

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

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

Afonso Moraes de Moura<sup>1</sup> Celso Edmundo Bochetti Foelkel<sup>2</sup> Sonia Maria Bitencourt Frizzo<sup>3</sup>

#### RESUMO

Um problema ambiental da indústria de celulose kraft é o odor causado pela emissão dos compostos reduzidos de enxofre gerados pela deslignificação de madeiras de um modo em geral. Para monitorar essas emissões, existem equipamentos simples, desenvolvidos para a medição contínua do “total reduced sulphur” (TRS), tal como o analisador coulométrico. Neste trabalho, foram analisados sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), metil mercaptana (CH<sub>3</sub>SH), dimetil sulfeto [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S] e dimetil dissulfeto [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>], gerados em deslignificações laboratoriais kraft e pré-hidrólise kraft de dois grupos de madeiras de folhosas. Um dos grupos de madeiras continha 25% e o outro 20% de lignina, base peso seco. Foi observado que as madeiras com menores teores de lignina geraram significativamente menores quantidades de compostos reduzidos de enxofre de TRS. Não foram notadas diferenças significativas nas quantidades totais geradas entre os processos de deslignificação estudados. O processo pré-hidrólise kraft foi mais sensível aos teores de lignina da madeira que o processo kraft. Recomenda-se, por isso, trabalhar com madeiras com menores teores de lignina quando do uso do processo pré-hidrólise kraft para produção de celulose. As principais formas geradas de TRS foram dimetil sulfeto e metil mercaptana.

**Palavras-chave:** processo kraft, processo pré-hidrólise kraft, TRS, enxofre reduzido, gases, lignina.

#### ABSTRACT

An environmental concern in the kraft pulping is the odor caused by the reduced sulphur compounds. There are many simple equipments to detect on-line the total reduced sulphur (TRS), like the coulometric titrator. This study had as aim to measure the components of the total reduced sulphur compounds generated in kraft and pre-hydrolysis kraft laboratory cooking. Two types of hardwood chips were used in the cookings: one with 25% of lignin (on dry wood), the other with 20% lignin. The wood containing less lignin generated less total reduced sulphur compounds. Considering the gases formed in the two types of cooking processes, no significant differences could be detected in terms of generated amounts of reduced sulphur compounds. However, the lignin content of the woods under evaluation had important role in generating TRS. The pre-hydrolysis kraft process was proved to be more sensitive to the higher lignin content in the wood. It is recommended to work with low lignin content wood when cooking by this process. Dimethyl sulphide and methyl mercaptan were the dominant TRS compounds in the relief gases from the digester.

**Key words:** kraft process, pre-hydrolysis kraft, TRS, gases, lignin.

#### INTRODUÇÃO

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).

1. Engenheiro Florestal, Técnico da Empresa Riocell S.A., Mestrando pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97105-900, Santa Maria, (RS).
2. Engenheiro Agrônomo, Dr., Professor Visitante do Departamento de Ciências Florestais, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97105-900, Santa Maria, (RS).
3. Engenheira Florestal, Msc., Professora do Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97105-900, Santa Maria, (RS).

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 ( $H_2S$ ), metil mercaptana ( $CH_3SH$ ), dimetil sulfeto [ $(CH_3)_2S$ ] e dimetil dissulfeto [ $(CH_3)_2S_2$ ]. 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.

Segundo Foelkel (1977) e Frizzo e Silva (2000), a quantidade e o tipo de lignina interferem na geração de compostos reduzidos de enxofre, pois na fragmentação desta, existem reações de adição de enxofre com esses grupamentos. Dessa forma, há inúmeras possibilidades para a geração de gases mal-odorosos em fábricas de celulose as quais 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 Adams (1969), podem-se utilizar filtros impregnados com produtos químicos que fazem a absorção seletiva dos compostos reduzidos de enxofre para posterior análise dos gases resultantes. A combinação dos produtos que atingem 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. A capacidade de retenção de cada filtro impregnado pode ser vista na Tabela 1.

