

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**Paulo Geomar Rech**

**IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE  
GERADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT**

Porto Alegre  
2007

**Paulo Geomar Rech**

**IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE  
GERADOS NA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT**

Trabalho de conclusão de curso de  
graduação para obtenção do diploma de  
Químico Industrial pela Faculdade de Química  
da Pontifícia Universidade Católica Rio  
Grande do Sul

**Orientador: Prof. Marcus Seferin**

Porto Alegre

2007

Dedico este trabalho a minha esposa  
Cleani e ao meu filho Eduardo, pelo  
carinho, incentivo e compreensão na  
ausência durante as noites de estudo.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar aos meus pais pela minha vida e pelo exemplo de caráter, a minha irmã Gilsone Mottola pelo incentivo no ingresso da faculdade e também no decorrer da mesma e a empresa Sindus por me dar a oportunidade de desenvolver este trabalho.

## RESUMO

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 de fluorescência.

## **IDENTIFICATION OF REDUCED SULPHUR COMPOUNDS GENERATED IN KRAFT PULPING**

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 fluorescence analyzer.

## LISTA DE ABREVIATURAS

DMDS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	Dimetil dissulfeto
DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$	Dimetil Sulfeto
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfeto de Hidrogênio
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Ácido Bórico
$\text{Hg}(\text{NO}_3)$	Nitrato de Mercúrio II
mL	mililitro
MM, $\text{CH}_3\text{SH}$	Metil mercaptana
$\text{Na}_2\text{S}$	sulfeto de sódio
$\text{NaHCO}_3$	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
OSHA	Occupational Safety and Health Administration – USA
ppb	partes por bilhão e/ou $\text{mg}/\text{m}^3$
ppm	partes por milhão e/ou $\text{g}/\text{m}^3$
$\text{SO}_2$	Dióxido de enxofre
TRS	“Total reduced sulphur” – compostos reduzidos de enxofre
$\text{ZnCl}_2$	Cloreto de zinco
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
UV	Ultra Violeta

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	9
1 DESCRIÇÃO DA EMPRESA .....	10
1.1 História .....	10
1.2 Dados de identificação da Empresa .....	10
1.3 Clientes de serviço .....	11
1.4 Organograma da Empresa Sindus – Contrato Aracruz – Unidade Guaíba .....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	12
2.1 A indústria de Celulose Kraft e as emissões gasosas atmosféricas.....	12
2.2 Os compostos reduzidos de enxofre.....	12
2.2.1 Sulfeto de hidrogênio.....	13
2.2.2 Metil Mercaptanas.....	13
2.2.3 Dimetil Sulfeto .....	14
2.2.4 Dimetil disulfeto.....	14
2.3 A formação dos compostos orgânicos de enxofre na indústria Kraft .....	14
2.4 A química do licor preto.....	14
2.5 Efeito das variáveis operacionais nas emissões gasosas durante o cozimento.....	16
2.5.1 Alkali efetivo e sulfidez .....	17
2.5.2 Efeito do pH.....	18
2.5.3 Emissões gasosas dos lavadores e da depuração.....	18
2.5.4 Emissões da caldeira de recuperação.....	18
2.5.5 Emissões nos evaporadores de contato direto.....	20
2.5.6 Evaporadores de múltiplo efeito .....	21
2.5.7 Emissões no forno de Cal .....	22
2.6 Fluxograma do processo Kraft.....	24
2.7 Efeitos das emissões de compostos reduzidos de enxofre.....	24
2.8 Coleta de gases com o uso de filtros impregnados .....	27
2.9 Normas de emissão de gases TRS.....	28
3 MATERIAL E MÉTODO.....	29
3.1 Conjunto de Filtração .....	29
3.1.1 Elementos da filtração .....	29
3.1.2 Preparação das membranas .....	30
3.1.3 Preparo das soluções químicas.....	30
3.1.4 Definição da capacidade de cada filtro.....	31
3.1.5 Calibração dos analisadores.....	31
3.2 Análises dos compostos reduzidos de enxofre .....	32
3.3 Princípio da medição por fluorescência .....	33
3.3.1 Características do analisador.....	33
3.3.2 Diagrama de bloco do analisador .....	34
3.3.3 Componentes básicos do Analisador.....	34
3.4 Tratamento matemático dos dados.....	35
3.5 Testes no Tanque de dissolução.....	36
3.5.1 Variáveis operacionais verificadas durante os testes.....	36
3.5.2 Teste com os filtros .....	36
3.6 Testes no Forno de Cal .....	37



3.6.1 Variáveis operacionais do forno de cal verificadas durante os testes .....	37
3.6.2 Teste com os filtros .....	38
4 RESULTADO E DISCUSSÃO .....	39
4.1 Resultados no tanque de Dissolução .....	39
4.2 Resultados no Forno de Cal .....	40
CONCLUSÃO .....	41
REFERÊNCIAS .....	42

## INTRODUÇÃO

A fabricação de celulose pelos processos químicos se caracteriza pela digestão da madeira, que envolve o tratamento desta com soluções químicas e conduz a dissociação 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 uma solução quente (cerca de 170°C), denominada de licor branco, rica em hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), para a deslignificação da madeira. Como resultado do cozimento da madeira, tem-se a celulose e um licor preto, rico em álcali e matéria orgânica dissolvida da madeira. Esse licor deve passar por um processo de recuperação, em que, ao final, é convertido novamente em licor branco e utilizado no processo de digestão, (OSSES, 1991).

Segundo Mishal (1975), em consequência da utilização de produtos a base de enxofre na composição do licor de digestão, ocorrem reações secundárias com alguns componentes orgânicos presentes na matéria-prima, dando origem a materiais gasosos com odor desagradável, os organossulfurados. Esses compostos são o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), metilmercaptana (CH<sub>3</sub>SH), dimetilsulfeto (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S e dimetil dissulfeto (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. O conjunto desses compostos é conhecido por TRS, do inglês, "Total Reduced Sulphur" ou enxofre reduzido total, ou ainda, compostos reduzidos de enxofre.

Conforme Osses (1991), os compostos reduzidos de enxofre são severos poluentes atmosféricos, mesmo a níveis de partes por bilhão e podem causar desde irritação nas vias respiratórias até a morte.

## **1 DESCRIÇÃO DA EMPRESA**

### **1.1 HISTÓRIA**

A Sindus Tecnologia Humana é uma empresa brasileira, com sede em Porto Alegre. Fundada em 1987, que orientou suas atividades para projeto, fabricação e manutenção de instrumentação analítica. A Sindus desenvolve analisadores, sendo o único fabricante nacional e um dos poucos mundiais de analisadores de TRS (Total Reduced Sulphur). Atualmente a empresa participa de vários segmentos do mercado industrial, com mais de 600 profissionais de produção, engenharia, manutenção e marketing, qualificados e distribuídos em unidades nos principais Estados brasileiros. São equipes permanentes atuando dentro de grandes empresas.

