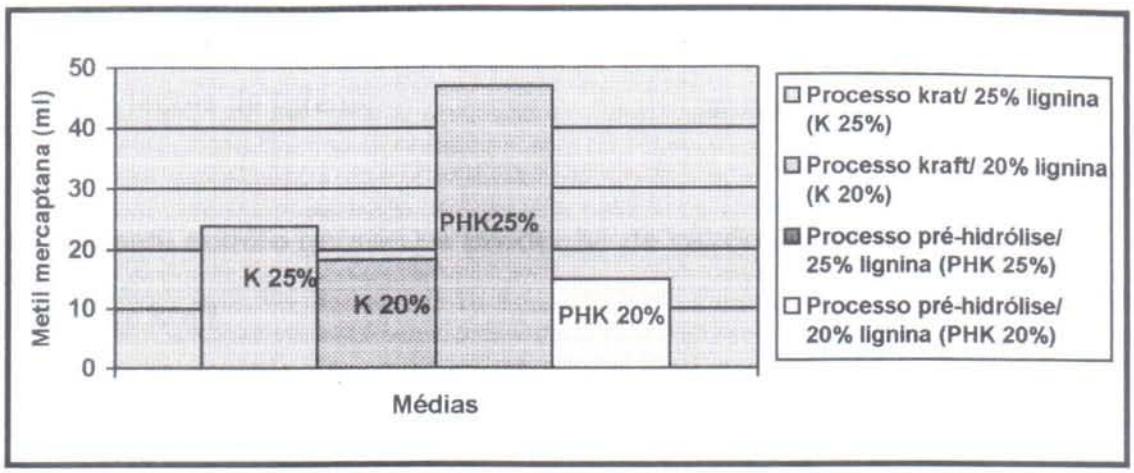


FIGURA 8 - Volumes gerados de metil mercaptana (mL)

Ocorreu interação entre os resultados obtidos no cruzamento dos processos com as madeiras, com significância de 5%. O teste de Tukey mostra que existe diferença significativa entre as médias do processo kraft e do processo kraft com pré-hidrólise, quando utiliza-se madeira com teor de 25% de lignina. Ao ser utilizada madeira com 20% de lignina, não foi possível afirmar que haja diferença significativa entre os processos de produção de celulose utilizados.

CASEY (1980) afirma que temperatura de cozimento, sulfidez, conteúdo de metoxilas e pH são muito importantes para a formação de metil mercaptana. Um tempo maior, à temperatura de cozimento, resultará na formação adicional de compostos reduzidos de enxofre. Segundo o autor, a prática de retornar o licor preto ao digestor dobra a quantidade de metoxilas disponíveis para a reação e, consequentemente, irá aumentar o odor. São formados mais compostos orgânicos voláteis a partir de madeiras de folhosas, e a produção de odor é maior, do que a partir de coníferas, especialmente a altas temperaturas. Isto é percebido, no experimento, pelo

TABELA 16 - Dimetil sulfeto gerado, (mL)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	37,39	28,65	28,00	12,28
2	34,86	12,29	47,41	15,28
3	42,88	19,44	51,87	19,11
Médias	38,38	20,13	42,43	15,56
Desvio padrão	4,10	8,20	12,69	3,42
CV %	10,68	40,74	29,91	22,01

O gráfico mostrado na Figura 9 apresenta as quantidades geradas de dimetil sulfeto entre os diferentes tratamentos. Os resultados da análise da variância e os respectivos testes para comparação de médias de dimetil sulfeto gerado neste experimento são mostrados no Anexo 9.

4.6. Dimetil dissulfeto gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft

Durante a condução dos experimentos, não foi possível detectar a presença de dimetil dissulfeto nos gases analisados. Esta ausência se deve ao fato de termos uma geração bastante baixa deste composto, como característica do processo de polpação kraft e a baixa sulfidez utilizada nos experimentos. ANDERSSON & BREGSTRÖM (1969) afirmaram que, durante seus experimentos, não foram detectados DMS e DMDS na fase gasosa do cozimento kraft. De acordo com SARKANEN et al. (1970), os compostos encontrados nos gases liberados a partir do tanque de descarga são H_2S, MM e DMS. A seletividade do conjunto de filtros também contribuiu para que não fosse possível a sua detecção. Por se tratar de um método prático, pode ser impreciso para valores muito baixos de DMDS. Outro fator relevante está na escala de medição do analisador coulométrico utilizado. *Para valores inferiores a 0,5 ppm, a sensibilidade do mesmo é bastante* afetada, tendo portanto ficado praticamente impossível a medição deste composto.

lignina têm maiores possibilidades de odor mais forte. Independentemente do tipo de madeira e do tipo de processo de deslignificação estudados, no cozimento, a geração preferencial é por dimetil sulfeto e metil mercaptana. A geração de dimetil dissulfeto foi nula ou impossível de ser detectada.

Não foi notada tendência de diferenças significativas entre os tipos de cozimento (kraft e pré-hidrólise kraft). A influência do teor de lignina na madeira foi muito mais pronunciada. Entretanto, conforme as espécies florestais que eventualmente venham a ser utilizadas como fontes de madeira industrial, deve-se levar em conta também o tipo de lignina. Dessa forma, mesmo que se tenham madeiras com maiores teores de lignina que outras, pode resultar em menores níveis de emissão de compostos reduzidos de enxofre, em função do tipo de lignina existente.

4.8. Resultados em caldeira de recuperação industrial

Os dados coletados na caldeira de recuperação são dados de concentração em ppm, para os diversos constituintes do enxofre total reduzido. A Tabela 18 mostra os dados encontrados para seis repetições quando a caldeira estava operando com a queima de licor preto de processo kraft. A oxidação foi feita com oxigênio molecular em temperatura de 90 °C.

oxidação - redução, no qual o dimetil dissulfeto é intermediário. Neste ciclo, 4 móis de MeSH transformam-se em um mol de ácido metanosulfínico, regenerando 3 móis de MeSH. Com uma alta velocidade, aumentada pelas altas temperaturas, o ciclo é realizado várias vezes, até a completa oxidação da metil mercaptana. No entanto, nas condições normais da oxidação convencional, não se consegue obter a realização total desse ciclo. A baixas temperaturas, a metil mercaptana é regenerada devido à presença de íons hidrossulfeto e oxidrilas. Com um excesso de sulfeto de sódio, praticamente toda a metil mercaptana inicialmente presente é regenerada, inibindo a oxidação da mesma. Essas são as condições encontradas na prática da oxidação do licor preto convencional. Isto pode explicar os valores encontrados destes compostos neste experimento.

Os dados coletados durante a produção de polpa pré-hidrólise kraft apresentam maiores valores nas concentrações de sulfeto de hidrogênio, seguido de dimetil sulfeto e somente depois temos metil mercaptana. Estes dados são mostrados na Tabela 19. Igualmente, a caldeira estava queimando licor preto oxidado em temperatura de 90 °C.

Da mesma forma que para a fase anterior dessa pesquisa, não foi detectada a presença de dimetil dissulfeto com a técnica disponível para amostragem, separação e análise.