TABELA 1: Melhores filtros seletivos – percentual de retenção (Fonte: Adams, 1969).

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

Em que: MM = metil mercaptana; DMS = dimetil sulfeto; DMDS = dimetil dissulfeto.

Essa pesquisa buscou a caracterização dos compostos reduzidos de enxofre, pelo uso de filtros impregnados com soluções químicas, durante as produções de celulose kraft e pré-hidrólise kraft, com a utilização de madeiras de folhosas de teores de lignina de 20 e 25%. Os compostos reduzidos de enxofre foram analisados por um analisador coulométrico que se caracteriza pela simplicidade de uso e precisão dos resultados, a nível de partes por milhão.

## MATERIAL E MÉTODO

### Coleta de amostras

As amostras utilizadas nas deslignificações kraft e pré-hidrólise kraft foram compostas de misturas de cavacos procedentes de diferentes madeiras de folhosas (“hardwoods”) que, com a finalidade de distingui-las, foram denominadas, de acordo com seu conteúdo em lignina, em madeiras de folhosas com 25% de lignina e madeiras de folhosas com 20% de lignina. Os cavacos foram coletados do pátio de cavacos da empresa Klabin Riocell S.A, localizada em Guaíba, a 31 km de Porto Alegre, RS.

Os gases formados nas deslignificações kraft e pré-hidrólise kraft foram coletados diretamente nos digestores, logo após a conclusão de cada processo de polpação laboratorial.

### Preparo das amostras

Os cavacos foram classificados, em peneiras com agitador mecânico, e utilizaram-se os que tinham espessura de 2 a 8 mm, segundo metodologia adaptada TAPPI 257 om-88. A seguir, verificou-se a umidade desse material seguindo a norma TAPPI 258 om-94. Posteriormente, determinou-se o teor de lignina das amostras, de acordo com a norma TAPPI 222 om-88.

Em conseqüência da elevada concentração do TRS, a grande quantidade de vapor e a temperatura alta no processo de polpação da madeira, foi necessário preparar os gases gerados nas deslignificações para posterior análise. Para isso, utilizaram-se dois digestores; um para as deslignificações das amostras de madeira e outro para a preparação das amostras dos gases formados. Após a conclusão de cada deslignificação, os gases gerados foram transferidos do primeiro para o segundo digestor, a fim de separar os condensados, pois esses interferem na análise. Após igualadas as pressões entre os dois digestores, aguardou-se até a condensação estar completa, em temperatura inferior a 100 °C e, nesse ponto, cessar a variação da pressão. A quantidade de água condensada foi de, aproximadamente, 5 mL, considerada insignificante para o cálculo do volume de gás formado. Somente após esse período foi possível iniciar a extração de gases dos digestores para análise.

Conforme a recomendação da Sindus Instrumentação (1993), os gases foram resfriados num quitazato imerso em gelo, a fim de garantir a secagem da amostra. Como a concentração dos gases dentro dos digestores era elevada, foi necessária a diluição para valores apropriados ao analisador e aos filtros. Isso foi possível mediante o uso de um diluidor de gases no qual um fluxo de amostra foi misturada ao ar até obter-se a concentração desejada. Para esse trabalho, estipulou-se um valor em torno de 10 ppm, com base na longevidade dos filtros e, esse valor, situa-se na escala intermediária do analisador. Na seqüência, os gases foram borbulhados em citrato de sódio a fim de absorver o SO<sub>2</sub> que foi formado na deslignificação. A seguir, a amostra passou pelo conjunto de filtros para se fazer a seleção dos compostos reduzidos de enxofre que, posteriormente, foram analisados. Utilizou-se, para isso, um detector coulométrico em conjunto com um forno de oxidação. Os resultados foram expressos em termos de equivalentes de H<sub>2</sub>S.