### **1.2 DADOS DE IDENTIFICAÇÃO DA EMPRESA**

**SINDUS ANDRITZ**

Endereço: Av. Pátria, 60

Bairro: São Geraldo

Cidade: Porto Alegre/RS

CEP: 90230-070

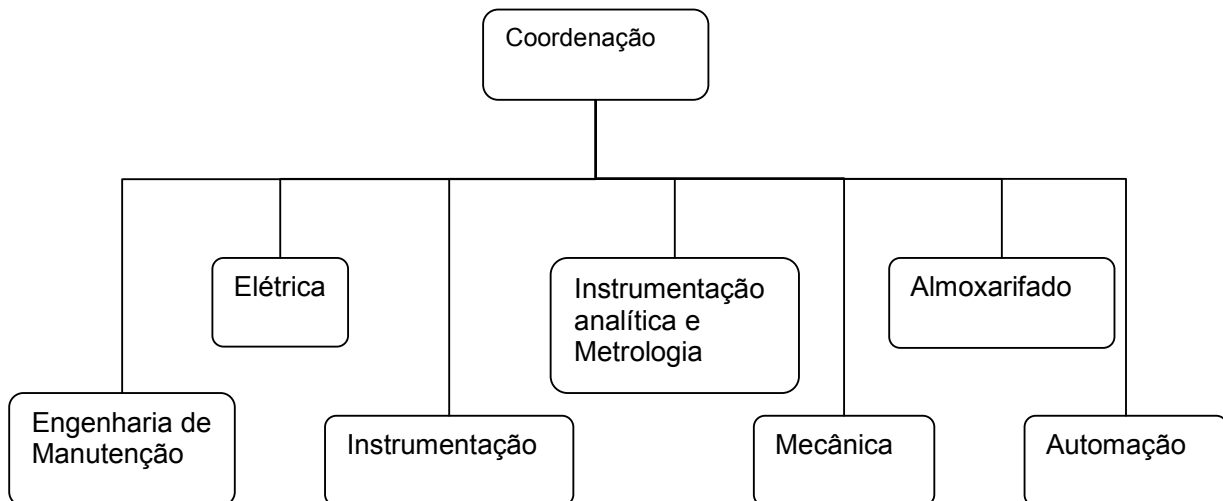
Telefone: (51) 2121-4400

### 1.3 CLIENTES DE SERVIÇO

<b>Empresa</b>	<b>Localização</b>	<b>Ramo</b>
Aracruz	Barra do Riacho - ES	Celulose
Aracruz	Guaíba - RS	Celulose e Papel
Cenibra	Belo Oriente - MG	Celulose
Cia Vale do Rio Doce	Vitória - ES	Mineração
CST	Serra - ES	Aço
Jarí Celulose	Munguba - PA	Celulose
<u>Kimberly-Clark Brasil</u>	Correia Pinto - SC	Produtos de higiene pessoal e profissional
<u>Klabin</u>	Telêmaco Borba - PR	Celulose e Papel
<u>Parker</u>	Cachoeirinha - RS	Peças Automotivas
<u>Solvay</u>	Santo André - SP	Química
<u>Sun Coke</u>	Serra - ES	Serviços de Coqueificação

**Quadro 1:** Clientes de serviço da Sindus

### 1.4 ORGANOGRAMA DA EMPRESA SINDUS – CONTRATO ARACRUZ – UNIDADE GUAÍBA



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

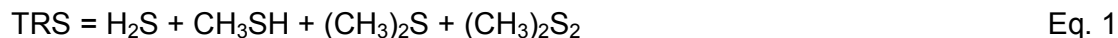
### 2.1 A INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT E AS EMISSÕES GASOSAS ATMOSFÉRICAS

Embora muitas atividades industriais, como 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. As emissões atmosféricas de indústrias kraft formam complexos e incluem particulados e compostos voláteis odorosos.

Observa-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 diretamente sobre as outras fontes, às vezes no 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 das indústrias kraft, abaixo destes valores, durante todo o tempo.

### 2.2 OS COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE

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. O TRS é definido como a soma das concentrações dos compostos reduzidos de enxofre presentes em um ponto de emissões, conforme vista na equação 1. Em geral, os diferentes constituintes são apresentados como equivalentes do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), e expressos como partes por milhão (ppm volume/volume de  $H_2S$ ).



Onde:

TRS = Total Reduced sulphur, em ppm, equivalente a  $\text{H}_2\text{S}$  base gases isentos de umidade, às vezes corrigidos para um nível constante de oxigênio;

$\text{H}_2\text{S}$  = Sulfeto de hidrogênio, expresso em ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ ;

$\text{CH}_3\text{SH}$  = Metil mercaptana, expresso em ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ ;

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$  = Dimetil Sulfeto, expresso em ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ ;

$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  = Dimetil dissulfeto, expresso em ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 2.2.1 Sulfeto de hidrogênio

Sulfeto de hidrogênio é o principal responsável pelo odor nas emissões gasosas no processo kraft. É um gás incolor com odor desagradável, tóxico, mesmo em pequenas quantidades. Seu peso molecular é de 34,08 g/mol, seu ponto de fusão é de  $-80,49^\circ\text{C}$  e seu ponto de ebulição é de  $60,33^\circ\text{C}$ .

A formação de sulfeto de hidrogênio ocorre devido à mudança de equilíbrio entre  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{NaSH}$ - $\text{Na}_2\text{S}$  no licor preto e a quantidade de sulfeto de hidrogênio emitido depende do pH e da temperatura deste licor.

### 2.2.2 Metil Mercaptanas

Metil mercaptana é formada durante o cozimento kraft e está presente, em baixas concentrações, dissolvida no licor preto.

A MM é um ácido fraco que se dissocia em meio aquoso. É extremamente mal cheiroso, ainda em baixas concentrações. Sua temperatura de ebulição é  $5,8^\circ\text{C}$  e está presente no licor preto na forma de sal de sódio, ou seja, metil mercaptato de sódio. Este reage com a água para formar o gás, segundo a equação 2.



### 2.2.3 Dimetil Sulfeto

Dimetil Sulfeto é um líquido neutro com temperatura de ebulição de 38 °C. Em estado puro, não tem odor desagradável. Destila mais rapidamente do licor negro que o sulfeto de hidrogênio ou metil mercaptana. Como é líquido a temperatura normal (20°C) pode ser condensado a partir dos vapores contaminados com ele.

### 2.2.4 Dimetil disulfeto

Dimetil Sulfeto é um líquido neutro. Sua temperatura de ebulição é de 112°C. Tem um odor um pouco menos desagradável que a Metli mercaptana e forma-se pela oxidação da metil mercaptana, segundo a equação 3.



## 2.3 A FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE NA INDÚSTRIA KRAFT

Os compostos reduzidos de enxofre podem estar, caracterizados em três grupos:

- a) Gases da caldeira de recuperação;
- b) Gases de fontes de pequenos volumes e de altas concentrações, como os da descarga e degasagem do digestor, evaporadores, etc. Estes gases são normalmente enviados para queima na caldeira de recuperação ou incinerador de gases.
- c) Gases de fontes de grande volume e alta concentração, como tanque de dissolução, forno de cal.

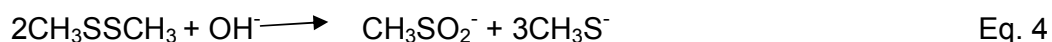
## 2.4 A QUÍMICA DO LICOR PRETO

Conforme SALANI (1997), o licor preto que deixa a área de cozimento tem cerca de 15 % de sólidos, dos quais 1/3 são produtos da deslignificação da madeira, 1/2 são produtos degradados de carboidratos, 1/10 sulfetos de sódio e hidróxido de

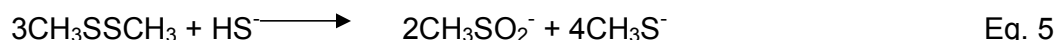
sódio e menos de 1% são compostos orgânicos sulfurados. Os compostos mal odorosos, emitidos em vários pontos do processo, derivam-se principalmente do sulfeto de sódio, através de uma hidrólise que depende do pH da solução. O sulfeto de sódio será liberado do licor preto em condições onde haja pH abaixo de 10. Isto ocorre principalmente nos evaporadores de contato direto, onde o SO<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub> 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 é permanente na solução. Isto é explicado através da hidrólise do Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. A metilmercaptana é convertida a dimetil dissulfeto na presença de oxigênio molecular, em meio básico. Já dimetil dissulfeto não sofre oxidação nas condições encontradas na oxidação do licor preto (<100°C), mas sofre decomposição hidrolítica na presença de OH<sup>-</sup> e HS<sup>-</sup>, tendo a MeSH como um dos produtos. As equações a seguir demonstram essas reações.



ou



Segundo SALANI (1997), com estas reações, obtém-se a formação de ácido metanosulfínico (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>H) e ácido metanosulfônico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H), 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<sub>2</sub>S, 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, em que a temperatura é inferior a 100°C, o Na<sub>2</sub>S é rapidamente oxidado a tiosulfato de sódio. Ao mesmo tempo em que se deseja a oxidação do Na<sub>2</sub>S, o consumo deste reduz significativamente a velocidade de conversão de metil mercaptana e dimetil dissulfeto a produtos não voláteis. Isto provocará a acumulação de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e sua lenta hidrólise pelos ânions OH<sup>-</sup>, regenerando MeSH. A velocidade e extensão destes fenômenos dependerão do tempo de estocagem e da temperatura (SALANI, 1997).

