



ABTCP-TAPPI 2000

Congresso Internacional de Celulose e Papel
23 a 26 de Outubro de 2000
São Paulo - Brasil

Pulp and Paper International Congress
October 23rd to 26th, 2000
Sao Paulo - Brazil

Análise de Compostos Reduzidos de Enxofre: desenvolvimento de metodologia baseada em conjunto de elementos filtrantes seletivos

**Afonso Moraes de Moura
Klabin Riocell**

**Celso Edmundo Bochetti Foelkel
Sonia Maria Bitencourt Frizzo**

Universidade Federal de Santa Maria

Português / Portuguese



Análise de Compostos Reduzidos de Enxofre:
desenvolvimento de metodologia baseada em conjunto de
elementos filtrantes seletivos

Afonso Moraes de Moura

Klabin Riocell S.A., Guaíba, Brasil

Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil

Sonia Maria Bitencourt Frizzo

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil

Resumo

A indústria de celulose e papel tem como um dos seus principais problemas a emissão de compostos de mau odor. Esses são devidos à presença de enxofre nas reações de deslignificação da madeira pelos processos kraft e sulfito. Tais compostos, conhecidos como TRS ("Total Reduced Sulfur"), consistem de um grupo de quatro componentes, cada qual com propriedades distintas. São eles: Gás Sulfídrico, Metil Mercaptana, Dimetil Sulfeto e Dimetil Dissulfeto. Esses compostos podem ser emitidos em diversas etapas do processo e podem ser modificados por tratamentos ou por condições operacionais controladas. O conhecimento das concentrações e dos diferentes tipos de compostos reduzidos de enxofre facilita a otimização das operações industriais, visando a fabricação de celulose com o mínimo impacto ambiental. O presente trabalho desenvolveu um sistema de filtração seletiva de gases, que permite definir e quantificar os diferentes constituintes dos compostos reduzidos de enxofre. A técnica utilizada para a determinação das concentrações dos compostos foi a análise coulométrica. A metodologia desenvolvida foi testada com sucesso, tanto em condições laboratoriais como industriais.

Palavras Chave: odor, compostos reduzidos de enxofre, produção de celulose

Total reduced sulfur analysis: development of a methodology based on a selective filtration kit

Summary

One of the major problems faced by the pulp and paper industry is the generation of malodorous compounds. They are due to the presence of sulfur in the pulping reactions, both in the kraft and sulfite processes. These compounds are well-known as Total Reduced Sulfur, or TRS. They are a group of four compounds, each one with specific properties: Hydrogen Sulfide, Methyl Mercaptan, DiMethyl Sulfide and Di Methyl Di Sulfide. They may be generated in several stages in the pulping process. They may also be modified in quantity or quality by controlling the pulping operational conditions. The knowledge of the path of formation and modification of these compounds may help to optimize the pulping conditions and to minimize the environmental impact. This paper helped to develop a selective gas filter to allow the individualization of the TRS components. From this, it was made possible to quantify the concentration of the TRS components via coulometric analysis. The method was tested with success in laboratory and in mill operation.

Keywords: odor, total reduced sulfur, pulping processes, kraft pulping

Introdução

A produção de celulose kraft apresenta o inconveniente de produzir gases odorosos, derivados do enxofre utilizado no cozimento da madeira. 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 organossulfurados gasosos com odor característico. Esses compostos 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 produtos é conhecido por **TRS**, do inglês, “**T**otal **R**educed **S**ulfur” ou compostos reduzidos de enxofre

Conforme OSSES (1991), os compostos reduzidos de enxofre são severos poluentes atmosféricos, mesmo a níveis de partes por bilhão (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 desses 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 tecnológico para caldeiras de recuperação, sistemas de oxidação, lavadores, incineradores de gases e outros equipamentos, busca a recuperação dos produtos químicos e a redução das descargas poluentes e do odor. Ainda que tantos avanços tenham sido obtidos na busca da redução das emissões de compostos mal odorosos, predomina a busca da melhoria contínua dos processos de produção de celulose kraft visando a proteção ambiental.