Uma representação esquemática dos equipamentos utilizados é apresentada na Figura 1.

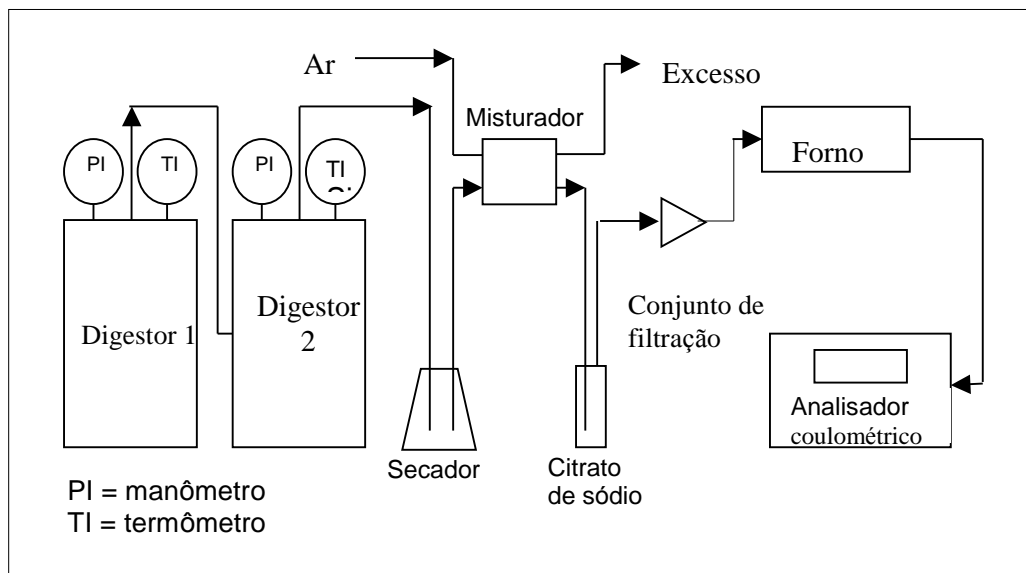


FIGURA 1: Conjunto para análise de TRS, (Moura, 1999).

### Local

Tanto as deslignificações para produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft, como as análises dos gases, foram realizados nos laboratórios do Centro Tecnológico da Klabin Riocell S/A., em Guaíba, RS.

### Delignificações

As deslignificações kraft e pré-hidrólise Kraft, para as amostras de madeiras com 20% e 25% de lignina, foram realizadas 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. Dessa forma, as deslignificações kraft foram realizadas 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 essa temperatura durou 60 minutos. As celuloses não branqueadas produzidas apresentavam números kappa entre 16 e 17.

A pré-hidrólise foi realizada utilizando-se apenas água para tratar as madeiras. 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 à madeira absolutamente seca. A relação água/madeira foi de 3:1. Ao término da pré-hidrólise, o digestor foi degasado e despressurizado para poder receber a adição dos reagentes químicos da digestão kraft. Entretanto, todos os gases foram resfriados em serpentina e o condensado recolhido foi retornado ao digestor para a deslignificação. Não se descartava o líquido aquoso da pré-hidrólise, rico em hemiceluloses, extrativos e alguma lignina. A deslignificação kraft foi realizada 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 razão da elevada acidez. As demais variáveis da deslignificação 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. As celuloses pré-hidrólise kraft produzidas mostravam número kappa entre 9 e 10.

Os tratamentos foram definidos como é visto a seguir:

- a) Processo kraft/ 25% de lignina;
- b) processo kraft/ 20% de lignina;
- c) processo pré-hidrólise kraft/ 25% de lignina e;
- d) processo pré-hidrólise kraft/ 20% de lignina.

As deslignificações para cada tratamento foram realizadas com três repetições, totalizando doze parcelas no experimento.

