

Programas de Controle de Odor na Indústria de Papel e Celulose

Fernando Uebel

fernando.uebel@gesm.ge.com

Setembro/2003

Agenda

- **Fontes de odor**
- **Programas de Controle de Odor**
- **Sistemas de Aplicação**
- **Monitoramento**

Na Indústria de Papel e Celulose

- **Estação de tratamento de efluentes:**
 - Torre de resfriamento
 - Sistema de aeração
 - Clarificadores
 - Lagoas
 - Deságue de lodo
- **Emissões pela planta:**
 - Digestores
 - Recuperação

Programas de Controle de Odor

Motivado por:

- **Saúde pública e bem-estar**
- **Condições de trabalho dos empregados**
- **Valorização dos imóveis/bens**
- **Legislação**
- **Potencial de corrosão**

Classes de Odor

Oxidado

Mofado

C,H,O,N

Ácidos, Aminas

Reduzido

Podre

C,H,S

H₂S, Mercaptanos

Odores Típicos

Industry	Sulfur compounds	Nitrogen compounds	Cetones and aldehydes
Chemicals			
Pharmaceutical		Acrylonitrile	
Insecticides	H ₂ S		
Perfumes			Aldehydes and Cetones
Petrochemicals			
Waste waters	H ₂ S, SO ₂ , Mercaptans	NH ₃	Aldehydes, organic acids
Primary steel			
Waste waters	H ₂ S		
Food			
Fish processing		Trimethylamine, Cadaverine, NH ₃	
Meat processing	H ₂ S, mercaptans	NH ₃ , amines	Aldehydes, fatty acids
Manure	Disulfur	Trimethylamine	
Rendering	H ₂ S	Trimethylamine, NH ₃	Aldehydes, fatty acids
Textile			
	H ₂ S Dimethylsulfur SO ₂	NH ₃	Aldehydes

Tipos de Odor

Parte 1: Odores a base de H_2S

Odores a base de H_2S



Sulfeto de Hidrogênio (Ácido Sulfídrico) é o agente causador de odor mais comum em sistemas de efluentes industriais e municipais

Odores a base de H_2S

Compostos reduzidos de enxofre:

- Sulfeto de Hidrogênio
 - H - S - H
- Mercaptanos
 - R - S - H

Compostos de Enxofre

Substância	Fórmula	Odor	Deteção (ppm)
Ácido Sulfídrico	H_2S	Ovo podre	0.00047
Metil Mercaptana	CH_3SH	Repolho podre	0.0011
Terbutil Mercaptana	$(CH_3)_3CSH$	Gambá	0.00008
Tiofenol	C_6H_5SH	Alho podre	0.000062



Fontes de H₂S

- *Química*
 - Reações inorgânicas, como o uso de sulfetos em baixo pH
 - Reações orgânicas através do presença de compostos de enxofre ou mercaptanas
- *Biológica*
 - Presença de SBR (Bactérias Redutoras de Sulfato) em condições anaeróbicas