- as diferenças encontradas na geração de compostos reduzidos de enxofre no cozimento não permitem afirmar qual dos processos avaliados tem maior potencial de odor nesta etapa do processo, desde que consumindo mesmo tipo de madeira;
- O processo pré-hidrólise kraft é muito mais sensível aos teores de lignina da madeira que o processo kraft. Deve-se portanto, ao utilizá-lo, trabalhar com madeiras com menores teores de lignina;
- no cozimento, as principais formas geradas de enxofre total reduzido foram o dimetil sulfeto e a metil mercaptana;
- na queima do licor preto oxidado em caldeira de recuperação industrial com evaporador de contato direto, gera-se proporcionalmente mais H_2S e dimetil sulfeto nos processos de celulose pré-hidrólise kraft. No processo de celulose kraft a predominância é para metil mercaptana e H_2S;
- finalmente, o conjunto de filtração utilizado em associação com o sistema de medição coulométrica correspondeu positivamente às necessidades operacionais durante os testes. O mesmo apresentou um custo relativamente baixo, bem como facilidade no seu uso e confiabilidade nos resultados. Este acessório poderá ser aplicado, com algumas otimizações quanto à seqüência de operações e tempo de análise, com sucesso em averiguações sobre a presença e quantificação dos compostos reduzidos de enxofre em plantas de produção de celulose, dentre outras utilizações.

Bibliografia

ADAMS, D. F. Analysis of malodorous sulfur – containing gases. **TAPPI Journal**, v 52, n 1, p. 53-58, Jan. 1969.

ADAMS, D. F., BANESBERGER, W. L., ROBERTSON, T. J. Analysis of sulphur – containing gases in the ambient air using selective pre-filters and micro-coulometric detector. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 18, n. 13, p. 145-148, Mar. 1968.

ANDERSSON, K., BREGSTRÖM, J. G. T. The formation of organic sulfur compounds during kraft pulping. **Svensk Papperstindning**, v. 72, n. 11, p. 375-379, 1969.

ASSUMPÇÃO, R. et al. Polpação química. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo, 1988. 559p. Cap. 6. p. 171-218.

AUSTIN, R. R. Sampling and analysis of pulp mill gases for sulfur compounds. **TAPPI Journal**, v. 54, n. 6, p. 977-980, Jun., 1971.

CASEY, J. P. **Pulp and paper:** chemistry and chemical technology. New York: Wiley-Interscience Publication, 1980. 1445 p.

MOILANEN, P. et al. New odour abatement technology developed for the odour elimination system of the new kraft pulp mill of Ahlström Corp. at Varkaus, Finland, and the odour abatement results achieved with it. **TAPPI Proceedings**, p. 68 – 84, 1983.

MURRAY, F. E., RAYNER, H. B. Emission of hydrogen sulfide from kraft black liquor during direct-contact evaporation. **TAPPI Journal**, v. 48, n. 10, p. 588-593, Oct. 1965.

NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT & ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Atmospheric emissions from the pulp and paper manufacturing industry**. [S. l.] 1973. 117 p. report 450/1-73-002.

NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. **Factors affecting reduced sulfur emissions from the kraft recovery furnace and direct contact evaporator**. [S. l.] 1969. 45 p. (Technical Bulletin, 44).

OLAUSSON, L. Emission control in modern kraft recovery boilers. In: HANSA ENVIRONMENT CONFERENCE. May, 1991, Helsinki. **Anais...** Götemborg: Götaverken Energy, 1991. 19p.

OSSES, M. Las emisiones de olores de una planta de celulosa kraft. **Celulosa y Papel**, p. 6-16, [1991].

RAFFIN, A. L., FOELKEL, C. E. B. et al. Controle de emissões de H2S em caldeiras de recuperação kraft através de suas variáveis operacionais. In:

_ **Basic density and moisture content of pulpwood**. Atlanta, 1994. 2p. (T 258 om-94).

_ **Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta, 1988. 3p. (T 257 om-88)

THOMAS, E. W. Direct determination of hydrocarbon sulfides in kraft gases by gas-liquid chromatography. **TAPPI Journal**, v. 47, n. 9, p. 587-588, Sep. 1964.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. **Estrutura da dissertação / tese e sua apresentação gráfica**. 4.ed. Santa Maria, 1995. 48 p.

WIMBERRY, W. T. **Technical assistance document for monitoring total reduced sulphur (TRS) from kraft pulp mills**. Washington: Environmental Protection Agency, 1985. 198 p.

ANEXO 2 - Memorial de cálculo

Nesta seção será demonstrado como foram conduzidos os cálculos dos volumes gerados de compostos reduzidos de enxofre. Para tal, serão usados como exemplo os cálculos para a unidade experimental n.º 3 (tratamento madeira com 25% lignina/ processo kraft/ repetição n.º 3).

- Peso de cavacos secos = 1,5 kg = 1500 g
- Densidade da substância madeira = 1,53 g/cm^3
- Volume ocupado pela substância madeira = 1.500 / 1,53 $\cong$ 1 litro
- Volume de licor + água da madeira = 4 x 1,5 = 6 litros
- Volume total = 7 litros (madeira + água)
- Volume do digestor vazio = 20 litros
- Volume livre no digestor: 20 – 7 = 13 litros

Cálculo do volume de gases gerados

No Digestor 1:

PI = 2,1 kgf/cm^2 (pressão manométrica inicial)

TI = 135 º C (temperatura inicial)

PF = 1,3 kgf/cm^2 (pressão manométrica final)

TF = 120 º C (temperatura final)

TA = 20 ºC (temperatura do ambiente)

Diluição

Vazão de gás = 69 l/min

Vazão de ar = 7344 l/min

Então, a taxa de diluição é:

(69+7344)/69 = 107

Logo, tem-se uma parte gás coletado do digestor para 107 partes de amostra encaminhada ao conjunto de filtração/ medidor coulométrico.

Cálculos dos valores dos compostos reduzidos de enxofre

Sulfeto de hidrogênio

Tem-se 0,2074 ml H_2S para cada 1000 litros de amostra analisada (concentração medida em ppm v/v).

0,2074 x 107 = 22,19 ml H_2S/1000 litros (real concentração dos gases do digestor, para H_2S, após expansão e equalização de pressão e temperatura com o ambiente).

Em 65 litros de gases expandidos e despressurizados do digestor ter-se-á 1,44 ml de H_2S gerados.

Metil mercaptanas

Foram obtidos 3,6036 ml MM para cada 1000 litros de amostra analisada (concentração medida em ppm v/v).

ANEXO 3 - Variáveis medidas durante os experimentos de cozimento de celulose kraft