Também, segundo SALANI (1997), a energia de ativação da hidrólise do Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 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 a 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<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. A autora afirma também que, durante a oxidação do licor negro, a eliminação de cadeias laterais de estruturas fenólicas da lignina pode 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.

## 2.5 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 metilmercaptana 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  $\text{Me}_2\text{S}$  no início do cozimento deve ser zero e aumenta gradualmente, até atingir um determinado valor em que, sob condições isotérmicas controladas, o rendimento molar de  $\text{MeSH}$  e  $\text{Me}_2\text{S}$  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  $\text{MeSH}$  em  $\text{Me}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , conforme a equação 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 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 apresentados 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  $\text{MeSH}$  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, conseqüentemente, um aumento na carga alcalina resultará na redução na quantidade de MeSH e Me<sub>2</sub>S formados durante o cozimento. Um aumento na carga alcalina efetiva também reduz o odor na medida em que isto aumenta a taxa de deslignificação sem afetar a quantidade de odor formado.

### **2.5.2 Efeito do pH**

Conforme SALANI (1997), a perda de H<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S neste pH é menor.

### **2.5.3 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<sub>2</sub>S entram em equilíbrio. Baixo pH também causa aumento na concentração de H<sub>2</sub>S 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 as temperaturas, turbulência, etc. Geralmente as emissões odorosas são baixas e usualmente são canalizadas através da calota e da degasagem.

### **2.5.4 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 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 tiosulfatos 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 60-80% 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 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) em sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). 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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e água, algumas condições, como temperatura, excesso de oxigênio, tempo 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  $\text{H}_2\text{S}$  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 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 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. Os mínimos 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.

### **2.5.5 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 maiores

com a presença de licor oxidado. A absorção de SO<sub>2</sub> E CO<sub>2</sub> ocorre da seguinte forma:



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.



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).

### 2.5.6 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

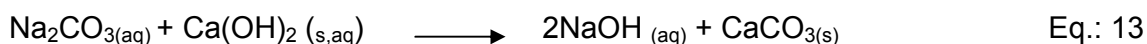
superfície de troca. Um condensador de gases é utilizado para separar os gases não condensados. Em geral, esses gases são incinerados.

### 2.5.7 Emissões no forno de Cal

Segundo FOELKEL et al. (1983), o forno de cal tem sido considerado como uma fonte importante de gases sulfurosos.

O forno de cal é usado para converter lama de cal em cal para que seja reusada na planta de caustificação no processo de recuperação Kraft. Muitos dos problemas encontrados nas operações do forno de cal podem ser relacionados com a química do forno, incluindo emissões de TRS e SO<sub>2</sub>, formação de cinzas, anéis e incrustação do refratário.

Na planta de caustificação, óxido de cálcio é usado para converter carbono de sódio do licor verde para produzir hidróxido de sódio.



A reação de caustificação precipita carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), o qual é separado do licor, lavado para remover o licor residual e desaguado num filtro de pré-camada até uma concentração de sólidos de 70% ou mais. A lama de cal resultante é alimentada ao forno rotativo onde é secada e aquecida em contra corrente pelos gases da combustão provenientes de queimador de gás ou óleo na outra extremidade do forno. Com a temperatura da lama em 815°C na zona de calcificação do forno o CaCO<sub>3</sub> decompõe em CaO e CO<sub>2</sub> reação 3. a cal recuperada é reusada no processo de caustificação.



O principal componente dos gases mal cheirosos de TRS (enxofre reduzido total) emitidos no forno de cal é sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), o qual é derivado de duas fontes diferentes:

- 1) Combustível na parte frontal; e

## 2) Lama de cal na alimentação.

Na parte frontal de fornos que queimam óleo com alta concentração de enxofre, coques de petróleo e/ou gases não condensáveis concentrados (CNCG), H<sub>2</sub>S se forma como resultado das reações entre enxofre e hidrogênio no combustível sob condições locais reduzidas, causadas por baixa eficiência da queima. Em fornos que queimam CNCG, H<sub>2</sub>S é um dos principais componentes desses gases. Na parte da alimentação, H<sub>2</sub>S se forma como resultado da reação entre sulfitos no licor branco residual presente na lama, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nos gases do forno.

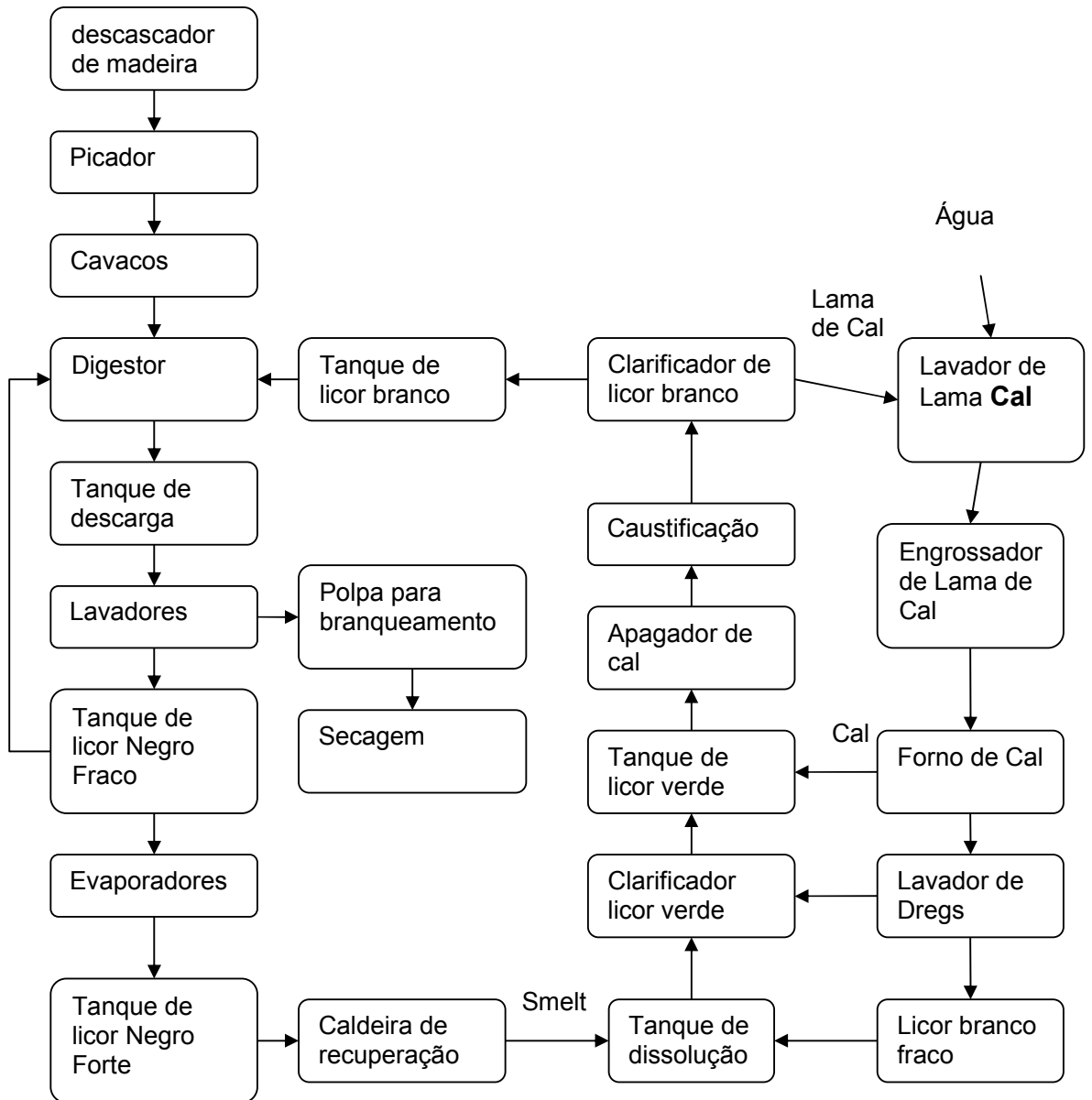
Visto que a concentração de O<sub>2</sub> em excesso nos gases do forno é normalmente de 2 a 3%, e a temperatura do gás na parte frontal é muito maior que 1000°C, H<sub>2</sub>S será oxidado rapidamente na forma de SO<sub>2</sub>, se for bem misturado com oxigênio.



