

Comparação de soluções para abatimento de gases de enxofre reduzido total

Flavo Gomes da Silva*
Rodrigo Miguel Alonso**

Os compostos de enxofre reduzido, sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptana (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3SCH_3) e dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3), conhecidos como gases de enxofre reduzido total (TRS, do inglês *Total Reduced Sulfur*), têm seu odor percebido em concentrações de apenas algumas partes por bilhão. A eliminação ou minimização de odor é um aspecto importante enfrentado por fábricas que fazem uso do processo *kraft*.

Neste processo, a matéria-prima (madeira) reage com licor de cozimento, que consiste de uma mistura de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. A presença do enxofre no sulfeto de sódio causa a produção de TRS que, juntamente com o SO_2 , representa a maior parte das emissões deste tipo de processo.

Dentro dessas emissões tem-se, como já descrito, uma mistura de composição bastante variável dos gases reduzidos de enxofre. As faixas de concentrações típicas encontradas em cada parte do processo estão indicadas na tabela 1.

A emissão específica por fonte, em uma planta *kraft*, é indicada na tabela 2.

Estratégias para o controle de odor

Existem várias formas de tratamento de gases odorosos e inúmeras técnicas que minimizam sua geração.

Uma opção de tratamento para gases de TRS é a sua incineração, que pode ser conduzida em fornos de cal ou em incineradores específicos para tal fim. O inconveniente em se incinerar estes gases em equipamentos de queima já existentes na planta (forno de cal, caldeiras) é a introdução de uma nova variável de processo que pode dificultar a operação de tais equipamentos. Já o incinerador tem como desvantagem o seu alto custo de ins-

talação e de operação.

Uma outra forma de controle desses gases é a oxidação do licor preto. O conceito aí envolvido é a oxidação dos compostos reduzidos de enxofre de modo que no momento da evaporação não será emitido nenhum gás em sua forma reduzida. Entretanto, tal tecnologia pode afetar o processo em outros pontos, o que pode desencorajar sua adoção.

A possibilidade de problemas de processo pela oxidação do licor preto tem convencido muitas fábricas a optar por um equipamento chamado caldeira de recuperação sem contato (o-

Tabela 1: Composição de TRS em cada ponto da planta (1)

Fonte	H_2S (ppm)	CH_3SH (ppm)	CH_3SCH_3 (ppm)	CH_3SSCH_3 (ppm)
1. Digestor batelada				
<i>blow gases</i>	0-1000		100-45000	10-10000
gases de exaustão	0-2000		100-60000	100-60000
2. Digestor contínuo	10-300		1500-7500	500-3000
3. Coifas dos filtros lavadores de massa	0-5		0-15	0-3
4. Tanques de selagem	0-2		10-700	1-150
5. Evaporação	600-9000		500-5000	500-6000
6. Exautor da torre de oxidação de licor preto	0-10		10-500	2-95
7. Caldeira de recuperação	0-1500		0-100	2-95
8. Tanque de dissolução	0-75		0-4	0-3
9. Forno de cal	0-250		0-50	0-20

*Flavo Gomes da Silva, Ripasa S.A. Celulose e Papel.

**Rodrigo Miguel Alonso, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Trabalho apresentado no 29º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 04 a 08 de novembro de 1996.

Tabela 2: Fontes de emissão de TRS em uma planta kraft (1)

Fonte	Taxa de emissão (m ³ /t de celulose)
1. Digestor batelada	
<i>blow gases</i>	3-6000
gases de exaustão	0,3-100
2. Digestor contínuo	0,6-6
3. Coifas dos filtros lavadores de massa	1500-6000
4. Tanques de selagem	300-1000
5. Evaporação	0,3-12
6. Exautor da torre de oxidação de licor preto	500-1500
7. Caldeira de recuperação	6000-12000
8. Tanque de dissolução	500-1000
9. Forno de cal	1000-1600

dor-less). Nesse sistema, se elimina o evaporador de contato direto, uma grande fonte de emissão, e o licor preto passa a ser concentrado através de circulação forçada em evaporadores de múltiplo efeito.

Há, também, os lavadores de gases que são definidos como unidades de controle de poluição de ar em que líquidos são usados para remover gases solúveis dos gases de exaustão. Tais líquidos podem ser água, efluentes de processo ou ainda uma solução especialmente preparada, levando-se em conta a quantidade e composição dos gases que se desejam lavar.