PROCESSO KRAFT									
Madeira		25% de lignina				20% de lignina			
Repetição		1	2	3	Média	1	2	3	Média
TOTAL		9,53	10,95	9,98	10,15	10,61	8,99	7,60	9,07
H2S (ppm)		0,12	0,49	0,21	0,27	0,69	0,28	0,87	0,61
MM (ppm)		3,70	4,10	3,60	3,80	4,67	3,98	3,30	3,98
DMS (ppm)		5,71	6,36	6,16	6,08	5,25	4,72	3,42	4,47
DMDS (ppm)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL		62,09	60,06	69,38	63,84	57,87	23,41	43,10	41,46
H2S (ml)		0,78	2,69	1,44	1,64	3,74	0,74	4,93	3,14
MM (ml)		23,92	22,51	25,06	23,83	25,47	10,38	18,73	18,20
DMS (ml)		37,39	34,86	42,88	38,38	28,65	12,29	19,44	20,13
FLUXO DE AR (l/min)		7344	7344	7344	7344	7344	5414	6680	6479
FLUXO DE GÁS (l/min)		67	81	69	72,33	81	96	67	81,33
DILUIÇÃO		111	92	107	103,3	92	57	101	83,33
P. COZ (kgf/cm2)		6.8	6.7	6,80	6,80	6,30	7,00	6,80	6,70
DIGESTOR 1	PE	2,50	2,60	3,20	2,77	3,30	3,10	3,10	3,17
1	TE	145	147	149	147	150	152	151	151
	PI	2,20	2,20	2,10	2,17	2,20	1,30	1,80	1,77
	TI	141	143	135	139,7	140	124	135	133
	PF	1,10	0,90	1,30	1,10	1,60	1,00	1,30	1,30
	TF	119	112	120	117	130	116	128	124,7
DIGESTOR 2	PE	1,90	1,80	2,80	2,17	1,00	1,10	1,30	1,13
2	TE	104	106	106	105,3	74	81	89	81,33
	PI	1,60	1,60	1,70	1,63	0,90	0,50	1,00	0,80
	TI	98	95	94	95,67	68	57	78	67,67
	PF	0,60	0,20	1.0	0,40	0,80	0,30	0,80	0,63
	TF	62	58	61	60,33	59	56	68	61

ANEXO 5 - Teste F para as médias medidas e somadas de TRS

Somados	Medidos
9,53	9,73
10,95	10,83
9,98	9,90
11,04	10,33
10,90	11,47
12,11	12,13
10,61	10,87
8,99	10,73
7,60	8,27
9,36	9,20
10,01	10,47
10,16	10,87

Teste-F: teste de similaridade de duas médias

	Somados	*Medidos*
Média	10,10	10,40
Variância	1,35	1,05
Observações	12,00	12,00
gl	11,00	11,00
F	1,29	
P(F<=f) uni-caudal	0,34	
F crítico uni-caudal	4,96	

Como F<Fc(5%), as duas médias são estatísticamente semelhantes

Podemos utilizar os valores de TRS SOMADOS.

ANEXO 6 - Dados obtidos para TRS total calculado (mL gerados)

TRS Total (ml)					
	25% lignina Kraft	20% lignina Kraft	25% lignina Pré-hidrólise kraft	20% lignina Pré-hidrólise kraft	TOTAL
Repetição 1	62,09	57,87	83,78	24,76	228,49
Repetição 2	60,06	23,41	91,72	31,91	207,10
Repetição 3	69,38	43,10	121,32	39,27	273,07
TOTAL	191,53	124,38	296,82	95,94	708,67
Desvio padrão	4,90	17,29	19,78	7,26	
Coeficiente de variaçao	7,68	41,70	20,00	22,69	

TOTAL	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Total
25% lignina	191,53	296,82	488,35
20% lignina	124,38	95,94	220,32
Total	315,91	392,76	708,67

MÉDIAS	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Média
25% lignina	63,84	98,94	81,39
20% lignina	41,46	31,98	36,72
Médias	52,65	65,46	59,06

	GL	SQ	QM	F	Fc (5%)
Repetição	2	566,44	283,22	1,76	5,14
Processo	1	492,20	492,20	3,05	5,99
Teor de lignina	1	5986,58	5986,58	37,13	5,99
Interação	1	1490,35	1490,35	9,24	5,99
Erro	6	967,44	161,24		
Total	11	9503,02			

Fc = F crítico

Teste de Tukey

Tratamento	Média			
25% lignina pré-hidrólise kraft	98,94	a		
25% lignina - kraft	63,84		b	
20% lignina - kraft	41,46		b	c
20% lignina pré-hidrólise kraft	31,98			c
Delta (DMS)	31,11			

ANEXO 4 - Variáveis medidas durante os expererimentos de cozimento de celulose kraft com pré-hidrólise

PROCESSO PRÉ-HIDRÓLISE KRAFT									
Madeira		25% de lignina				20% de lignina			
Repetição		1	2	3	Média	1	2	3	Média
TOTAL		11,04	10,90	12,11	11,35	9,36	10,47	10,87	9,85
H2S (ppm)		1,05	0,22	1,89	1,05	0,48	0,48	0,48	0,48
MM (ppm)		6,30	5,04	5,04	5,46	4,23	4,73	4,73	4,57
DMS (ppm)		3,69	5,63	5,18	4,83	4,64	4,79	4,95	4,79
DMDS (ppm)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL		83,78	91,72	121,32	98,94	24,76	31,91	39,27	31,98
H2S (ml)		8,00	1,86	18,90	9,59	1,28	1,54	1,87	1,56
MM (ml)		47,78	42,45	50,55	46,93	11,20	15,09	18,29	14,86
DMS (ml)		28,00	47,41	51,87	42,43	12,28	15,28	19,11	15,56
FLUXO DE AR (l/min)		7314	7344	9229	7962	5414	5414	5414	5414
FLUXO DE GÁS (l/min)		55,00	44,00	44,00	47,67	81,00	81,00	67,00	76,33
DILUIÇÃO		134	168	211	171	68	68	82	72,667
P. COZ (kgf/cm2)		6,70	6,30	5,80	6,27	6,00	5,80	6,00	5,93
DIGESTOR	PE	3,20	2,40	1,50	2,37	2,30	1,60	1,90	1,93
1	TE	153	149	134	145,3	147	138	142	142,33
	PI	1,60	1,30	1,30	1,40	0,80	1,20	1,30	1,10
	TI	133	129	126	129,3	125	128	128	127
	PF	1,00	1,00	1,00	1,00	0,60	0,80	1,00	0,80
	TF	118	124	120	120,7	120	120	122	120,67
DIGESTOR	PE	2,50	1,80	1,10	1,80	1,50	1,30	1,40	1,40
2	TE	106	112	92	103,3	101	99	102	100,67
	PI	1,30	1,10	0,90	1,10	0,30	1,10	0,90	0,77
	TI	84	92	88	88	67	93	83	81
	PF	0,80	0,50	0,30	0,53	0,00	0,30	0,30	0,20
	TF	64	74	64	67,33	61	78	74	71

Então: 3,6036 x 107 = 385,5852 ml MM/1000 litros de gases expandidos/ despressurizados.

Em 65 litros tem-se 25,0630 ml de metil mercaptana gerados.

Dimetil sulfeto

A concentração medida foi de 6,1649 ml DMS/1000 litros de amostra analisada.

6,1649 x 107 = 659,6449 ml/1000 litros de gases expandidos/ despressurizados.

Em 65 litros tem-se 42,8769 ml de dimetil sulfeto gerados.

Obtem-se a média da pressão e da temperatura:

P1 = (2,1+1,3)/2 = 1,7 kgf/cm^2 (equivalente a 2,7 kgf/cm^2 pressão absoluta)

T1 = (155+120)/2 = 127,5 º C (equivalente a 400,5 º K)

Usando a relação p * v/ t = p' * v'/t', tem-se:

(2,7 x 13)/(127,5+273) = (v')/(273+20) v'= 25,7 litros de gases disponíveis nas condições do teste com o conjunto de filtração.