### **Conjunto de filtração**

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

Cada filtro foi composto por duas membranas Millipore dentro de um suporte “Swinnex”. Conforme Adams (1969), a primeira membrana utilizada foi aquela impregnada com a solução recomendada para cada composto reduzido de enxofre, conforme mostrado na Tabela 5. A fim de eliminar a interferência que ocorre no detector coulométrico, quando se usa nitrato de mercúrio ou nitrato de prata para reter H<sub>2</sub>S ou CH<sub>3</sub>SH, em consequência da formação de ácido nítrico, aplicou-se uma segunda membrana, esta impregnada com bicarbonato de sódio. Há também a interação entre a membrana impregnada com ácido bórico e cloreto de zinco com o SO<sub>2</sub> que foi eliminada com o uso da 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 esta, desviando o fluxo diretamente para o analisador. As válvulas foram confeccionadas em vidro e a tubulação utilizada foi de teflon. 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 2.

### **Elementos de filtração**

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

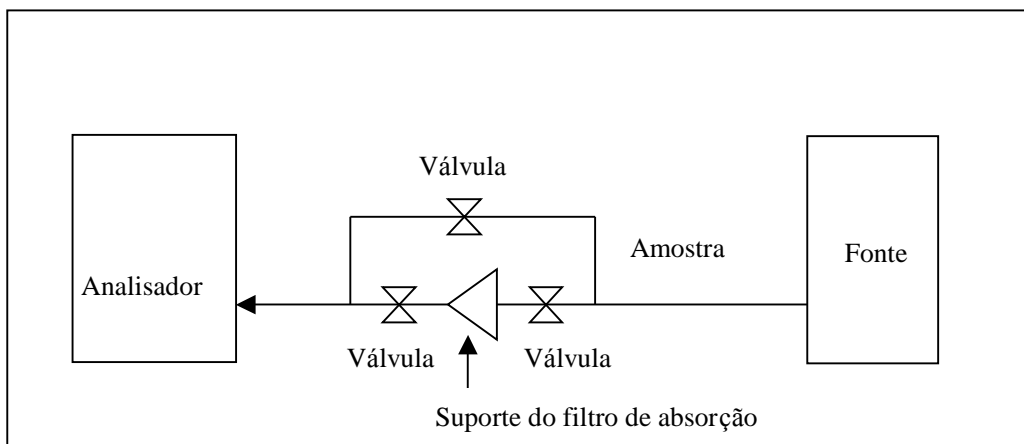


FIGURA 2: Detalhes da árvore de filtração, (Moura, 1999).

### 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 nas suas caixas plásticas originais até o seu uso. O pH das membranas impregnadas foi determinado com o uso de papel indicador, umedecido em água destilada, em contato com estas.

### 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.

### Análises dos compostos reduzidos de enxofre

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

- a) Diluidor de gases para trazer os gases de enxofre reduzido total à faixa de leitura do analisador de SO<sub>2</sub>. O gás de diluição é ar atmosférico filtrado;
- b) forno de oxidação – realiza a oxidação do gás de amostra (TRS) convertendo-o em SO<sub>2</sub>. Sua temperatura é mantida em 800°C. Esse valor pode ser alterado em ± 100°C (700 a 900°C);
- c) analisador de SO<sub>2</sub>, escala de leitura de 0 a 20 ppm, modelo HS 600. O princípio de detecção desse analisador é a titulação coulométrica.

Nos experimentos laboratoriais, primeiramente, os gases foram analisados sem a filtração dos compostos reduzidos de enxofre (TRS total). Posteriormente, efetuou-se a separação seletiva dos compostos via sistema de filtração e definição da quantidade 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 SO<sub>2</sub> no forno, à temperatura de 800°C, e enviados ao analisador coulométrico de SO<sub>2</sub> pelo qual se procedeu à leitura de concentração dos gases resultantes. Os valores foram expressos em termos de H<sub>2</sub>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.