Este trabalho teve o objetivo de desenvolver uma metodologia para caracterizar os compostos reduzidos de enxofre emitidos durante a produção de celulose kraft e buscar técnica apropriada para a coleta, filtragem e análise de compostos reduzidos de enxofre nas emissões, de forma prática e confiável.

Revisão da literatura

Os compostos reduzidos de enxofre

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 Sulfur" (TRS), ou enxofre reduzido total, é um termo comumente usado pela EPA (Environmental Protection Agency, dos USA) 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 geral, os diferentes constituintes são apresentados como equivalentes do sulfeto de hidrogênio (H₂S) e expressos como partes por milhão (ppm) de H₂S. Cabe salientar ainda que, para gases, a unidade ppm é geralmente referida como uma relação volume / volume.

Equação 1
$$\text{TRS} = \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{SH} + (\text{CH}_3)_2\text{S} + (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$$

Onde:

TRS = Total Reduced Sulfur, em ppm, equivalente a H₂S, base gases isentos de umidade, às vezes corrigidos para um nível constante de oxigênio;

H₂S = Sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico, expresso em ppm de H₂S;

CH₃SH = Metil mercaptana, (MeSH , MM) expresso em ppm de H₂S;

(CH₃)₂S = Dimetil sulfeto, (Me₂S , DMS) expresso em ppm de H₂S;

(CH₃)₂S₂ = Dimetil dissulfeto, (Me₂S₂ , DMDS) expresso em ppm de H₂S.

A formação dos compostos orgânicos de enxofre na indústria kraft

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

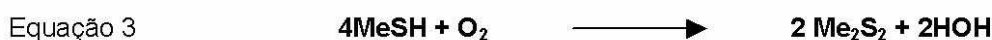
- a) Gases da caldeira de recuperação;
- b) Gases de fontes de pequeno volume e de alta concentração, como os gases da descarga e degasagem do digestor, evaporadores de múltiplo efeito, etc. Estes gases, normalmente são enviados para o forno de cal ou caldeira e incinerados;

- 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 (H₂S) se encontram no estado gasoso na temperatura ambiente. Já dimetil sulfeto (Me₂S) e dimetil dissulfeto (Me₂S₂) são líquidos voláteis a baixas temperaturas. Esses podem estar associados aos vapores de água e condensados dos gases de exaustão. Metil mercaptana é formada a partir das reações de grupos metoxila da lignina com íon hidrossulfeto, durante o processo de cozimento. MeSH se dissocia em soluções aquosas e essa dissociação é completa com pH acima de 12, segundo a equação 2 a seguir:



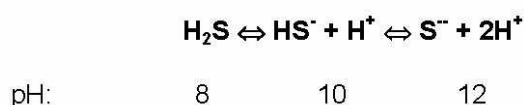
Dimetil sulfeto é formado através da reação do íon metil mercapteto com o grupo metoxila da lignina e este não se dissocia em metil mercaptana e sulfeto de hidrogênio (MISHAL, 1975). A oxidação de MeSH produz dimetil dissulfeto, segundo a equação 3:



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 (SO₂). 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.

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



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 H₂S 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, H₂S é formado a partir do enxofre reduzido, mas em condições normais de operação, este é oxidado a SO₂ na área de combustão. A oxidação do licor negro reduz consideravelmente a emissão de H₂S, pois parte considerável do enxofre estará convertido a sais inertes, tais como sulfato de sódio ou tiosulfato de sódio.

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. Erros podem ser inseridos, na análise de compostos reduzidos de enxofre, desde a coleta e armazenamento das amostras, devido à grande variação que esses apresentam, pelo aparecimento de pontos de vazamentos nos aparelhos de coleta e análise e pela própria sensibilidade do analisador utilizado.

Segundo OSSES (1991), as emissões e distribuição dos compostos reduzidos de enxofre, dentro do processo produtivo, são uma questão típica de cada planta e dos sistemas de tratamento incorporados. As principais fontes emissoras de compostos reduzidos de enxofre, que devem ser monitoradas são Digestor, Caldeira de Recuperação, Forno de Cal e Tanque de "smelt".

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, pode-se desenvolver filtros impregnados com produtos químicos, que absorvam seletivamente os componentes do enxofre total reduzido. 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 a função 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 1 são mostrados os reagentes que apresentam o melhor desempenho na seleção dos poluentes e o percentual retido de cada um destes.