No Digestor 2:

Volume útil do digestor = 20 litros

PI = 1,7 kgf/cm^2 (pressão manométrica inicial)

TI = 94 ºC (temperatura inicial)

PF = 1,0 kgf/cm^2 (pressão manométrica final)

TF = 61 ºC (temperatura final)

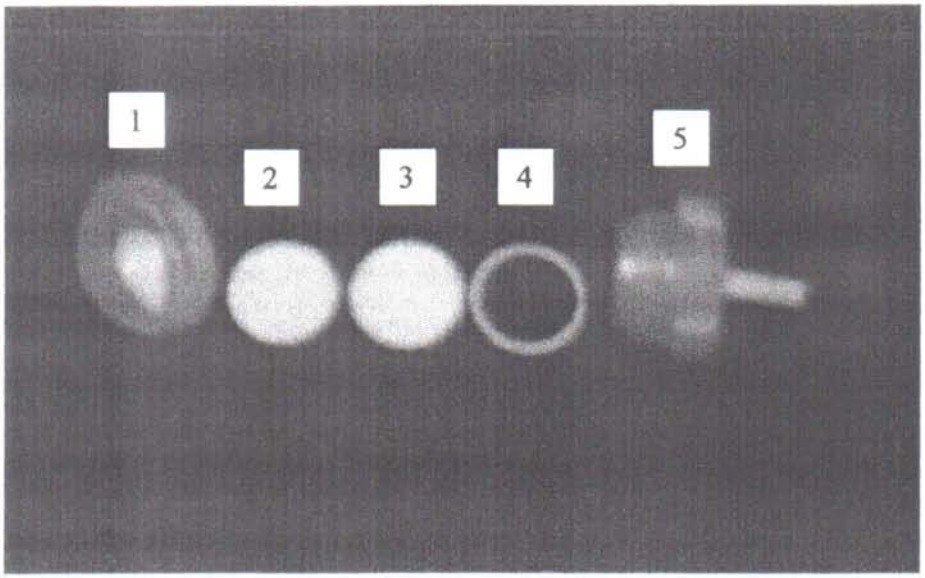
TA = 20 ºC (temperatura do ambiente)

P2 = (1,7+1,0)/2 = 1,35 (equivalente a 2,35 kgf/cm^2 pressão absoluta)

T2 = (94+61)/2 = 77,5 (equivalente a 350,5 ºK)

(2,35 x 20)/(77,5+273) = v''/(273+20) v''= 38,3 litros

Volume total dos gases gerados e expandidos às condições do teste com o conjunto de filtração: 25,7+38,3 = 65 litros



ANEXO 1 - Detalhe da montagem de um elemento filtrante

1- Entrada de gases TRS

2- Membrana impregnada com solução retentora de compostos reduzidos de enxofre

3- Membrana impregnada com bicarbonato de sódio

4- Junta de vedação

5- Saída de gases filtrados

CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 15., 1982, São Paulo. **Anais**.... São Paulo: Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1982. p. 603 – 623.

RYDHOLM, S. A. **Pulping processes**. New York: Interscience Publishers, 1965. 1269 p.

SALANI, A. **Determinação de odor nas emissões da campanha solúvel da Riocell**. Porto Alegre: UFRGS, 1997. 48 p. Relatório de estágio (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SARKANEN, K. V., HRUTFIORD, B. F., JOHANSON, L. N., et al. Kraft odor. **TAPPI Journal**, v. 53, n. 5, p. 766-783, May, 1970.

SCHWEITZER, E. D., HELLER, D. H. Continuous monitoring of gaseous sulphur emissions at Alpulp **Pulp and paper magazine of Canada**, p. 132-137, 1972.

SIERRA, A. C. Eliminacion de gases malolientes en las fábricas de pasta de celulosa. **Inv. Téc. Papel**. n º 92. p. 295-319. 1987.

SINDUS INSTRUMENTAÇÃO. **Manual técnico**: analisadores de gases série HS. Porto Alegre, 1993. 118 p.

SOUZA, T. L. C., PRAHACS, S. Monitoring TRS and SO_2 emissions: a review of current technology. **Pulp and Paper Journal**, p. 124-128, Jul., 1980.

STORCK, L., LOPES. S. J. **Experimentação II**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 1997. 197p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Acid insoluble lignin in wood and pulp**. Atlanta, 1988. 2p. (T 222 om-88).

FOELKEL, C. E. B. **Lignina**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 1977. não paginado. mimeografado.

FOELKEL, C. E. B., HERRERA, J. et al. Controle das emissões de H2S no forno de cal através de suas variáveis operacionais. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3., 1983, São Paulo. **Anais**... São Paulo: Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1983. p. 959-970.

FRANCZAK, D. F., PAPROCKI, T. J. Locating and installing equipment for continuous emission monitoring. **InTech**, p. 33-42, Nov. 1980.

FRIZZO, S. M. B., SILVA, M. C. M. **Apontamentos de química da madeira**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria. 1997. 107p.

HESKETH, H. E., CROSS, F. L. **Odor control**: including hazardous/toxic odors. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1989. 86 p.

HOLLOWEL, C. D., GEE, G. Y., McLAUGHLIN, R. D. Current instrumentation for continuous monitoring for SO2. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 63 A-72 A, Jan. 1973.

LODGE, J. P., PATE, J. B., HUITT, H. A. The use of impregnated filters to collect traces of gases in the atmosphere. **Industrial Hygiene Journal**, p. 380-387, Jul-Aug. 1963.

MISHAL, B. T. Kraft pulping and atmospheric gaseous emissions. **IPTTA Souvenir**, p. 95-103, 1975.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A seguir, listam-se sugestões para futuros trabalhos, a fim de dar continuidade ao estudo dos gases reduzidos de enxofre:

1. Uso de soluções químicas mais concentradas, acima de 5%, a fim de aumentar a capacidade de absorção de cada filtro.
2. Realização de experimentos com concentrações menores de TRS.
3. Uso de cromatografia gasosa para a análise dos gases, como forma de aferição dos resultados da técnica desenvolvida nessa pesquisa.
4. Comparação dos tipos estruturais das ligninas com a geração dos compostos reduzidos de enxofre.
5. Observação da influência do pH do término do cozimento e do licor preto na geração dos componentes do TRS.
6. Estudar menores taxas de diluição nos gases gerados na digestão para avaliar a geração ou não de dimetil dissulfeto.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que:

- o conjunto de filtros impregnados foi muito eficiente na absorção dos compostos reduzidos de enxofre, observadas as condições de concentração e pH das soluções de absorção empregadas;
- não foi detectada a presença de dimetil dissulfeto nos experimentos de cozimento e nos gases de exaustão de caldeira de recuperação. Este fato confirma os conhecimentos teóricos que afirmam a ausência ou baixíssima ocorrência deste composto no processo kraft e pré-hidrólise kraft;
- o uso de madeiras de folhosas com menor teor de lignina (20%), na produção de celulose, conduziu a valores inferiores para compostos reduzidos de enxofre gerados. Esta característica foi confirmada, tanto para celulose kraft quanto para celulose kraft com pré-hidrólise. A formação de compostos de mau cheiro deve ser proporcional à quantidade de grupos metoxila presentes na lignina, para amostras de mesma espécie de madeira. Quanto menor o número destes grupamentos disponíveis para reagirem com íons sulfeto e hidrossulfeto, durante o processo de cozimento, menor será o volume gerado de metil mercaptana e dos demais compostos, tendo em vista o dinamismo das reações entre eles;

TABELA 19 – Concentrações de TRS na caldeira de recuperação, processo pré-hidrólise kraft (ppm)

Repetições	1	2	3	Médias
H2S	2,12	2,93	2,94	2,66
MM	0,06	0,11	0	0,06
DMS	0,50	0,51	0,65	0,55
DMDS	0	0	0	0
TRS total	2,68	3,55	3,59	3,27

Devido à complexidade da coleta de dados e a curta duração deste processo, só foi possível a amostragem em três repetições.