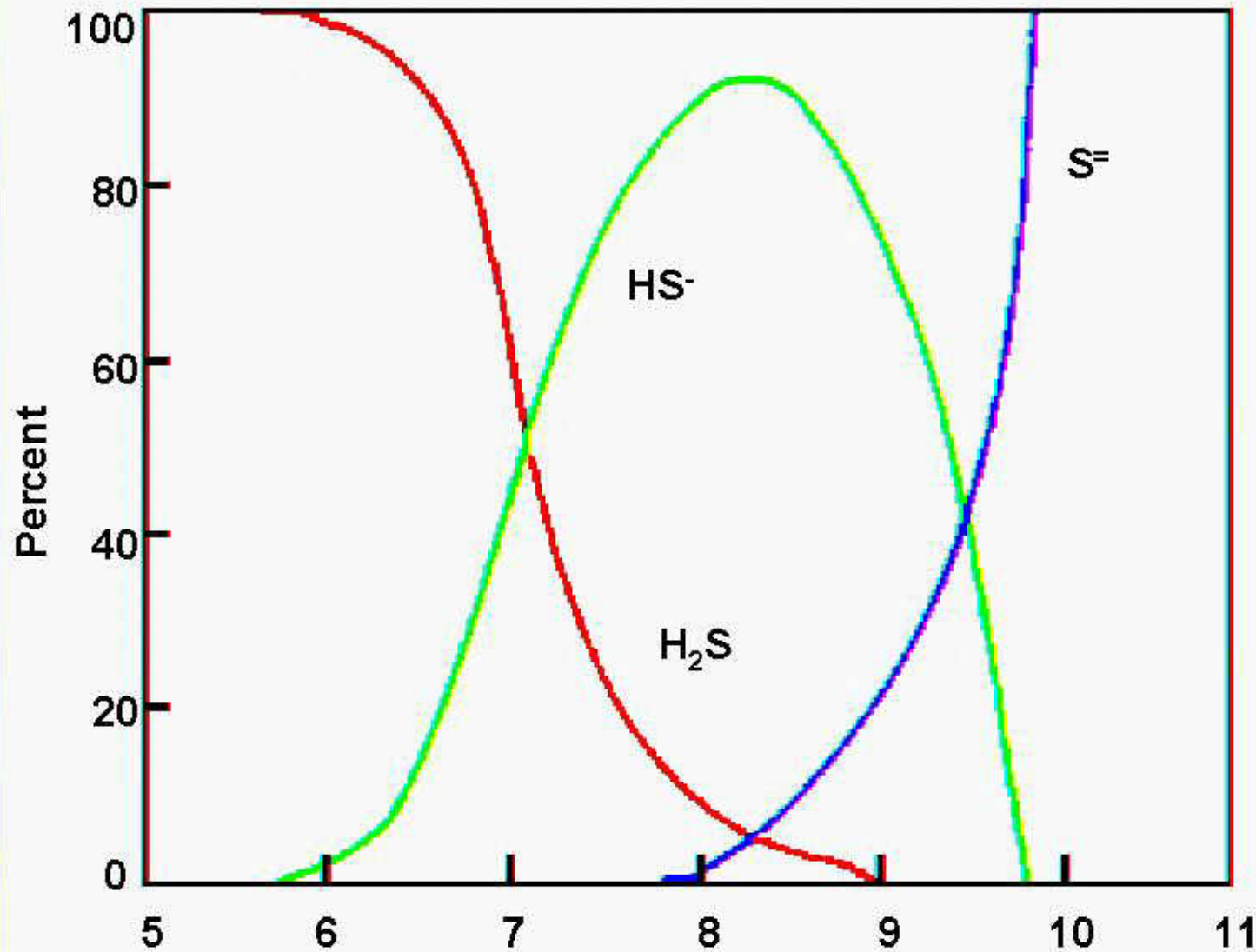
Efeitos do H₂S à saúde e segurança

- ~0.1 ppm: **Mínimo odor perceptível**
- 10 ppm: **TLV/TWA (8 h máx exposição média)**
- 15 ppm: **STEL (Short Term Exposure Limit)**
períodos curtos de exposição
- 20 ppm: **Concentração Limite**
- 100 ppm: **IDLH (Immediately Dangerous to Life and Health) perda do olfato**

Efeitos do H₂S à saúde e segurança

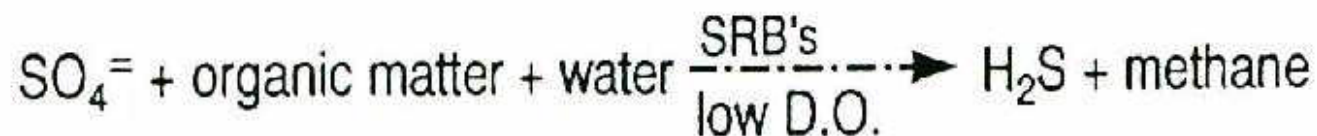
- 200-700 ppm:** Conjuntivite e irritações do trato respiratório após uma hora de exposição
- 500-700 ppm:** Perda de consciência e possível morte em 30-60 minutos
- 700-1000 ppm:** Perda de consciência imediata, morte