Esta solução pode atuar de modo físico, ao diluir ou absorver o gás durante o contato, e/ou de modo químico, por reações entre a solução e o gás, formando produtos estáveis de menor impacto ambiental ou, pelo menos, mais fáceis de serem tratados.

Existe uma enorme variedade de lavadores disponíveis no mercado, mas, na indústria de celulose e papel, são usados, principalmente, quatro tipos: Venturi, ciclone, de gotas (*scrubber*) e empacotado.

O sistema de lavador tipo Venturi consiste de uma seção convergente, um estrangulamento e uma seção divergente. Assim que o gás atinge o estrangulamento, sua velocidade aumenta. A solução, que é injetada nesse ponto, se transforma em pequenas gotas na seção divergente, depois de, devido à turbulência, ter entrado em

contato com o gás. A solução resultante é, então, separada do gás por um ciclone.

No sistema lavador tipo ciclone, a solução de tratamento é introduzida ao equipamento juntamente com o gás. As partículas ou moléculas de gás aprisionadas nas gotas do líquido escoam junto com o líquido pela parede do equipamento e são removidas pelo fundo, enquanto o gás limpo sai do ciclone pela parte superior. O lavador tipo ciclone tem grande eficiência, mas não tanto quanto um lavador do tipo Venturi, por propiciar menor contato entre gás e líquido.

Nos lavadores de gotas, o gás é introduzido pela base do equipamento e entra em contato com o fluxo contracorrente atomizado da solução de absorção. O gás sai limpo pelo topo do equipamento e a solução de tratamento sai pela sua base.

Já os lavadores empacotados são preenchidos por um material inerte que serve para aumentar a superfície de contato entre gás e líquido. Em geral, este equipamento também opera em contracorrente.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é a escolha de uma solução para abatimento de gases de enxofre reduzido total em lavadores de gotas, visando a redução das emissões de tais gases diretamente na atmosfera e, conseqüentemente, a diminuição do grave problema de o-

dor, comumente associado às indústrias de celulose e papel.

Parte experimental

Equipamentos utilizados

Equipamentos para coleta de amostras de gás: bomba de vácuo Primar modelo 141 e controlador de vazão LAO modelo G1.

Equipamento de medição fotométrica: *Direct Reading Spectrophotometer* HIACH modelo DR/2000.

Coleta das amostras

As amostras foram coletadas diretamente de uma tubulação que conduz gases de enxofre reduzido das coifas dos filtros lavadoras de massa a um lavador de gases do tipo de gotas. Deste ponto, o gás amostrado é conduzido por mangueiras até borbulhadores que contêm a solução de absorção, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Nesse trem de amostragem, representado na figura 1, há um medidor de vazão para o controle de volume amostrado, que foi de 0,05 m³ por coleta (figura 1).

Determinação de enxofre nas amostras coletadas

Existem vários métodos de determinação de enxofre em solução. São citados na literatura métodos iodométricos [2,3], colorimétricos [2], potenciométricos [2], turbidimétricos [2] e gravimétricos [2,3,4].

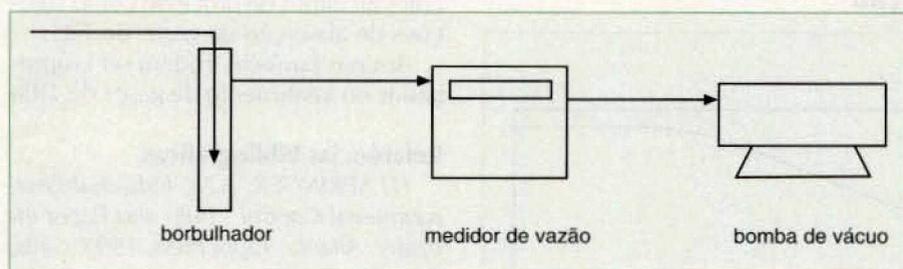
Optou-se por fazer a determinação do enxofre total na solução pelo método turbidimétrico, um método padrão para análise de soluções diluídas [2], devido a sua precisão e simplicidade.

As soluções testadas foram preparadas com reagentes e água livres de enxofre e submetidas, dentro do borbulhador, ao contato direto com os gases coletados, após o que foram levadas ao laboratório para determinação de enxofre absorvido, cujo procedimento é dividido em três etapas: formação de sulfato, formação de turbidez do sulfato de bário e medição de turbidez do sulfato de bário.