Assim, ficou evidente que as composições dos gases da caldeira de recuperação em processos kraft e pré-hidrólise kraft são diferentes. O processo pré-hidrólise kraft mostrou maior proporção de H_2S e dimetil sulfeto, enquanto que no processo kraft a predominância foi para metil mercaptana e para o H_2S. A ocorrência de dimetil sulfeto foi apenas ocasional na queima do licor negro kraft, previamente oxidado.

Estes resultados devem ser associados com parâmetros operacionais e há referências de que podem ser minimizados através de análise mais prolongada das relações entre variáveis operacionais e concentrações. Com a individualização dos componentes do TRS, viabilizam-se possibilidades mais efetivas para otimização, tanto na operação de caldeiras de recuperação, como das unidades de oxidação do licor preto.

TABELA 18 - Concentrações de TRS na caldeira de recuperação, processo kraft (ppm).

Repetições	1	2	3	4	5	6	Médias
H2S	0,59	0,27	0,87	0,67	0,28	2,00	0,78
MM	1,11	0,78	1,09	0,97	0,48	0,57	0,83
DMS	0	0	0,96	0	0,13	0	0,19
DMDS	0	0	0	0	0	0	0
TRS total	1,70	1,05	2,92	1,64	0,89	2,57	1,80

No processo kraft, percebe-se a presença predominante de sulfeto de hidrogênio e metil mercaptana em relação aos demais compostos. Pode-se observar, também, que para este processo, está maior a presença de metil mercaptana do que de sulfeto de hidrogênio. Na repetição 6 esta relação é desmentida, possivelmente devido a alguma variação nas condições do processo.

A presença de H_2S é previsível, pois, segundo MURRAY & RAYNER (1965), o sulfeto de sódio está em equilíbrio com o sulfeto de hidrogênio, no licor preto e este equilíbrio depende do pH do licor. Deste modo, os componentes ácidos dos gases da fornalha (SO_2 e CO_2) deslocam o equilíbrio no sentido da formação de H_2S. Esta emissão pode ser atribuída a variações nas condições da oxidação do licor preto, permitindo a passagem de sulfeto de sódio não transformado a tiossulfato.

Segundo SALANI (1997), as altas temperaturas na oxidação do licor preto (acima de 125 °C) transformam a metil mercaptana, através do ciclo

4.7. Resultados médios consolidados quanto à quantificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos

Para permitir melhor visualização das quantidades médias dos compostos reduzidos de enxofre gerados pelos dois grupos de madeira e dos dois processos testados, procurou-se consolidar, em uma única tabela, os resultados médios das Tabelas 10, 12, 14 e 16.

TABELA 17 – Quantificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos (mL de compostos por tipo; resultados médios por tratamento)

Cozimentos	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
TRS total	63,84	41,46	98,95	31,98
H_2S	1,64	3,14	9,59	1,56
MM	23,83	18,20	46,93	14,86
DMS	38,38	20,13	42,43	15,56
DMDS	0	0	0	0

A consolidação dos resultados anteriormente avaliados em uma única tabela oferece a oportunidade de se melhor entender as gerações de TRS e seus constituintes nos cozimentos das madeiras. Madeiras mais ricas em

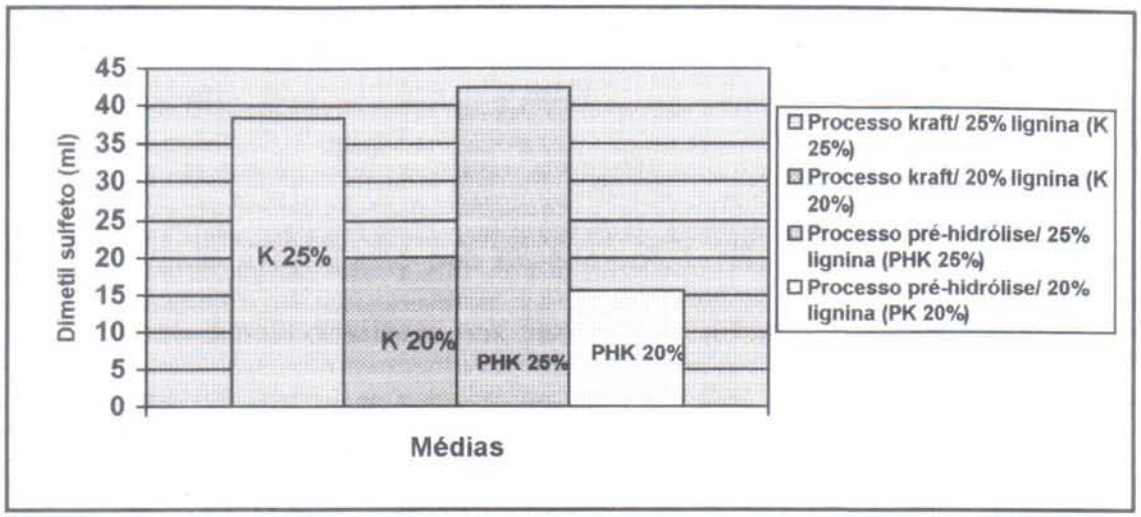


FIGURA 9 - Volumes gerados de dimetil sulfeto (mL)

Na condução deste experimento, observa-se que não ocorreu interação entre os processos de produção de celulose e os teores de lignina presentes na madeira, a nível de 5% de significância.

As emissões de dimetil sulfeto diferiram em função dos teores de lignina das madeiras utilizadas nos cozimentos, sendo que madeiras com 25% de lignina apresentaram os maiores valores médios. De acordo com RYDOHLM (1965), a formação de dimetil sulfeto ocorre em função da reação dos grupos metila da lignina com os íons metil mercapteto. CASEY (1980) afirma que dimetil sulfeto não é afetado pela alcalinidade do licor preto e que a sua formação se deve, também, à dissociação da metil mercaptana, o que justifica os comportamentos observados.

Não se observa diferença significativa entre as médias dos processos de produção de celulose kraft e celulose kraft com pré-hidrólise.

fato de ocorrer maior geração de odor na presença de madeiras com maiores teores de lignina.

4.5. Dimetil sulfeto gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para as concentrações deste gás.

TABELA 15 - Medições de dimetil sulfeto, (ppm)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	5,71	5,25	3,69	4,64
2	6,36	4,72	5,63	4,80
3	6,17	3,42	5,18	4,95
Médias	6,08	4,46	4,83	4,80

Os valores obtidos para a geração de dimetil sulfeto, para os cozimentos, são mostrados na Tabela 16.

TABELA 14 - Metil mercaptana gerada, (mL)

Cozimento	Kraft	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Pré-hidrólise kraft
Madeira	25% lignina	20% lignina	25% lignina	20% lignina
1	23,92	25,47	47,78	11,20
2	22,51	10,38	42,45	15,09
3	25,06	18,74	50,55	18,29
Médias	23,83	18,20	46,93	14,86
Desvio padrão	1,28	7,56	4,12	3,55
CV %	5,37	41,57	8,77	23,89

A Figura 8 mostra claramente que ao se usar madeira com teor de lignina de 25% obtém-se uma quantidade maior deste composto, em relação às demais condições. O Anexo 8 apresenta a análise da variância e o teste de comparação de médias deste experimento.