Odores a base de H_2S



Processo Biológico

- A maioria das bactérias necessitam oxigênio para metabolizar a comida e ganhar energia
- O oxigênio normalmente está presente na água
- Se o oxigênio foi consumido, algumas bactérias retiram o oxigênio dos nitratos
- Se o nitrato foi consumido, algumas bactérias retiram o oxigênio dos sulfatos
- H₂S é um subproduto
- SRB (bactérias redutoras de sulfatos)



Processo Biológico

- **A bactéria remove hidrogênio da matéria orgânica – ganhar energia**
- **O hidrogênio é transferido para um receptor**
- **Condições aeróbicas – O_2 é um receptor**
- **Condições anaeróbicas – oxigênio combinado é um receptor**

Tipos de Odor

Parte 2:

Odores a base de compostos não- H_2S

Odores Não-H₂S

- *Compostos de Nitrogênio*

- *Amônia*

- Refinarias, químicas, processamento de peixe, precessamento de aves, fertilizantes orgânicos, resíduos, esgoto doméstico....

- *Aminas: metilamina, etilamina, di- e trimetilamine, indolina, scatolina, cadaverina...*



Lisina

Cadaverina

- *Aminas são normalmente sub-produtos do metabolismo bacteriano de aminoácidos sob condições anaeróbias*

Odores Não-H₂S

- *Acetonas e aldeídos*
 - *Fermentação orgânica de carboidratos é causa de geração odor*
 - Álcoois: metanol, etanol, butanol,
 - Aldeídos: acetaldeídos, propionaldaído
 - Acetonas: acetona, metiletilcetona, dietilcetona
 - Ácidos Orgânicos: butírico, propiônico, capróico, valérico
 - *Perfumes*
 - *Indústrias de Alimentos*
 - Açúcar, fermento, comida preparada, petfood, processamento de aves e carnes...
 - *Processamento de resíduos, gordura animal...*
 - *Esgoto doméstico*

Agenda

- Fontes de odor
- **Programas de Controle de Odor**
- Sistemas de Aplicação
- Monitoramento

Programas de Controle de Odor

Parte 1: Odores a base de H_2S

Tipos de Tratamento

- **Ajuste de pH (álcalis)**
- **Precipitação com ferro**
- **Oxidação**
- **Seqüestrantes (GE Betz)**
- **Neutralizantes (GE Betz)**
- **Inibidores (GE Betz)**
- **Mascaradores**

Ajuste de pH

- Soda cáustica, hidróxido de magnésio, outros
- Baseia-se no equilíbrio de distribuição do H_2S
- Mantém o pH acima de 8,5 para prevenir grande desprendimento de gás H_2S
- $MgOH$ and Ca pode precipitar nas linhas e canaletas
- Elevado pH pode afetar o tratamento aeróbio
- Baixo preço por kg
- Forma de atuação reativa

Sais Metálicos

- Cloreto e sulfato férrico ou ferroso
- Precipita o H_2S
- Reduz o pH do sistema
- Gera aproximadamente 8 partes de lodo por parte de inorgânico adicionada
- Corrosivo
- Atuação reativa
- Reduz alcalinidade/pH
- Adiciona ferro à água (se superdosado, é tóxico às bactérias do tratamento biológico)
- Sulfato ferroso adiciona SO_4 , que contribui para a geração de H_2S
- Produto Commodity