Em temperaturas acima de 550°C a oxidação de H<sub>2</sub>S se completa em menos de um segundo, enquanto que abaixo de 350°C, pouca oxidação é observada mesmo com 5% de oxigênio. Os resultados indicam que se H<sub>2</sub>S se origina na lama de cal da alimentação onde as temperaturas da lama e do gás são inferiores a 100°C e 350°C respectivamente, ele não pode ser oxidado a SO<sub>2</sub> e logo contribui com as emissões de TRS. Por outro lado, se o H<sub>2</sub>S se origina no queimador, isto indica que existe insuficiente fornecimento de O<sub>2</sub> ou a eficiência do queimador está baixa, e que os gases não estão sendo bem misturados.



## 2.6 FLUXOGRAMA DO PROCESSO KRAFT



## 2.7 EFEITOS DAS EMISSÕES DE COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE

Os compostos reduzidos de enxofre têm sido amplamente estudados, 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 e estes odores são muito subjetivos, 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 sanguínea, 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 1.

**Tabela1 – Efeitos do sulfeto de hidrogênio sobre o homem**

Sulfeto de Hidrogênio - ppm	Efeitos
$7.2 \times 10^{-4} - 3.2 \times 10^{-2}$	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).

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, diarreia, 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, vômito, 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 superfície. Por outro lado, cobre ou prata perdem o brilho rapidamente na presença de H<sub>2</sub>S.

De acordo com WIMBERRY (1985), emissões de H<sub>2</sub>S podem ser prejudiciais à vegetação. A Tabela 2 indica o tempo onde vários tipos de vegetação sofrem até 50% de danos, quando expostas a 1100 ppm de H<sub>2</sub>S.

**Tabela 2 – Tempo em que 50% da superfície das plantas é danificada, quando expostas a 1100 ppm de H<sub>2</sub>S**

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<sub>2</sub>S por 5 horas. Após 5 horas nessas condições, das 29 espécies analisadas, houve prejuízos em pequenos números das

mesmas. Samambaias, maçãs, cerejas, pêssegos e repolhos mostraram graves danos com concentração de 420 ppm de H<sub>2</sub>S. Geralmente, sulfeto de hidrogênio danifica mais as plantas jovens do que aquelas de média idade ou mais velhas. Os sintomas exteriores típicos são murcharão 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 têm 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).

## 2.8 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.

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 3 são mostrados os reagentes que apresentam o melhor desempenho na seleção dos poluentes e o percentual retido de cada um destes.

**Tabela 3 - Melhores filtros seletivos – percentual de retenção**

Reagente	H <sub>2</sub> S	MM	DMS	DMDS
NaHCO <sub>3</sub>	10	4	5	3
ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	100	0	5	5
Membrana de prata	100	100	0	0
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ácido tartárico	100	100	85	10
AgNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + ácido tartárico	100	100	100	100

Fonte: ADAMS (1969)

Os filtros devem ser dispostos em ordem, exatamente conforme mostrado na Tabela 3, para se obter resultados que possam ser matematicamente trabalhados. A concentração mínima detectável para SO<sub>2</sub> é de 20 ppb, para H<sub>2</sub>S é 5 ppb, MM é 10 ppb, DMS é 15 ppb e para DMDS é 3 ppb, nas amostras do gás (ADAMS, 1969).

## 2.9 NORMAS DE EMISSÃO DE GASES TRS

Segundo OSSES (1991), as normas de emissões de gases são aplicadas às indústrias de celulose com a finalidade de evitar odores desagradáveis nas vizinhanças e, que, dependendo das condições atmosféricas, pode alcançar grandes extensões ao seu redor. A tabela 4 resume os valores aceitos em países com legislação sobre a emissão de TRS.

**Tabela 4 – Parâmetros tópicos de emissão de compostos de TRS.**

País	Área	Unidade	TRS, H <sub>2</sub> S
EE. UU	C. Recuperação	ppm <sub>v</sub> , a 8% de O <sub>2</sub>	5
	Forno de Cal	ppm <sub>v</sub> , a 10% de O <sub>2</sub>	10
		ppm <sub>v</sub> , a 10% de O <sub>2</sub>	10
Canadá	Em cada uma das áreas	ppm <sub>v</sub> , a 8% de O <sub>2</sub>	20
Suécia	C. Recuperação	mg/Ndm <sup>3</sup>	10
	Forno de Cal	mg/Ndm <sup>3</sup>	50

Fonte: OSSES (1991)

### 3 MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 CONJUNTO DE FILTRAÇÃO

Para a realização do experimento, foi montado um conjunto de filtração que possibilitasse a aplicação dos filtros precedendo o analisador UV de TRS. Cada filtro foi composto por uma membrana Millipore dentro de um suporte “Swinnex”.

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 esta, desviando o fluxo diretamente para o analisador. As válvulas foram confeccionadas em vidro e a tubulação utilizada foi de teflon e as conexões em polipropileno. Esses cuidados foram necessários para não haver a absorção ou reação dos compostos reduzidos de enxofre por esses componentes do sistema de amostragem. Um esquema desse arranjo é visto na Figura 1.

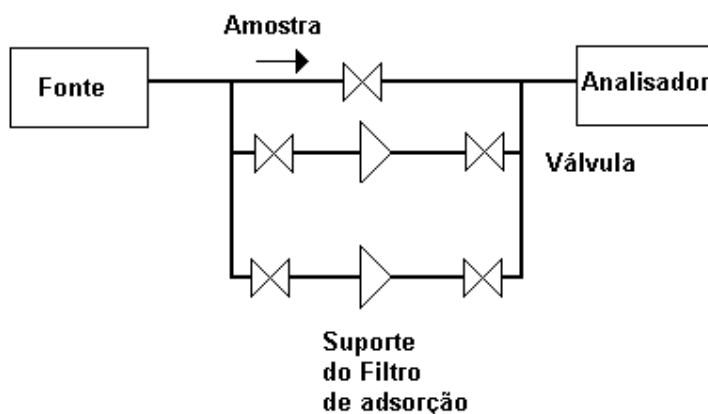


Figura 1 – arvore de filtração

##### 3.1.1 Elementos da 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 0,8  $\mu\text{m}$ . Também foram utilizadas as membranas de prata de código AG4502500, com porosidade de 0,45 $\mu\text{m}$  e 25 mm de diâmetro. O modelo dos suportes de filtros empregados foi Swinnex, em polipropileno e 25 mm de diâmetro, de código SX0002500.