A Tabela 12 e a Figura 7 permitem notar a ampla variação desses dados, independentemente do processo e tipo de madeira. A maior estabilidade de valores foi observada para o processo kraft com pré-hidrólise para madeira com 20% de lignina. Entretanto, esse mesmo processo, mostrou alta variação dentro do tratamento, quando se usou a madeira com 25% de lignina.

Nesse experimento, através do teste de hipóteses, verificou-se que não ocorreram diferenças significativas entre processos, entre tipos de madeira e tampouco ocorreu interação significativa, ao nível de 5% de significância. Isso sem dúvida é resultado da variação excessiva entre os dados em alguns dos tratamentos, o que elevou o valor da diferença mínima significativa pelo teste de Tukey. Como resultado, os tratamentos foram equivalentes estatisticamente. Para conclusões mais precisas seria necessário maior número de repetições por tratamento.

De acordo com CASEY (1980), o equilíbrio da hidrólise do sulfeto de sódio é importante para a produção do íon hidrossulfeto e do sulfeto de hidrogênio. O autor também afirma que, a medida que o cozimento kraft avança, a hidrólise do sulfeto gradualmente aumenta com produção de hidrossulfeto. A medida que o pH da solução cai, pelo consumo do álcali, sulfeto de hidrogênio é formado. Com pH 10, muitos íons hidrossulfeto (HS^-) estão presentes, mas se o pH cai mais, gás sulfeto de hidrogênio é liberado. Segundo RYDHOLM (1965), o consumo de sulfeto ou hidrossulfeto, durante o cozimento kraft, tem sido matéria de discussão, e algumas dificuldades surgem na determinação analítica. MURRAY & RAYNER (1965) afirmaram

ANEXO 7 - Dados obtidos para Sulfeto de hidrogênio (mL gerados)

Sulfeto de hidrogênio (ml)					
	25% lignina Kraft	20% lignina Kraft	25% lignina Pré-hidrólise kraft	20% lignina Pré-hidrólise kraft	TOTAL
Repetição 1	0,78	3,74	8,00	1,28	13,81
Repetição 2	2,69	0,74	1,86	1,54	6,83
Repetição 3	1,44	4,93	18,90	1,87	27,14
TOTAL	4,91	9,41	28,76	4,69	47,77
Desvio padrão	0,97	2,16	8,63	0,30	
Coeficiente de variaçao	59,14	68,81	90,02	18,91	

TOTAL	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Total
25% lignina	4,91	28,76	33,67
20% lignina	9,41	4,69	14,10
Total	14,32	33,45	47,77

MÉDIAS	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Média
25% lignina	1,64	9,59	5,61
20% lignina	3,14	1,56	2,35
Médias	2,39	5,58	3,98

	GL	SQ	QM	F	Fc (5%)
Repetição	2	53,24	26,62	1,49	5,14
Processo	1	30,49	30,49	1,71	5,99
Teor de lignina	1	31,92	31,92	1,79	5,99
Interação	1	68,01	68,01	3,81	5,99
Erro	6	107,09	17,85		
Total	11	290,75			

Teste de Tukey

Tratamento	Média	
25% lignina pré-hidrólise kraft	9,59	a
20% lignina - kraft	3,14	a
25% lignina - kraft	1,64	a
20% lignina pré-hidrólise kraft	1,56	a
Delta (DMS)	10,35	

DMS = diferença mínima significativa a 5% de significância

ANEXO 9 - Dados obtidos para Dimetil sulfeto (mL gerados)

Dimetil sulfeto (ml)					
	25% lignina Kraft	20% lignina Kraft	25% lignina Pré-hidrólise kraft	20% lignina Pré-hidrólise kraft	TOTAL
Repetição 1	37,39	28,65	28,00	12,28	106,32
Repetição 2	34,86	12,29	47,41	15,28	109,85
Repetição 3	42,88	19,44	51,87	19,11	133,30
TOTAL	115,13	60,38	127,28	46,67	349,46
Desvio padrão	4,10	8,20	12,69	3,42	
Coeficiente de variaçao	10,68	40,74	29,91	22,01	

TOTAL	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Total
25% lignina	115,13	127,28	242,41
20% lignina	60,38	46,67	107,05
Total	175,51	173,95	349,46

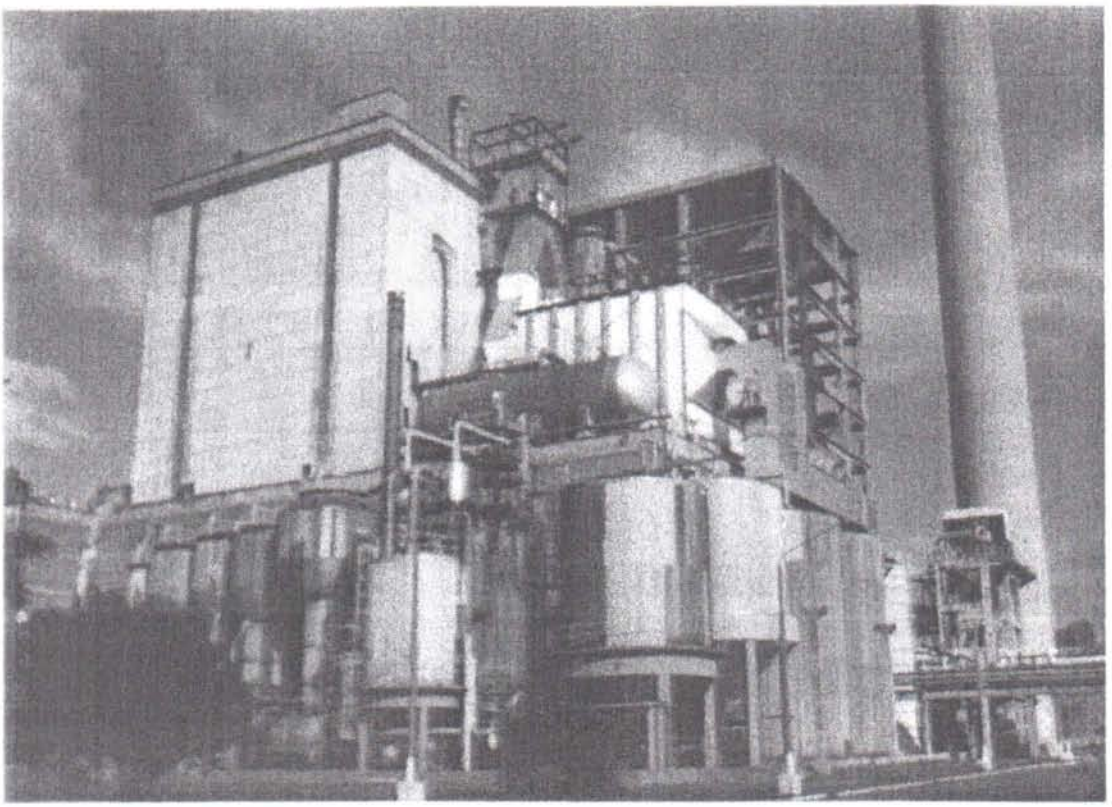
MÉDIAS	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Média
25% lignina	38,38	42,43	40,40
20% lignina	20,13	15,56	17,84
Médias	29,25	28,99	29,12