Reação com Cloreto Férrico



Cloreto férrico + Ácido Sulfídrico

Sulfeto Férrico + Ácido Clorídrico

Oxidantes

- **Peróxido, cloro, dióxido de cloro, permanganato, ozônio**
- **Reage com H_2S para oxidar o sulfeto à sulfato**
- **Minimiza as condições anaeróbicas através de um fornecimento de oxigênio**
- **Oxida o H_2S**
- **Gera uma quantidade moderada de lodo**
- **Geralmente é difícil de controlar e requer grandes quantidades de oxidante**
- **Não é específico para o H_2S – oxidará qualquer composto orgânico**
- **Atuação reativa**

Cloro e Dióxido de Cloro

- *Cloro gás*



- *Dióxido de Cloro*



Cloro Gás

- **10-15 ppm por parte de sulfeto presente**
- **Oxida o Sulfeto a grupos de enxofre elementar**
- **Manuseio perigoso**

Peróxido de Hidrogênio

pH > 8.5:



Peróxido de Hidrogênio + Sulfeto

Sulfato + Água

pH < 8.5:



Peróxido de Hidrogênio + Ácido Sulfídrico

Sulfato + Água

Peróxido de Hidrogênio

- 1- 3 partes por parte de sulfeto no sistema
- Reage em 15 minutos após adição no sistema
- Completamente reagido após 90 minutos. Serão necessários múltiplos pontos de adição se o tempo de retenção do sistema for longo
- Reage com a matéria orgânica presente (DBO)

Permanganato de Potássio

- 7 - 8 partes por parte de sulfeto
- Tem o mais alto custo entre os oxidantes
- Produz dióxido de manganês, que adiciona sólidos à água

Seqüestramentos Orgânicos

- **Combinam-se com o sulfeto formando compostos solúveis e prevenindo volatilização do H_2S**
- **Não geram lodo (compostos solúveis)**
- **não alteram o pH**
- **Forma de atuação reativa**

Inibidor Biológico

- **Modificação do metabolismo**
- **Inibe produção do H_2S**
- **Muda a forma das bactérias viverem**
- **Enzimas, nitrato, bactérias**
- **Atuação pró-ativa**

Enzimas

- *Ajudam as bactérias a manter-se saudáveis e a reparar membranas celulares danificadas*
 - **Melhora no transporte de nutrientes através da membrana celular**
 - **Formação de CO₂ em vez de H₂S ou amônia**
 - **Melhoram a remoção de DBO**
- *Não reagem diretamente com o H₂S, mas indiretamente através do seu efeito sobre a atividade bacteriana*

Receptores de Hidrogênio

<u>Receptor</u>	<u>Hidrogênio Recebido</u>	<u>Produto Reduzido</u>
O_2	+ $4H^+$	$2H_2O$
$2NO_3^-$	+ $12H^+$	$N_2 + 6H_2O$
$SO_4^{=}$	+ $10H^+$	$H_2S + 4H_2O$
Orgânicos oxidados	+ xH^+	Orgânicos reduzidos

Agentes Mascaradores

- **NÃO RECOMENDADO**
- **Proporciona um odor não ofensivo para mascarar o odor de sulfeto**
- **Não termina com a geração de odor**
- **Não participa nas reações químicas de geração de odor**
- **Não é efetivo em níveis moderados de sulfeto**
- **Não minimiza possíveis efeitos do H₂S sobre a saúde humana**

Programas de Controle de Odor

Parte 2:

Odores a base de compostos não-H₂S

Neutralizantes

- **Reagem com compostos que causam odor criando um componente que o olfato não detecta**
- **Não é mascarante e não apresenta odor próprio**
- **Aspergido no ar ou sobre superfícies**
- **Recomendado apenas para odores com baixo ou nenhum teor de H₂S**

Óleos Essenciais (OE)