**Tabela 5 - Melhores filtros seletivos – percentual de retenção**

Reagente	H <sub>2</sub> S	MM	DMS	DMDS
NaHCO <sub>3</sub>	10	4	5	3
ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	100	0	5	5
Membrana de prata	100	100	0	0
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ácido tartárico	100	100	85	10
AgNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + ácido tartárico	100	100	100	100

Fonte: Adams, 1969

Essa pesquisa buscou a caracterização dos compostos reduzidos de enxofre, pelo uso de filtros impregnados com soluções químicas, durante as produções de celulose kraft. Os compostos reduzidos de enxofre foram analisados por um analisador de fluorescência por UV que se caracteriza pela precisão dos resultados, a nível de partes por milhão.

### 3.1.2 Preparação das membranas

Cada membrana sofreu a impregnação de uma determinada solução, conforme recomendado por Adams *et al.* (1968), durante 30 minutos. Após esse período, foi removido o excesso de reagente e estas secaram ao ar em suportes de vidro. Os filtros foram estocados separadamente. O pH das soluções onde as membranas ficaram em impregnação foi determinado com o uso de um pHmetro de bancada.

### 3.1.3 Preparo das soluções químicas

As soluções químicas, que foram preparadas com concentração de 5%, indicadas por Adams *et al.* (1968), são as seguintes:

- a) Bicarbonato de sódio, pH 7,0 - 11,0;
- b) mistura de cloreto de zinco e ácido bórico, pH 4,0 - 5,0;
- c) mistura de nitrato de mercúrio e ácido tartárico, pH 1,0;
- d) mistura de nitrato de prata, ácido bórico e ácido tartárico, pH 2,0.

### 3.1.4 Definição da capacidade de cada filtro

Para a análise foi necessário definir a capacidade de absorção de cada filtro após a impregnação com os reagentes químicos. Para tanto, foi utilizado um cilindro de gás de calibração, o H<sub>2</sub>S 500 ppm. O gás proveniente do cilindro foi diluído a 5 ppm e alimentado no analisador. Após, os filtros foram colocados a absorver o gás até a sua saturação.

**Tabela 6 - Tempo para utilização dos filtros até a saturação.**

Filtro	Tempo máximo
ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2 min e 12 seg
membrana de prata	5 min e 20 seg
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ácido tartarico	1 min e 35 seg
AgNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + ácido tartarico	15 min

A definição destes prazos foi importante para saber o tempo disponível para a leitura dos valores durante a amostragem dos gases avaliados.

### 3.1.5 Calibração dos analisadores

Antes dos testes os analisadores foram calibrados com uma diluição do gás de um cilindro de mistura padrão de H<sub>2</sub>S 8 ppm com balanço em N<sub>2</sub> ( Anexo I).

Abaixo dados da mistura de calibração:

- Fabricante: Air Products
- Composição da mistura: Sulfeto de Hidrogênio 8,10 µmol/mol
- Balanço: Nitrogênio
- Incerteza: ± 0,08 µmol/mol
- Data fabricação: 12/05/06
- Validade: 60 meses



### 3.2 ANÁLISES DOS COMPOSTOS REDUZIDOS DE ENXOFRE

Os equipamentos analíticos utilizados para as análises dos compostos reduzidos de enxofre são da marca Sindus Instrumentação, método coulométrico e HORIBA, fluorescência por ultravioleta.

O conjunto para medição dos compostos reduzidos de enxofre foi constituído nas seguintes partes:

- Sistema de condicionamento de amostra, com a finalidade de enviar a amostra gasosa para o analisador isenta de umidade e material particulado (anexo F).
- Analisador de TRS marca Sindus para circulação, tratamento secundário da amostra e medição contínua de TRS (Anexo G).
- Lavador com citrato de sódio tem a finalidade de absorver o  $\text{SO}_2$  presente na amostra (Anexo E).
- Forno de oxidação - realiza a oxidação do gás de amostra (TRS) convertendo-o em  $\text{SO}_2$ . Sua temperatura é mantida em  $800^\circ\text{C}$ . Esse valor pode ser alterado em  $\pm 100^\circ\text{C}$  (Anexo D);
- Analisador de  $\text{SO}_2$ , escala de leitura de 0 a 5 ppm, marca Horiba, modelo APSA-360. O princípio de detecção desse analisador é a fluorescência por ultravioleta. Utilizado para a leitura em ppm da amostra após os filtros seletivos (Anexo C).

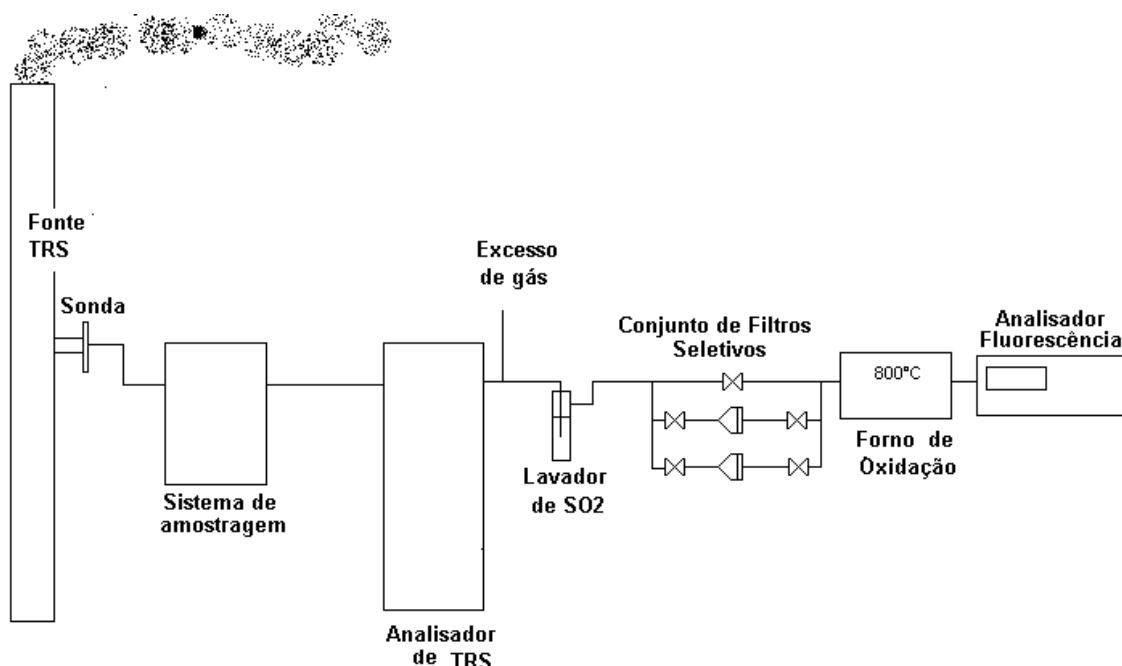


Figura 2 – Conjunto para análise de TRS

Efetuu-se a separação seletiva dos compostos via sistema de filtração e definição da quantidade destes 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  $\text{SO}_2$  no forno, à temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , e enviados ao analisador Horiba de  $\text{SO}_2$  pelo qual se procedeu à leitura de concentração dos gases resultantes. Os valores foram expressos em termos de  $\text{H}_2\text{S}$ . 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.

### 3.3 PRINCÍPIO DA MEDIÇÃO POR FLUORESCÊNCIA

Fluorescência é um processo em que um átomo ou molécula absorve luz em um comprimento de onda e rapidamente transmite luz, normalmente para um comprimento de onda maior.

Todos os átomos e moléculas absorvem luz para um comprimento de onda característico para aquela molécula. Esta absorção espectral pode servir para identificar e determinar a concentração para todos os átomos ou moléculas.  $\text{SO}_2$  é um exemplo de molécula que pode ser determinada sua concentração pela técnica de fluorescência.

Uma das vantagens da medição por fluorescência é que esta técnica é 100 a 1000 vezes mais sensível que os correspondentes métodos de absorção.