Formação de sulfato: mistura-se na mesma proporção uma alíquota da solução de lavagem com peróxido de hidrogênio. Mantém-se essa solução em agitação por 60 minutos e sob lento aquecimento até que não mais se observe desprendimento de gás.

Formação de turbidez do sulfato de bário: em 100 ml da solução formada acima, adicionam-se, sob agita-

Figura 1: Esquema simplificado do trem de amostragem



ção, 20 ml de solução tampão preparada a partir de cloreto de magnésio e acetato de sódio. Durante a agitação, adiciona-se 0,5 g de cloreto de bário, após o que mantém-se a agitação por mais 1 min. Acidifica-se, caso necessário, a solução formada até pH 4,5 com adição de algumas gotas de ácido clorídrico concentrado.

Medição de turbidez do sulfato de bário: a solução acima formada é introduzida na cela do espectrofotômetro e a medição de turbidez é feita após 5 min.

A concentração de sulfato na amostra é dada pela comparação da turbidez da solução com a turbidez lida em uma curva de calibração construída com padrões conhecidos de sulfato. Tal curva deve estar, preferencialmente, na faixa de 0 a 40 mg/L de sulfato, pois, acima desse valor, a precisão da medida diminui devido à perda de estabilidade da suspensão de sulfato de bário.

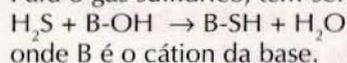
Resultados e discussão

As soluções de absorção empregadas, bem como as respectivas concentrações de sulfeto após os testes, são apresentados na tabela 3.

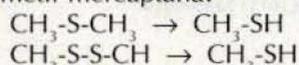
Observando os resultados obtidos, verifica-se que soluções alcalinas são mais eficientes para absorção de TRS, como descreve a literatura [2].

Pela natureza ácida do gás sulfídrico, bem como pela acidez relativa das mercaptanas, é fácil compreender o melhor desempenho das soluções básicas. O gás é retido na solução por reações ácido-base.

Para o gás sulfídrico, tem-se:

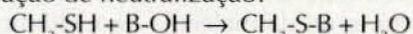


O dimetil-sulfeto e o dimetil-dissulfeto, em meio alcalino, hidrolizam-se a metil-mercaptana:



A distribuição não uniforme de elétrons na molécula de metil-mercapta-

na faz com que esta reaja com a base formando o sal correspondente juntamente com água, caracterizando uma reação de neutralização:



É importante salientar que os sais formados nas reações de neutralização acima descritas encontram-se ionizados em água.

As soluções de carbonato de cálcio e de hidróxido de cálcio e o lixiviado de *dregs* não se mostraram tão eficientes na remoção de gases de TRS como as soluções de hidróxido de sódio de concentrações mais altas (acima de 0,5%) e do efluente alcalino do branqueamento, que tem hidróxido de sódio em sua composição.

Em relação às soluções de hidróxido de sódio, observou-se que a quantidade de sulfeto absorvida é alta quando se usam soluções mais concentradas. A solução 1%, por exemplo, é capaz de absorver 27 vezes mais sulfeto do que a água industrial. Já as soluções de concentração abaixo de 0,5% absorverem menos sulfeto, mas, ainda assim, o seu desempenho se mostrou melhor de que

o da água industrial. Isso confirma a literatura [1], segundo a qual soluções alcalinas são mais eficientes na remoção de gases de TRS.

A figura 2 representa a concentração de enxofre absorvido em função da concentração da solução de hidróxido de sódio. Observe que, dentro das faixas de concentração em que este estudo foi conduzido, soluções de concentração acima de 1% absorvem quantidades semelhantes de sulfeto. Tal informação deve ser considerada quando do dimensionamento de lavadores de gases que fazem uso de soluções alcalinas.

Há de se considerar, também, a viabilidade do uso de efluentes de processo como soluções para remoção da gases reduzidos de enxofre. Para o caso do efluente alcalino de branqueamento, que foi empregado neste estudo, observa-se que seu desempenho é razoável, comparável a uma solução de hidróxido de sódio 0,5%. No entanto, o seu uso pode ser mais vantajoso do que o de soluções concentradas de hidróxido de sódio, em virtude de sua disponibilidade na planta e da possibilidade de redução geral de efluentes gerados pela indústria.