- **Extratos vegetais naturais com as seguintes propriedades:**
 - Reações de decomposição
 - Condensação química
 - Interferência e catálise química
- **Diferença clara entre Óleos Essenciais e agentes mascaradores, que apenas criam um odor mais forte para encobrir o mau odor**
- **3 princípios suportam estes mecanismos:**
 - (1) Forças de Van der Waals
 - (2) Formação de Pares de Zwaardemaker
 - (3) Reações químicas

Forças de Van der Waals

- **As forças de Van der Waals são responsáveis pelos processos de adsorção e absorção**
- **Aplica-se a interações não polares entre moléculas, que tendem a agrupar-se sem reações químicas**
- **Em função destas forças as moléculas odoríferas são adsorvidas nas partículas de OE ou gotículas de aerosol contendo OE, e são absorvidas**

Pares de Zwaardemaker

- A teoria de Interferência de Zwaardemaker é também conhecida como ‘efeito dos pares químicos’
- A fim de neutralizar os odores, um material ‘antagônico’ é adicionado à substância que tem mau odor
- A percepção olfativa de moléculas odoríferas ‘acompanhadas’ do seu neutralizante resulta em um odor significativamente menor ou nenhum odor
- Entretanto, análises não permitem mostrar uma redução significativa da concentração das substâncias envolvidas

Pares de Zwaardemaker

- **Ácido Butírico - Óleo de cipreste (Juniper oil)**
- **Cloro - Baunilha**
- **Amônia – Óleo de violeta (Ionone oil)**
- **Odores de tabaco – Óleo de lavanda (wintergreen oil)**
- **Leite azedo – Óleo de cipreste (Juniper oil)**

...

Óleos Essenciais são ricos nestes compostos naturais

Reações Químicas

- **As reações químicas entre gases odoríferos e os óleos essenciais representam um papel importante no processo de neutralização de odores**
- **É uma clara diferenciação da técnica tradicional de mascaramento**
- **As reações químicas produzem sub-produtos que não apresentam odor ou apresentam um odor diferente e de menor impacto**

Química dos Óleos Essenciais

1. Ésteres:	$R^1-COO-R^2$
2. Éteres:	R^1-O-R^2
3. Olefinas:	$R^1-HC=HC-R^2$
4. Aldeídos:	$R-CHO$
5. Acetonas:	R^1-CO-R^2
6. Álcoois:	$R-OH$
7. Ácidos Carboxílicos:	$R-COOH$
8. Aminas:	$R-NH_2$
9. α , β combinações insaturadas	$R-HC=CH-CHO$
10. Compostos Aromáticos:	derivados do benzeno C_6H_6

$R = R^1 = R^2 =$ grupos de hidrocarbonetos

Reações Químicas

H₂S

$R-NH_2 + H_2S$	\rightarrow	$R-NH_3^+ + SH^-$
$R-NH_3^+ + SH^- + O_2 + H_2O$	\rightarrow	$R-NH_3^+ + SO_4^{2-} + OH^-$
$R-NH_3^+ + SO_4^{2-} + OH^-$	\rightarrow	$R-NH_2 + SO_4^{2-} + H_2O$

Amônia

$NH_3 + R-COOH$	\rightarrow	$R-COONH_4$
-----------------	---------------	-------------

Ácidos Carboxílicos

$R^1-COOH + R^2-OH$	\rightarrow	$R^1-COOR^2 + H_2O$
---------------------	---------------	---------------------

Óleos Essenciais (OE)

- Foi provado que um grande número de mecanismos de reações químicas combinados com processos físicos desempenham um papel importante no controle do odor
- Substâncias odoríferas combinam-se com os óleos essenciais finamente dispersos no ar e são quimicamente transformados
- A percepção subjetiva do odor pode ser influenciada pela formação de 'Pares de Zwaardemaker'
- Os odores neutralizados desaparecerão ou serão significativamente amenizados

Programas de Controle de Odor

Tipos de Odor:

- H_2S → Inibidores e Sequestrantes
 - pode matar
- Não H_2S → Neutralizantes
 - não mata