	GL	SQ	QM	F	Fc (5%)
Repetição	2	107,53	53,76	0,79	5,14
Processo	1	0,20	0,20	0,00	5,99
Teor de lignina	1	1526,74	1526,74	22,56	5,99
Interação	1	55,75	55,75	0,82	5,99
Erro	6	406,13	67,69		
Total	11	2096,35			

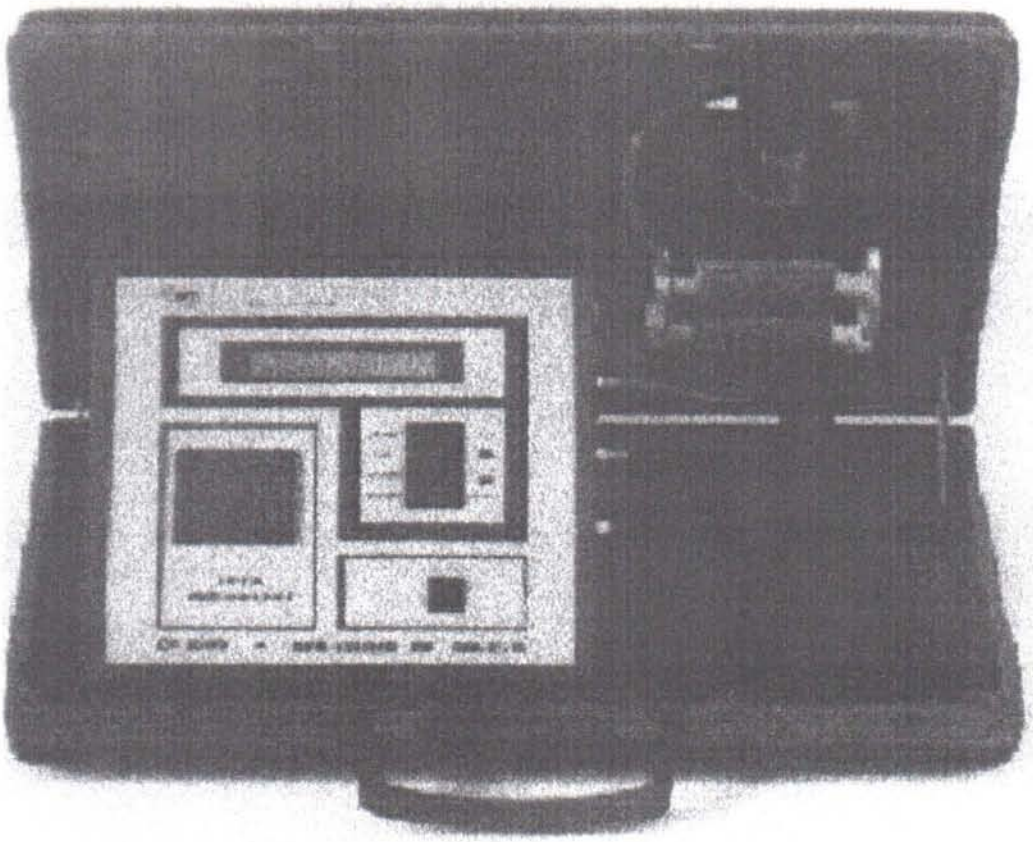
Teste de Tukey

Tratamento	Média			
25% lignina pré-hidrólise kraft	42,43	a		
25% lignina - kraft	38,38	a	b	
20% lignina - kraft	20,13		b	c
20% lignina pré-hidrólise kraft	15,56			c
Delta (DMS)	20,16			

DMS = diferença mínima significativa a 5% de significância

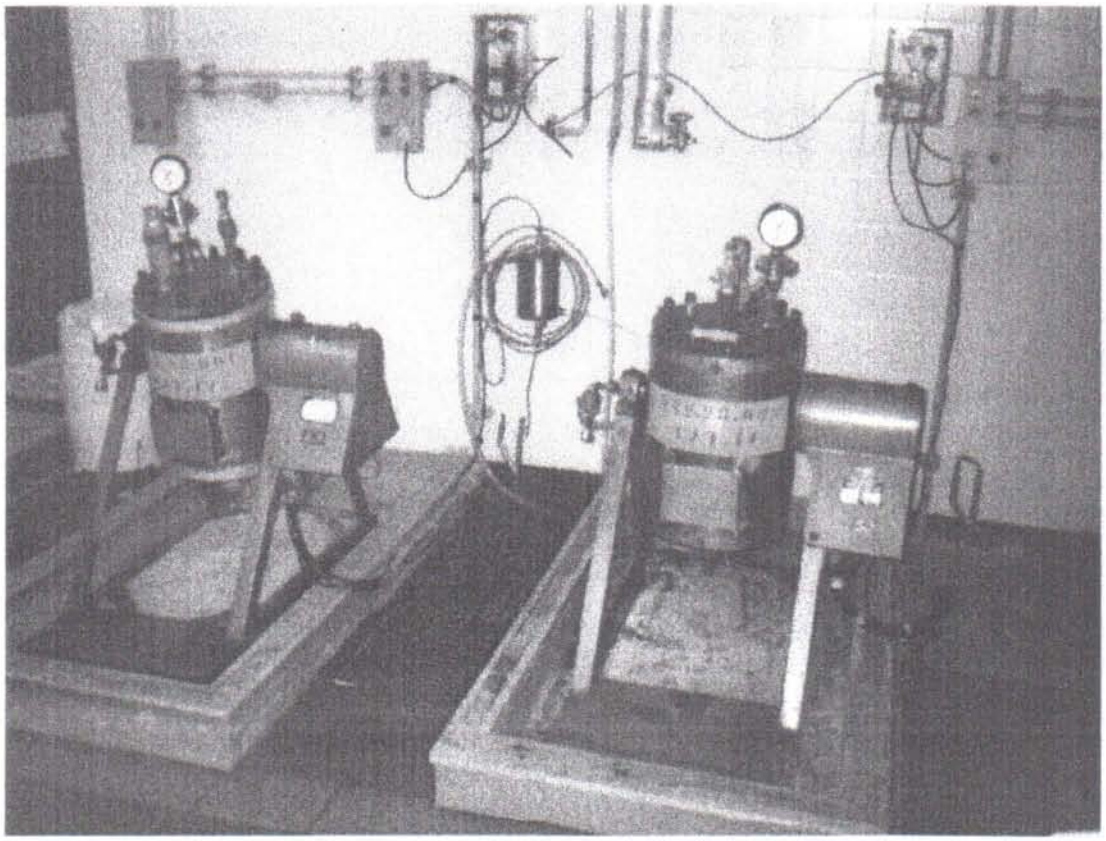


ANEXO 11 - Chaminé da caldeira de recuperação de produtos químicos da Riocell S.A.