#### 3.3.1 Características do analisador

- Fabricante: Horiba
- Modelo: APSA-360
- Método de medição: Ultravioleta – Fluorescência
- Faixa de medição: 0 – 5 ppm
- Limite de detecção: 0,005 ppm
- Precisão: 0,005 ppm
- *Drift* de Zero (24 horas): +/- 0,005 ppm
- Interferentes:

- NO <sub>2</sub> (0,5 ppm)	+/- 0,02 ppm
- NO (0,5 ppm)	+/- 0,02 ppm
- O <sub>3</sub> (0,5 ppm)	+/- 0,02 ppm
- Naphthalene (0,05 ppm)	+/- 0,02 ppm
- M-xylene (0,2 ppm)	+/- 0,02 ppm
- H <sub>2</sub> O (20.000 ppm)	+/- 0,02 ppm

### 3.3.2 Diagrama de bloco do analisador

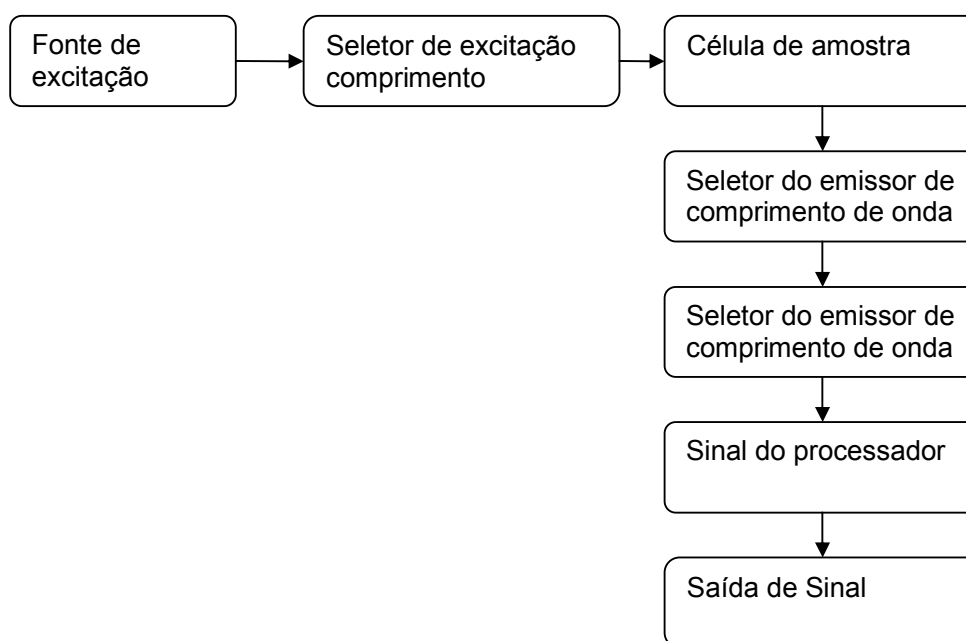


Figura 3 - Diagrama do analisador

### 3.3.3 Componentes básicos do Analisador

- Fonte de excitação – utiliza pulso de uma lâmpada de xenônio.
- Seletor de comprimento de onda.
- Célula de amostra – O APSA-360 utiliza um sistema de espelhos e lentes para maximizar a quantidade de fluorescência colocado no detector.
- Seletor de emissão de comprimento de onda - Utiliza um filtro de vidro para selecionar a região do comprimento de onda em que a fluorescência do SO<sub>2</sub> é conhecida.
- Detector - trabalha em um comprimento de onda de 240 a 420 nm

f) Processador de Sinal

### 3.4 TRATAMENTO MATEMÁTICO DOS DADOS

Depois de obtidos os dados referentes às emissões de compostos reduzidos de enxofre, pela técnica de filtração seletiva e detecção pelo analisador UV, foi necessário efetuar o tratamento matemático destes, devido ao fato de que cada filtro apresentou um percentual de retenção característico. O tratamento dos dados foi feito com a aplicação de equações, e a sua solução mediante cálculo de um sistema de 4 equações, para que fossem determinados os valores, em ppm, dos compostos absorvidos pelos filtros. Equações 13, 14, 15, 16 formadas como percentuais de absorção de cada filtro, estão a seguir discriminadas:

Sem filtro

$$1,00 \text{ H}_2\text{S} + 1,00 \text{ MM} + 1,00 \text{ DMS} + 1,00 \text{ DMDS} = \text{X1} \quad \text{Eq. 12}$$

Filtro 1:  $\text{NaHCO}_3$

$$0,90 \text{ H}_2\text{S} + 0,96 \text{ MM} + 0,95 \text{ DMS} + 0,97 \text{ DMDS} = \text{X2} \quad \text{Eq. 13}$$

Filtro 2:  $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$

$$0,00 \text{ H}_2\text{S} + 0,96 \text{ MM} + 0,95 \text{ DMS} + 0,97 \text{ DMDS} = \text{X3} \quad \text{Eq. 14}$$

Filtro 3: Membrana de Prata

$$0,00 \text{ H}_2\text{S} + 0,00 \text{ MM} + 0,95 \text{ DMS} + 0,97 \text{ DMDS} = \text{X4} \quad \text{Eq. 15}$$

Filtro 4:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{ácido tartárico}$

$$0,00 \text{ H}_2\text{S} + 0,00 \text{ MM} + 0,15 \text{ DMS} + 0,90 \text{ DMDS} = \text{X5} \quad \text{Eq. 16}$$

Filtro 5:  $\text{AgNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{ácido tartárico}$

$$0,00 \text{ H}_2\text{S} + 0,00 \text{ MM} + 0,00 \text{ DMS} + 0,00 \text{ DMDS} = \text{X6} \quad \text{Eq. 17}$$

A equação 12 serviu apenas para verificação dos resultados, uma vez que a soma dos valores calculados através dos filtros deveria ser semelhante ao valor obtido sem os filtros. O mesmo ocorreu com a equação 17, pois com o uso do

conjunto de filtros número 5 tivemos a retenção do total dos gases compostos de enxofre, não sendo importante para o experimento.

### 3.5 TESTES NO TANQUE DE DISSOLUÇÃO

Esta fonte de TRS, o tanque de dissolução, foi escolhida para os testes nos filtros seletivos pelos seguintes motivos:

- a) Representa uma fonte de grande volume de gás e alta concentração de TRS
- b) As reações são semelhantes as da queima do licor preto na caldeira de recuperação. Na caldeira de Recuperação as emissões de TRS são nulas devido a injeções do ar terciário que alimenta a queima e serve como selo para isolar os gases que contem os compostos de enxofre, estes mesmos compostos são eliminados na chaminé do tanque de dissolução.
- c) Facilidade de amostra já tratada pelo sistema de medição contínua existente.
- d) O sistema foi instalado em ambiente climatizado.

#### 3.5.1 Variáveis operacionais verificadas durante os testes

- |  |                        |
|--|------------------------|
| a) Fluxo de soda cáustica para tanque de dissolução:   | 1,5m <sup>3</sup> /h   |
| b) Fluxo de licor fraco para chuveiros lavadores:      | 15m <sup>3</sup> /h    |
| c) Densidade do licor:                                 | 1,13Kg/dm <sup>3</sup> |
| d) Nível do tanque de Dissolução:                      | 55%                    |
| e) Queima de sólidos secos na caldeira de Recuperação: | 1950 t/dia             |

#### 3.5.2 Teste com os filtros

**Tabela 8 - Indicação no analisador após cada filtro seletivo**

Reagente	Repetição 1(ppm)	Repetição 2(ppm)	Repetição 3(ppm)
Sem filtro	2,149	1,185	1,962
NaHCO <sub>3</sub>	1,962	1,701	1,730
ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,435	0,519	0,480
Membrana de prata	0,242	0,271	0,266
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ácido	0,135	0,131	0,147

tartárico			
AgNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + ácido tartárico	0,002	0,003	0,001

As leituras para o último filtro não foi de 0,000 ppm como se esperava, já que o filtro deveria absorver todos os compostos. Como a incerteza do analisador é  $\pm$  0,005 ppm, os valores com uma diferença até 0,005 ppm foram considerados 0,000 ppm.