Cada um é tratado diferentemente, portanto devemos identificar tipo/fonte

Produtos ProSweet

OC2532 Inibidor de H₂S

OC2543 Sequestrante Orgânico de H₂S

OC2529 Neutralizador Não-H₂S

OC2533 Neutralizador * (vapor sem água)

OC2534 Neutralizador * (spray com água)

*** Neutralizador para odores Não-H₂S ou até 10 ppm de H₂S**

Agenda

- Fontes de odor
- Programas de Controle de Odor
- **Sistemas de Aplicação**
- Monitoramento

Controle de H₂S

- Variam em função da aplicação
- Geralmente consistem de um tanque de estocagem (container, tambor, bombona), bomba dosadora e sistema de controle
- Sistema de controle pode ser simples ou muito complexo (PaceSetter, sensores de nível, monitoramentos, alarmes, meios de comunicação)
- Pode ser muito simples:
 - Químicos na embalagem original
 - Bomba dosadora
 - Dosagem direta em caixas ou tanques
 - Injeção em linhas de transferência

Aspersão no ar

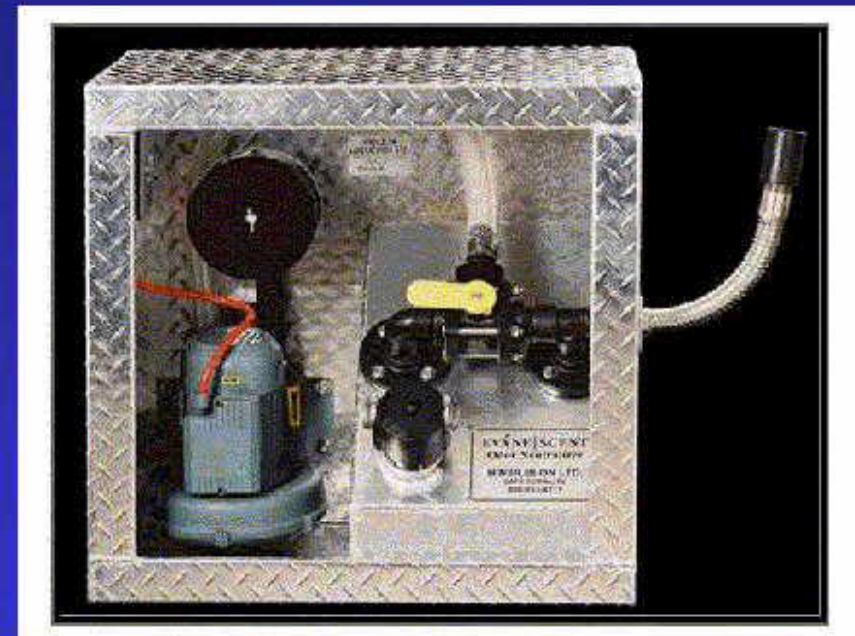
- **equipamento de spray**
 - sem água (com ar quente – nova tecnologia)
 - água com alta pressão (melhor para grandes áreas - preparar solução)
 - em solução com auxílio de ar
- **cria uma cortina para reagir com odor**
- **utilizado ao redor ou sobre lagoas, clarificadores, canaletas, caixas, etc**
- **usado em áreas problemáticas**

Aspersão sobre sólidos

- **aspergir sobre superfícies sólidas**
- **aspergir sobre pilhas de lodo, caçambas**
- **aspergir sobre aterros sanitários e industriais, compostagem**
- **aspergir sobre prensas desaguadoras ou cintas transportadoras de lodo**