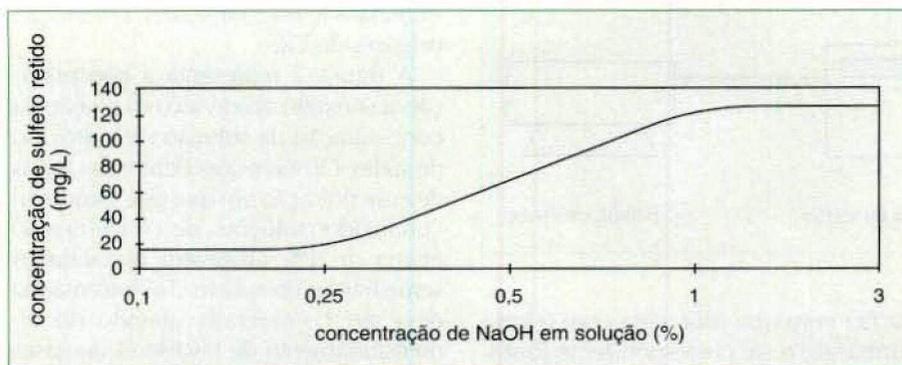
Outras alternativas

Além das soluções empregadas neste estudo, existem outras que podem ser utilizadas no abatimento de gases de TRS como, por exemplo, a sua oxidação seguida por lavagem em solução de amina, onde o sulfeto é recolhido na forma de sulfato de amônio. As aminas também são citadas

Tabela 3: Soluções de absorção empregadas e respectivas concentrações de sulfeto após os testes

Solução de absorção	Concentração de sulfeto (mg/L)
NaOH 0,10%	17,30
NaOH 0,25%	19,16
NaOH 0,50%	66,60
NaOH 1,00%	119,89
NaOH 3,00%	120,82
Água industrial	4,39
CaCO ₃ 1,00%	5,25
CaCO ₃ /CaOH 0,50%	16,36
CaCO ₃ /CaOH 1,00%	30,25
Lixiviado de <i>dregs</i>	31,66
Efluente alcalino do branqueamento	65,66

Figura 2: Sulfeto retido em função da concentração da NaOH em solução



como solução para lavagem direta de gases de TRS.

Conclusões

Soluções alcalinas, ou seja, de maior concentração de eletrólitos, apresentam melhor desempenho na absorção de gases de enxofre reduzido total, pois reagem com estes segundo uma reação de neutralização.

Tal comportamento se explica pela

distribuição não uniforme de elétrons em torno da molécula de metil-mercaptana, que conferem caráter ácido a este composto.

Entre as soluções estudadas, as de hidróxido de sódio são as que mais absorvem sulfeto.

Há uma concentração limite de hidróxido de sódio, acima da qual não se observa aumento considerável na absorção de sulfeto.

Deve-se considerar o uso de efluentes alcalinos de processo como soluções de absorção de gases de TRS.

Aminas também podem ser empregadas no abatimento de gases de TRS.

Referências bibliográficas

[1] SPRINGER, A.M. *Industrial Environmental Control - Pulp and Paper Industry*. Atlanta: Tappi Press, 1993. Caps. 25 e 26.

[2] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Washington. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater - 4500-SO₄ E. SULFATE. Turbidimetric Method*. Washington, 1989.

[3] BASSET, J. et al. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

[4] BACCAN, N. et al. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Edgard Blucher, 1985.

[5] INTERSCIENCE PUBLISHED, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*. 1972 ▲

A Marquip comemora seus 5 anos de atuação no mercado brasileiro e sul-americano, e consolida seu compromisso com a qualidade, prazos e assistência técnica, visando o melhor atendimento aos seus clientes.

- Máquinas para produção de papelão ondulado
- Cortadeiras para cartão e cartolina
- Depósito com peças de reposição
- Atendimento 24 horas

Faça como as maiores empresas do setor. Entre em contato com o Sr. José Jacintho Silva e descubra o que a Marquip do Brasil pode oferecer a você.

Performance e qualidade desde a bobina até o produto acabado

Alameda Grajau, 321 cj. 511 - Alphaville - CEP 06454-050 Barueri SP
Fone (011) 7295-4110 - Fax (011) 7295-4014