TABELA 1 – Melhores filtros seletivos – percentual de retenção

Reagente	SO ₂	H ₂ S	MM	DMS	DMDS
NaHCO ₃	100	10	4	5	3
ZnCl ₂ + H ₃ BO 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 ₃ BO ₃ + ácido tartárico	0	100	100	100	100

Fonte: ADAMS (1969)

Os filtros devem ser dispostos em ordem, exatamente conforme mostrado tabela 1, para se obter resultados que possam ser matematicamente trabalhados. A concentração mínima detectável para SO₂ é de 20 ppb, para H₂S é 5 ppb, MM é 10 ppb, DMS é 15 ppb e para DMDS é 3 ppb, nas amostras do gás (ADAMS, 1969).

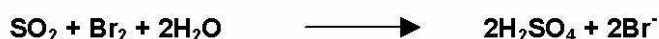
Detecção coulométrica

Detecção coulométrica de SO₂ 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. 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 análises de gases de SO₂ ou H₂S 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) 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 de uma 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 SO₂ 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 operação da célula consiste em manter uma concentração constante de brometo na solução eletrolítica. A medida que SO₂ é introduzido na célula, esta concentração é reduzida de acordo com a reação a seguir (AUSTIN, 1971).



Segundo WIMBERRY (1985) o equilíbrio da solução eletrolítica (Br₂/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 SO₂ no gás amostrado pode ser determinada, pela Lei de Faraday.

A Lei de Faraday 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, ampére) em função do intervalo de tempo (t, segundos) (WIMBERRY, 1985).

$$\int (i)dt = Q = z m F \div M$$

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, 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 SO₂, um forno de oxidação e a célula de titulação. O lavador de SO₂ 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 SO₂, sofre a oxidação de todos os compostos de enxofre remanescentes (TRS), formando SO₂ para ser titulado. Desta unidade, os gases fluem para a célula de titulação, a fim de se reagir o SO₂ 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 H₂S. 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 SO₂, analisar o SO₂ e relatar o resultado em H₂S (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 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.

Material e Métodos

Conjunto de filtração

O desenvolvimento do experimento se deu através da montagem de um conjunto de filtração, que possibilita a aplicação dos filtros impregnados, precedendo o analisador coulométrico de TRS.

Cada filtro é composto por duas membranas Millipore dentro de um suporte "Swinnex". Conforme ADAMS (1969), a primeira membrana utilizada deve ser aquela impregnada com a solução recomendada para cada composto reduzido de enxofre, conforme mostrado na Tabela 1. A fim de eliminar a interferência que ocorre no detector micro-coulométrico, quando se usa nitrato de mercúrio ou nitrato de prata para reter H_2S ou CH_3SH , devido à formação de ácido nítrico, utiliza-se uma segunda membrana. Essa é 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 é eliminada com o uso de uma segunda membrana com bicarbonato de sódio.

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. Foram utilizadas válvulas confeccionadas em vidro e a tubulação de teflon. Estes cuidados são necessários para que não haja a absorção ou reação dos compostos reduzidos de enxofre por estes componentes do sistema de amostragem. Um esquema deste arranjo é visto na figura 1.