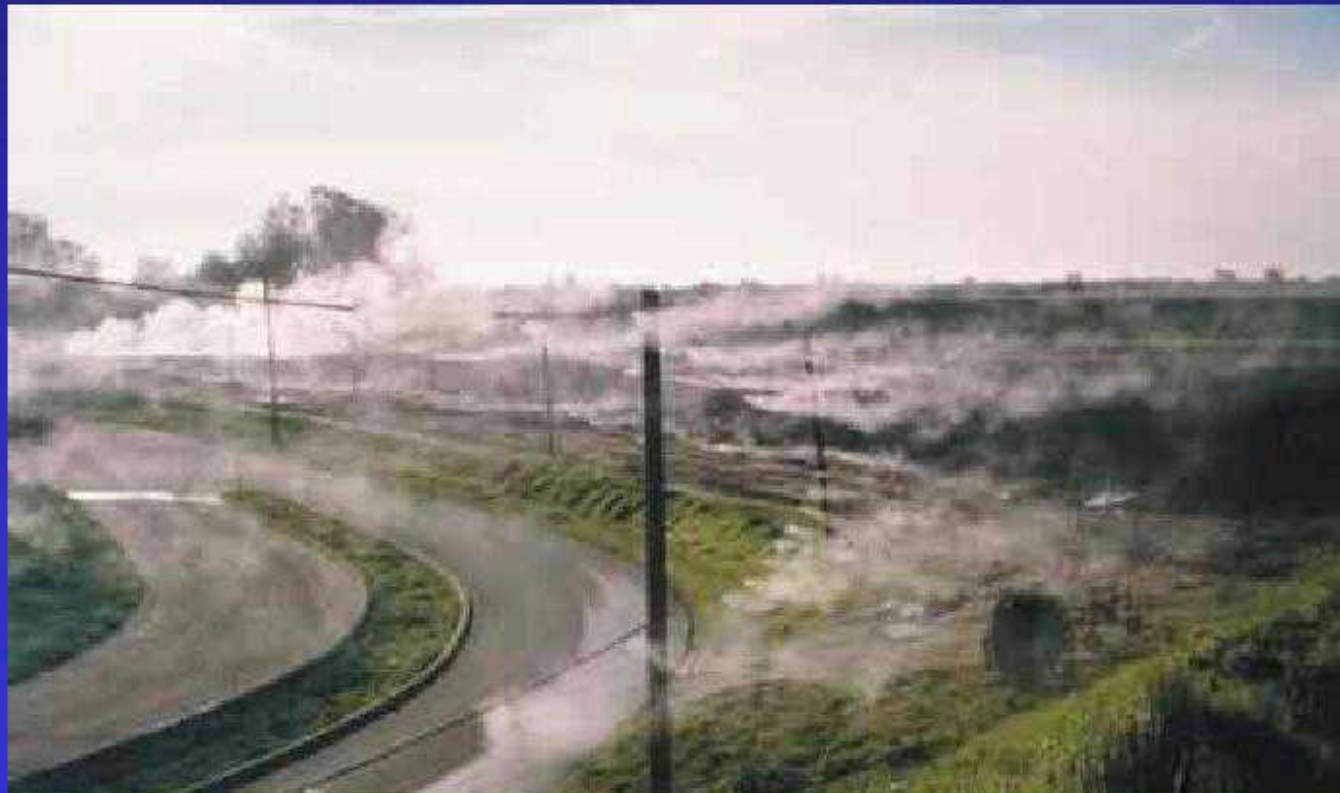
Vapor sem Água

- Usa ar quente para evaporar o neutralizante diretamente no ar
- Não usa água
- Pode ser usado em ambiente aberto ou fechado
- Patenteado!