### 3.6 TESTES NO FORNO DE CAL

Esta fonte de TRS, o Forno de cal, foi escolhida para os testes nos filtros seletivos pelos seguintes motivos:

- a) As emissões não são oriundas diretamente do licor preto. O forno queima óleo com alta concentração de enxofre, e/ou gases não condensáveis concentrados (CNCG).
- b) Facilidade de amostra já tratada pelo sistema existente de medição contínua.
- c) O sistema foi instalado em ambiente climatizado.

#### 3.6.1 Variáveis operacionais do forno de cal verificadas durante os testes

- a) Fluxo de lama na entrada: 750 Kg/min
- b) Temperatura da zona de queima: 1150°C
- c) Temperatura do sistema de correntes: 674°C
- d) Temp. extremidade alimentação de lama: 420°C
- e) Temperatura dos gases de saída: 330°C
- f) Fluxo de óleo para queimadores: 1104Kg/h
- g) Pressão da saída dos gases: 6,4 mm H<sub>2</sub>O
- h) Concentração de O<sub>2</sub> saída dos gases: 1,9 %
- i) Sulfididade do licor: 24,4%

### 3.6.2 Teste com os filtros

**Tabela 9 – Indicação no analisador após cada filtro seletivo**

Reagente	Repetição 1(ppm)	Repetição 2(ppm)	Repetição 3(ppm)
Sem filtro	2,030	2,162	2,206
NaHCO <sub>3</sub>	1,851	1,968	2,011
ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,398	0,380	0,423
Membrana de prata	0,177	0,178	0,204
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ácido tartárico	0,089	0,086	0,405
AgNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + ácido tartárico	0,004	-0,002	0,003

As leituras para o último filtro não foram 0,000 ppm como se esperava, já que o filtro deveria absorver todos os compostos. Como a incerteza do analisador é  $\pm 0,005$  ppm os valores com uma diferença até 0,005 ppm foram considerados 0,000 ppm.

## 4 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 4.1 RESULTADOS NO TANQUE DE DISSOLUÇÃO

Os dados coletados no Tanque de dissolução são expressos em ppm para diversos constituintes do enxofre total reduzido. A tabela 10 mostra os dados encontrados para 3 repetições.

**Tabela 10 – Concentrações de TRS no tanque de dissolução (ppm)**

Repetições	1	2	3	média
H <sub>2</sub> S	1,704	1,321	1,398	1,474
MM	0,203	0,260	0,225	0,229
DMS	0,110	0,150	0,123	0,127
DMDS	0,132	0,121	0,143	0,132
TRS	2,149	1,852	1,889	1,962

Percebe-se a presença predominante de sulfeto de hidrogênio em relação aos demais compostos.

A presença de H<sub>2</sub>S é previsível, pois 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 deslocam o equilíbrio no sentido da formação do H<sub>2</sub>S. Esta emissão pode ser atribuída a variações nas condições da oxidação do licor preto, permitindo a passagem de sulfeto de sódio não transformado em tiosulfato.

Segundo SALANI (1997), as altas temperaturas na oxidação do licor preto (acima de 125°C) transformam a metil mercaptana através do ciclo oxidação – redução, no qual o dissulfeto é intermediário. No ciclo a 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 do ciclo.



#### 4.2 RESULTADOS NO FORNO DE CAL

Os dados coletados no Forno de Cal são expressos em ppm, para diversos constituintes do enxofre total reduzido. A tabela 11 mostra os dados encontrados para 3 repetições.

**Tabela 11 – Concentrações de TRS no Forno da Cal (ppm)**

Repetições	1	2	3	média
H <sub>2</sub> S	1,614	1,764	1,764	1,714
MM	0,230	0,210	0,228	0,223
DMS	0,102	0,108	0,115	0,108
DMDS	0,082	0,077	0,097	0,085
TRS	2,028	2,159	2,204	2,130

Percebe-se também a presença predominante de sulfeto de hidrogênio em relação aos demais compostos, isto é previsível, pois na parte da alimentação o H<sub>2</sub>S se forma como resultado da reação entre sulfitos no licor branco residual presente na lama.

Conforme vimos anteriormente nas emissões do forno de cal, para garantir emissões baixas de TRS é recomendado trabalhar com O<sub>2</sub> menor que 3% e no momento dos testes a concentração de Oxigênio na saída dos gases estava em 1,9 %.

Os resultados indicam que se H<sub>2</sub>S se origina na lama de cal da alimentação onde as temperaturas da lama e do gás são inferiores a 100°C e 350°C respectivamente, ele não pode ser oxidado a SO<sub>2</sub> e logo contribui com as emissões de TRS.

## CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nessa série de experimentos, é possível concluir que o conjunto de filtração utilizado, associado ao sistema de medição de fluorescência por ultravioleta, correspondeu positivamente às expectativas durante os testes.

O sistema de filtros impregnados utilizado se caracteriza pela facilidade no uso, confiabilidade nos resultados, baixo custo na aplicação, principalmente quando comparado a cromatógrafos que são equipamentos complexos, caros, de alto custo de manutenção e que requerem técnicos especializados tanto a nível de operação como de manutenção.

O sistema testado, aplicado com algumas otimizações quanto à seqüência de operações e tempo de análise, pode substituir com sucesso, em alguns casos, análises cromatográficas de determinações de compostos reduzidos de enxofre.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, D. F. Analysis of malodorous sulfur – containing gases. **TAPPI Journal**, v 52, n 1, 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, mar. 1968.

ANDERSSON, K.; BREGSTRÖM, J. G. T. The formation of organic sulfur compounds during kraft pulping. **Svensk Papperstidning**, v. 72, n. 11, 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

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

MISHAL, B. T. Kraft pulping and atmospheric gaseous emissions. **IPTTA Souvenir**, 1975.

OSSES, M. Las emisiones de olores de una planta de celulosa kraft. **Celulosa y Papel**, [1991]. 58 Moura, A.M.; Foelkel, C.E.B.; Frizzo, S.M.B.

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

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Acid insoluble lignin in wood and pulp**. Atlanta, 2000.

HORIBA INSTRUMENTS INCORPORATED . **instruction manual for APSA-360** .august , 1999

## ANEXOS

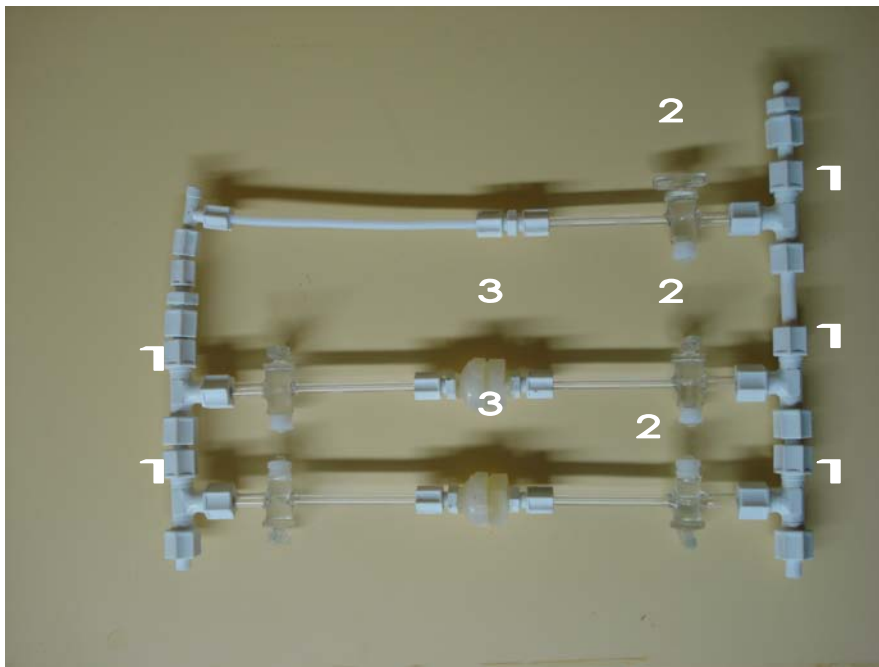
### ANEXO A – Detalhes da montagem de um elemento filtrante