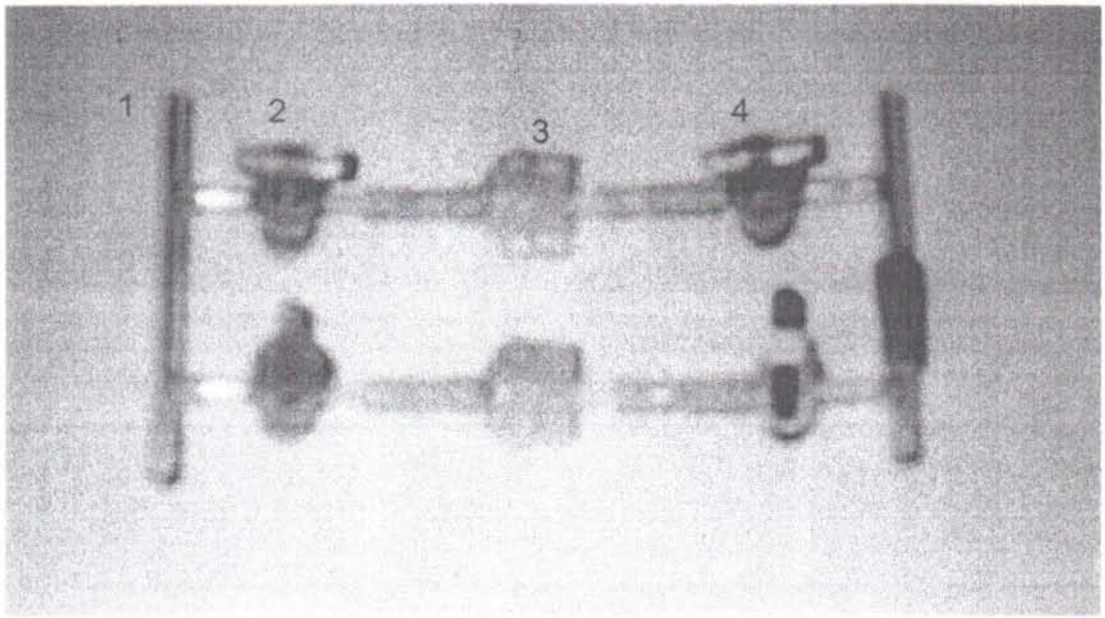
ANEXO 13 - Analisador de TRS portátil HS 600

Este foi utilizado para os testes laboratoriais. Este equipamento é composto por uma bomba de sucção, um regulador de fluxo, pela célula coulométrica e pelo módulo de indicação.



ANEXO 15 - Digestores laboratoriais

Detalhe dos equipamentos utilizados nos experimentos laboratoriais. Em destaque os dois digestores, um utilizado para o cozimento dos cavacos e outro para condensação do vapor de água formada nos cozimentos. Ao centro está o condensador usado nos experimentos de pré-hidrólise kraft



ANEXO 14 - Árvore de filtração de compostos reduzidos de enxofre

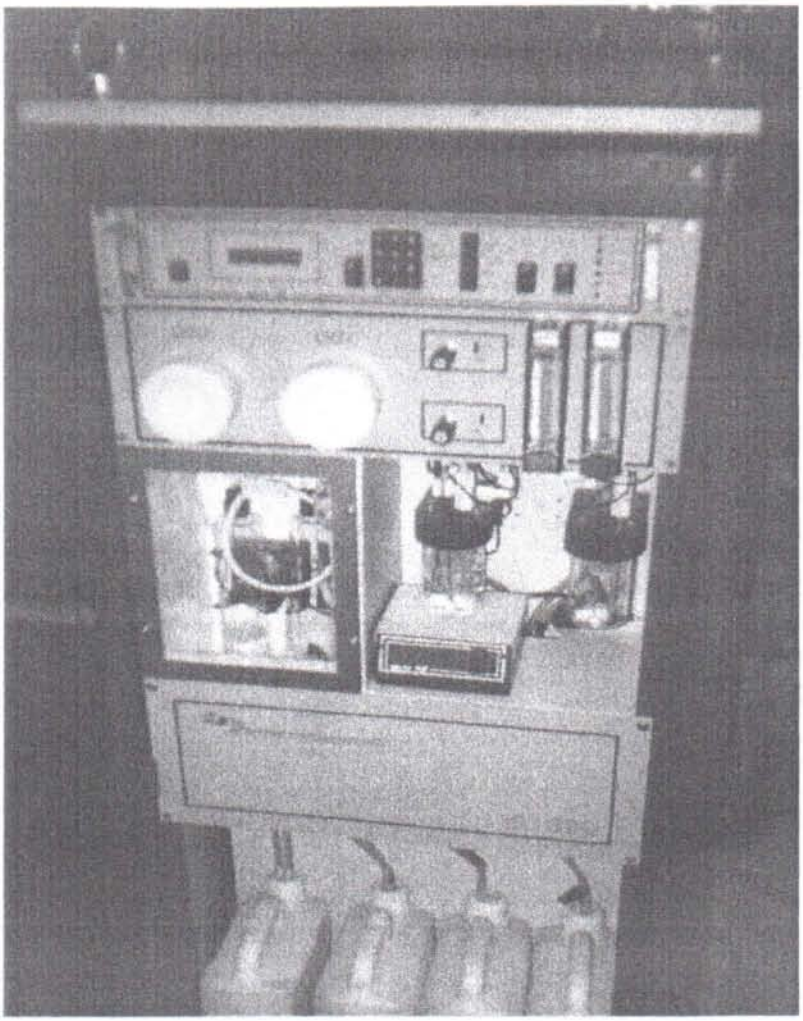
1- Entrada de amostra

2- Válvulas de bloqueio de entrada de amostra

3- Elemento de filtração

4- Válvula de bloqueio de saída de amostra

5- Saída de amostra



ANEXO 12 - Analisador de TRS HS 600

Este foi utilizado nos testes em caldeira de recuperação de produtos químicos. O mesmo é composto por uma bomba de sucção, um medidor de fluxo para ajuste da vazão de amostra, um frasco com citrato de sódio, um forno para oxidação dos gases, pela célula coulométrica (vista em destaque, sobre um agitador) e pelo módulo de indicação.

ANEXO 10 - Pátio de cavacos da Riocell S.A.

Local onde foram coletadas amostras de cavacos para os cozimentos kraft e pré-hidrólise kraft.

ANEXO 8 - Dados obtidos para Metil mercaptana (mL gerados)

Metil mercaptana (ml)					
	25% lignina Kraft	20% lignina Kraft	25% lignina Pré-hidrólise kraft	20% lignina Pré-hidrólise kraft	TOTAL
Repetição 1	23,92	25,47	47,78	11,20	108,37
Repetição 2	22,51	10,38	42,45	15,09	90,43
Repetição 3	25,06	18,73	50,55	18,29	112,64
TOTAL	71,49	54,59	140,78	44,58	311,43
Desvio padrão	1,28	7,56	4,12	3,55	
Coeficiente de variaçao	5,37	41,57	8,77	23,89	

TOTAL	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Total
25% lignina	71,49	140,78	212,27
20% lignina	54,59	44,58	99,17
Total	126,07	185,36	311,43

MÉDIAS	Kraft	Pré-hidrólise kraft	Média
25% lignina	23,83	46,93	35,38
20% lignina	18,20	14,86	16,53
Médias	21,01	30,89	25,95

	GL	SQ	QM	F	Fc (5%)
Repetição	2	69,47	34,73	1,94	5,14
Processo	1	292,91	292,91	16,38	5,99
Teor de lignina	1	1066,00	1066,00	59,60	5,99
Interação	1	524,02	524,02	29,30	5,99
Erro	6	107,31	17,89		
Total	11	2059,71			

Teste de Tukey

Tratamento	Média			
25% lignina pré-hidrólise kraft	46,93	a		
25% lignina - kraft	23,83		b	
20% lignina - kraft	18,20		b	c
20% lignina pré-hidrólise kraft	14,86			c
Delta (DMS)	10,36			

DMS = diferença mínima significativa a 5% de significância