Atomização em Alta Pressão

- Produto diluído em água é bombeado com alta pressão
- Os ventos carregam a névoa e promovem a mistura enquanto flutua com o ar
- Bom para grandes extensões de área



Spray com Ar Comprimido

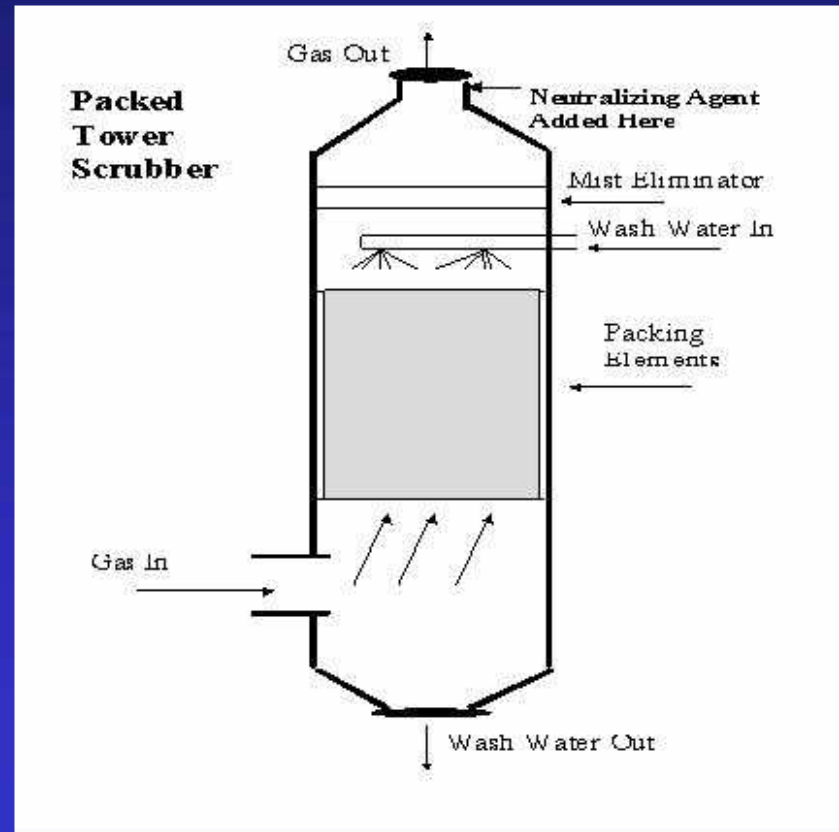
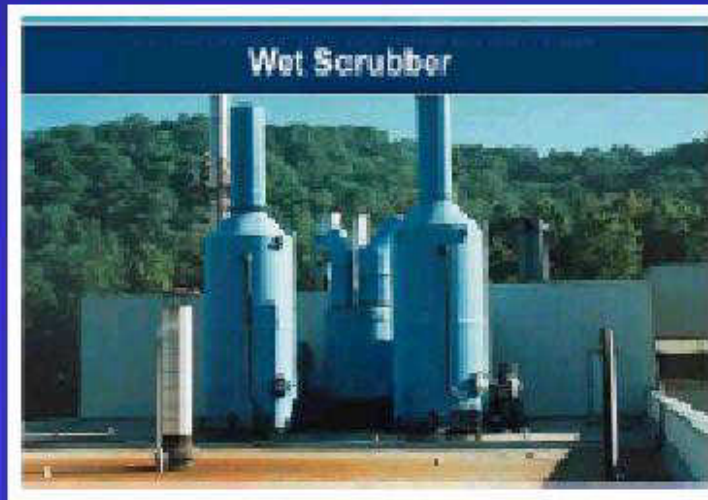
- Utiliza ar para empurrar o aerosol para o ambiente
- Tem maior alcance do que o Spray de Alta Pressão



Unidade Autônoma



Lavadores de Gases



Agenda

- Fontes de odor
- Programas de Controle de Odor
- Sistemas de Aplicação
- **Monitoramento**

Monitoramento

- **No ar:**
 - Monitor de H₂S ‘Odalog’ ou ‘Dräger’
- **Na água:**
 - Kit Chemetrics K-9510D para Sulfeto Total (0-25 e 25-250 ppm)
 - Kit Hach HS-C para H₂S

Monitoramento do Ar





Programas de Controle de Odor