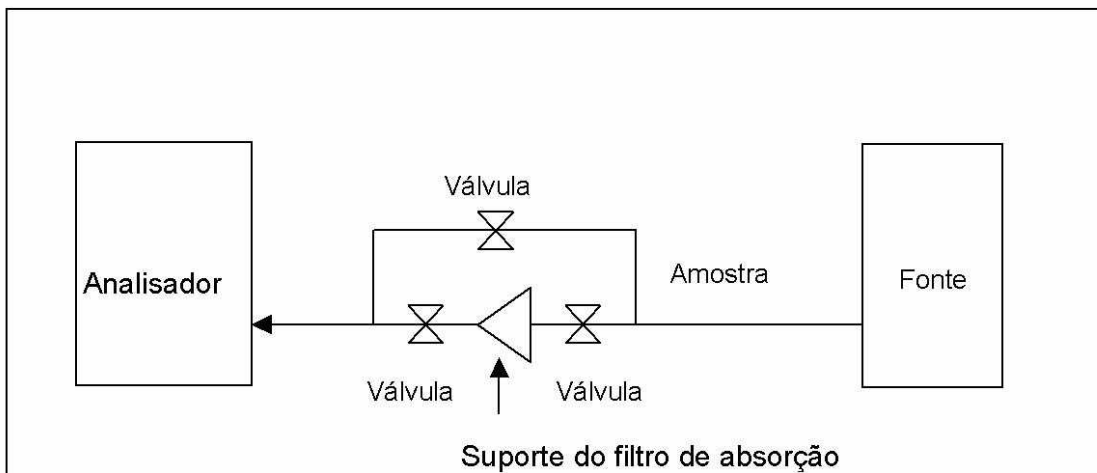


FIGURA 1 - Detalhes da árvore de filtração.

Elementos de filtração

Todo o material aplicado para construção dos 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 μ m. Também usou-se as membranas de prata de código AG4502500, com porosidade de 0,45 μ m e 25 mm de diâmetro. O modelo dos suportes de filtros empregados foi Swinnex, em polipropileno e 25mm de diâmetro, de código SX0002500.

Preparação das membranas

Cada membrana deve ser impregnada com uma determinada solução, conforme recomendado por ADAMS et al. (1968), durante 30 minutos. Após este período, removido o excesso de reagente e as mesmas secas ao ar em suportes de vidro. O pH das membranas impregnadas pode ser determinado com o uso de papel indicador, umedecido em água destilada, em contato com as mesmas. Durante os testes, não foi necessário o ajuste do pH das membranas após a impregnação.

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.

Analizador 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 SO₂. Sua temperatura é mantida em 800 °C. Este valor pode ser alterado em ± 100 °C (700 a 900 °C).

- Analisador de SO₂, escala de leitura de 0 a 20 ppm, modelo HS 600. O princípio de detecção deste analisador é a titulação coulométrica. Diluidor de gases para trazer os gases de enxofre reduzido total à faixa de leitura do analisador de SO₂. O gás de diluição é ar atmosférico filtrado.

Amostragens e 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 série de análises em 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.

Amostragens de gases gerados em cozimentos laboratoriais

Para a geração de TRS em laboratório, foram realizadas seqüências de cozimentos kraft e pré-hidrólise kraft para amostras de madeiras de folhosas 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 simular condições industriais, usualmente aplicada no Centro Tecnológico da KLABIN 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. 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; temperatura máxima de 170 °C; tempo até temperatura máxima de 90 minutos e tempo a 170 °C de 60 minutos.

Disponham-se então de dois tipos de madeiras e dois tipos de processos, totalizando 4 tratamentos, com três repetições por tratamento. O número total de parcelas do experimento foram 12, sendo analisados os gases gerados para cada uma delas. Ao término de cada cozimento, as polpas e licores obtidos foram descartados e os compostos reduzidos de enxofre gerados foram analisados. Para essa análise, separava-se o gás úmido residual pressurizado em um digestor porta-

amostra, provocava-se a condensação do excesso de umidade, e depois retirava-se de dentro do digestor e de forma controlada o gás residual, aproveitando a pressão interna do digestor para a expulsão do gás. Como o gás era concentrado em TRS, foi realizada uma diluição da amostra para cerca de 10 ppm de TRS total, valendo-se de ar atmosférico para isso. Esse gás diluído foi encaminhado para o elemento de filtração seletivo para a individualização e análise dos componentes do TRS.

Resultados e Discussão

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 coulométrica 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.

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 de cozimentos realizados, e foram calculados os valores de TRS total, pela soma dos compostos reduzidos de enxofre medidos individualmente após a filtração da amostra (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 probabilidade, conforme se pode verificar na Tabela 2. 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. Para este trabalho, estipulou-se diluir os gases para uma concentração de aproximadamente 10 ppm, com base no prolongamento da longevidade dos filtros e, por esse valor se encontrar em posição intermediária na escala do detetor coulométrico.