- 1 – Entrada de Gás
- 2 – Membranas impregnadas com a solução retentora dos compostos reduzidos de enxofre
- 3 – Junta de vedação
- 4 – Saída dos gases filtrados



## ANEXO B – Árvore de filtração de compostos reduzidos de enxofre

- 1 – Conexões T em polipropileno
- 2 – Válvula de bloqueio em vidro
- 3 – Suporte para filtro



ANEXO C – Analisador de SO<sub>2</sub> Marca Horiba utilizado para a medição do gás após os filtros seletivos



ANEXO D – Forno de Oxidação utilizado para a oxidação dos compostos de enxofre.

O gás (TRS) a ser oxidado a  $\text{SO}_2$  passa por uma ampola de quartzo aquecida a  $800^\circ\text{C}$ .

Componentes do forno:

- Controlador de Temperatura
- Resistência de aquecimento
- Ventilador de refrigeração
- Ampola de Quartzo



ANEXO E – O lavador de SO<sub>2</sub> utilizado nas análises é constituído dos seguintes itens:

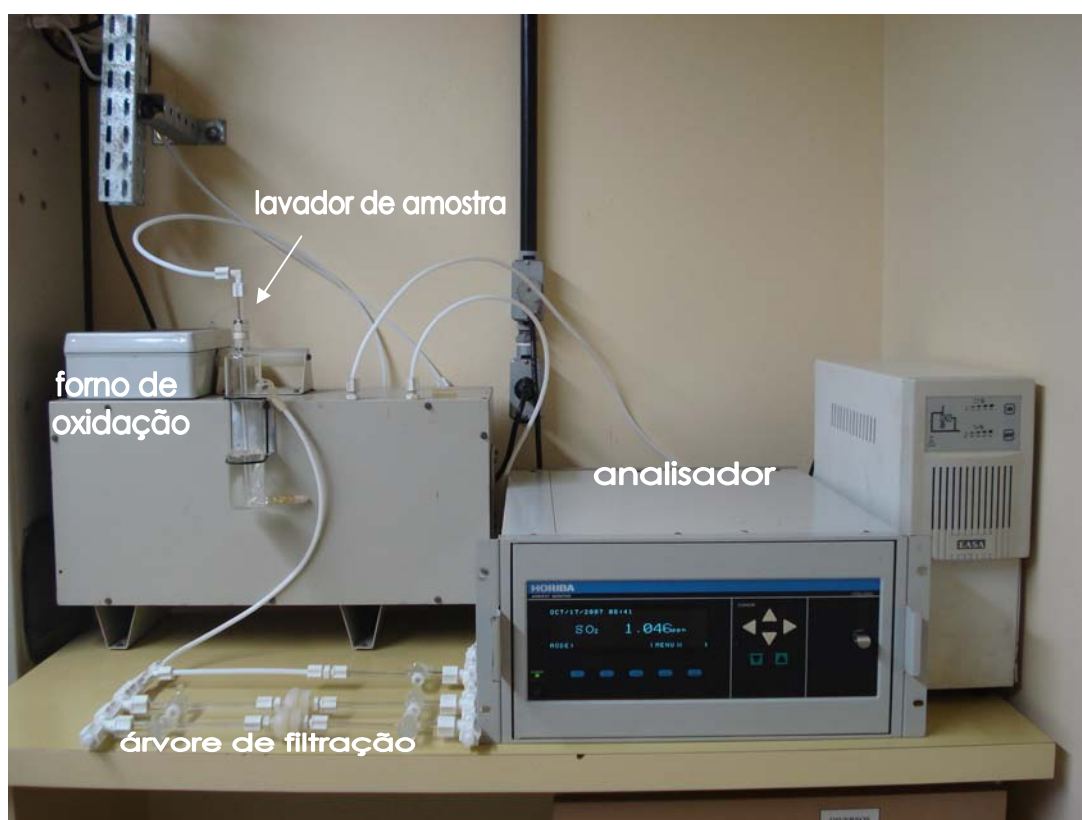
- Borbulhador de amostra
- Conexão de entrada
- Corpo do lavador





ANEXO F - Conjunto de equipamentos utilizados para determinação dos compostos reduzidos de enxofre.

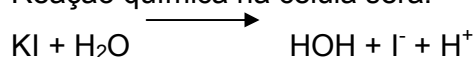
- Forno de Oxidação do TRS
- Lavador de  $\text{SO}_2$
- Árvore de filtração de compostos reduzidos de enxofre
- Analisador de  $\text{SO}_2$  Marca Horiba



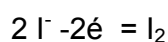
ANEXO G – Analisador de TRS instalado para medição contínua, utilizado nas análises para circulação de amostra e tratamento secundário.

O princípio básico de funcionamento baseia-se no processo de titulação coulométrica de compostos reativos que se deseja conhecer, sendo introduzido na célula de titulação a uma vazão constante e o titulante gerado instantaneamente por oxidação eletrolítica.

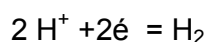
Reação química na célula será:



O iodo formado no ânodo gerador a partir da oxidação do iodeto:



Simultaneamente é produzido hidrogênio no catodo gerador



Componentes do analisador:

-Lavador de SO<sub>2</sub>

- Filtros de papel - retêm o particulado proveniente do gás de amostra
- Bomba de diafragma – Realiza a movimentação do gás de amostra pelo sistema de medição.
- Válvula de agulha é utilizada para regular a vazão do gás de amostra na célula coulométrica
- Agitador magnético para homogeneização da solução da célula.
- Rotâmetros para vazão de amostra
- Célula coulométrica, realiza a reação eletroquímica para a medição da concentração de TRS do gás de amostra.
- Célula de Oxigênio, realiza a medição da concentração de oxigênio no gás de amostra.
- Bombas magnéticas para troca das soluções da célula e do lavador de SO<sub>2</sub>
- Módulo eletrônico para converter o sinal de corrente da célula em concentração.
- Forno de Oxidação dos compostos de enxofre em SO<sub>2</sub>



ANEXO H – Sistema de condicionamento de amostra para TRS do analisador de medição contínua dos compostos de enxofre, constituído pelos seguintes itens:

- Filtro teflonado aquecido a 120°C para não ocorrer condensação.
- Controlador de temperatura para filtro aquecido e períodos de sopragem reversa para limpeza do sistema.
- Válvula de bloqueio da amostra na sopragem reversa.
- Serpentina de vidro para desumidificação na amostra.
- Compressor de refrigeração para manter a temperatura do líquido refrigerante do desumidificador entre 5 a 7°C.
- Bomba peristáltica para drenagem do líquido condensado.



ANEXO I – Diluidor e cilindro de gás padrão utilizados para a calibração dos analisadores



ANEXO J – Forno de Cal. As análises foram realizadas na chaminé que pode ser vista na foto.





## ANEXO L – Tanque de Dissolução

As fotos acima representam o licor preto queimado na caldeira e escoando para o tanque de dissolução, que será dissolvido com licor branco fraco e enviado para a caustificação em forma de licor verde.

A foto abaixo: o tanque de dissolução. O gás e vapor de água que se desprendem do smelt são enviados para um lavador com licor fraco para o abatimento dos compostos de enxofre. Após o lavador, o gás sai para uma chaminé onde são analisados TRS.