TABELA 2 – 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
F=	1,29
F crítico 5%=	4,96

Compostos reduzidos de enxofre gerados nos cozimentos das madeiras

Os diversos compostos reduzidos de enxofre, de cuja adição se obtiveram os valores de TRS total calculados para os 12 cozimentos experimentais de laboratório, estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - Valores medidos dos componentes do TRS para os 12 cozimentos laboratoriais

Cozimento	H ₂ S	Metil mercaptana	Dimetil sulfeto	Dimetil Dissulfeto	TRS calculado
1	0,12	3,70	5,71	0	9,53
2	0,69	4,67	5,25	0	10,61
3	1,05	6,30	3,69	0	11,04
4	0,49	4,23	4,64	0	9,36
5	0,49	4,10	6,36	0	10,95
6	0,28	3,98	4,72	0	8,98
7	0,22	5,04	5,62	0	10,90
8	0,48	4,73	4,80	0	10,01
9	0,21	3,60	6,17	0	9,98
10	0,87	3,30	3,42	0	7,69
11	1,89	5,05	5,18	0	12,12
12	0,48	4,73	4,95	0	10,16
Média	0,61	4,45	5,04	0	10,10

Conforme se pode notar, não foi possível detectar a presença de Dimetil Dissulfeto nos gases analisados, frente sua baixa concentração, fenômeno esse relativamente conhecido para os gases reduzidos de enxofre gerados no processo kraft e processos similares como o pré-hidrólise/kraft (MOURA, 1999).

Testes em caldeira de recuperação industrial

Os dados coletados em caldeira de recuperação são valores de concentração em ppm, para os diversos constituintes do enxofre total reduzido. A Tabela 4 mostra os dados encontrados para nove repetições quando a caldeira estava operando com a queima de licor preto de processo kraft e pré-hidrólise kraft. Dessa forma foi possível testar a sensibilidade da metodologia para condições

diferentes de operação e de queima na caldeira. As amostragens 1 a 5 referem-se a campanha de celulose tipo papel e as amostragens 6 a 9 correspondem à produção de celulose pré-hidrólise/kraft.

TABELA 4 - Concentrações de TRS em caldeira industrial de recuperação (ppm).

Amostragens	H ₂ S	Metil mercaptana	Dimetil sulfeto	Dimetil dissulfeto	TRS calculado
1	0,59	1,11	0	0	1,70
2	0,27	0,78	0	0	1,05
3	0,87	1,09	0,96	0	2,92
4	0,67	0,97	0	0	1,64
5	0,28	0,48	0,13	0	0,89
6	2,00	0,57	0	0	2,57
7	2,12	0,06	0,50	0	2,68
8	2,93	0,11	0,51	0	3,55
9	2,94	0	0,65	0	3,59

Estes resultados devem ser associados com parâmetros operacionais. Cada repetição sofreu as conseqüências das condições do processo. As variações percebidas são devidas às variações do processo, uma vez que os dados não foram obtidos de forma contínua, havendo intervalos irregulares entre eles. 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.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que:

1. 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;
2. 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.
3. Os componentes do TRS, tais como sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto podem ser individualizados pelo sistema de filtração seletivo e analisados quanto às suas concentrações. Frente às baixas concentrações do dimetil dissulfeto, recomenda-se proceder ensaios sem a diluição dos gases totais para confirmação das baixas concentrações do mesmo em gases gerados pelo processo kraft.
4. Este acessório de filtração seletiva 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.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Klabin Riocell S/A e à Universidade Federal de Santa Maria pela oportunidade de realização dessa pesquisa e publicação desse artigo técnico.

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 sulfur – 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.
- ASSUMPTÇÃO, 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.
- FOELKEL, C. E. B. **Lignina**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 1977. não paginado. mimeografado.
- 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.
- MOURA, A. M. **Caracterização de compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 1999. 129 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal
- 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: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 15., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1982. p. 603 – 623.
- SCHWEITZER, E. D., HELLER, D. H. Continuous monitoring of gaseous sulphur emissions at Al pulp **Pulp and paper magazine of Canada**, p. 132-137, 1972.
- SINDUS INSTRUMENTAÇÃO. **Manual técnico: analisadores de gases série HS**. Porto Alegre, 1993. 118 p.

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.

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