### Tratamento matemático dos dados

Após obtidos os dados referentes às emissões de compostos reduzidos de enxofre, pela técnica de filtração seletiva e detecção coulométrica, foi necessário efetuar o tratamento matemático destes, por causa do 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 com matrizes, para que fossem determinados os valores, em ppm, dos compostos absorvidos pelos filtros.

### Cálculos dos volumes gerados de compostos reduzidos de enxofre

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

Os volumes dos gases gerados foram calculados conforme as leis gerais dos gases, pelas das medições de pressões, temperaturas, volumes e taxas de diluição nas amostragens das fontes (autoclaves). Calculou-se o volume gerado de cada composto com a deslignificação de 1,5 kg de madeira, nas condições dos experimentos.

### Análise estatística dos dados

A análise estatística dos dados coletados foi conduzida, conforme Storck e Lopes (1997), com teste F, análise da variância de médias (ANOVA) e teste de Tukey, para comparação de médias, a nível de 5% de probabilidade.

## RESULTADOS

### Compostos reduzidos de enxofre gerados nas deslignificações das madeiras

Foi avaliado o TRS total, constituído pelo somatório dos seus componentes individuais. As quantidades geradas de compostos reduzidos de enxofre durante a deslignificação de 1,5 kg madeira, são mostradas na Tabela 2. Com esses dados, é perfeitamente possível o estabelecimento de comparações entre processos de produção e entre madeiras utilizadas, pois se está referindo na quantidade de compostos reduzidos de enxofre total gerada para cada tratamento, com base nesta quantidade de madeira colocada no digestor.

TABELA 2: Compostos reduzidos de enxofre gerados nas deslignificações (mL de TRS total).

Cozimento Madeira	Kraft 25% lignina	Kraft 20% lignina	Pré-hidrólise kraft 25% lignina	Pré-hidrólise kraft 20% lignina
1	62,09	57,87	83,78	24,76
2	60,06	23,41	91,72	31,91
3	69,38	43,10	121,32	39,27
Média	63,84	41,46	98,95	31,98

Percebe-se a distribuição dos dados médios para os processos de produção de polpa, em razão dos teores de lignina das madeiras. Destaca-se a maior geração de TRS total no processo kraft com pré-hidrólise para madeira com maior teor de lignina, seguido pelo processo kraft para madeira de 25% de lignina, pelo processo kraft com madeira de 20% de lignina e pelo processo kraft com pré-hidrólise com a madeira de 20% de lignina que mostrou os menores teores de TRS. Nesse experimento, a interação entre os processos de deslignificação e os tipos de madeira foi significativa, em nível de 5% de significância. Efetuou-se a comparação das médias dos processos de deslignificação dentro de cada tipo de madeira, pelo teste de Tukey, a fim de encontrar os contrastes significativos entre estas. Por essa análise, observa-se que as médias das emissões de compostos reduzidos de enxofre diferem entre si, em função do processo, quando se utiliza madeira com teor de 25% de lignina. O processo pré-hidrólise foi o que apresentou a maior emissão. Quando foi utilizada madeira com teor de 20% de lignina, não foi possível dizer que houve diferença significativa em consequência da variação do tipo de processo. Tanto para o processo kraft como pré-hidrólise kraft, a madeira com menor teor de lignina gerou menor quantidade de TRS total na

deslignificação.

### **Sulfeto de hidrogênio gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft**

Os valores dos volumes de sulfeto de hidrogênio, gerados nas deslignificações kraft e pré-hidrólise Kraft, podem ser vistos na Tabela 3. Estes foram obtidos pelo tratamento dos dados, para o referido composto, mediante os cálculos de transformação dos valores, em ppm, para seus respectivos volumes gerados.

TABELA 3: Sulfeto de hidrogênio gerado, (mL).

Cozimento Madeira	Kraft 25% lignina	Kraft 20% lignina	Pré-hidrólise kraft 25% lignina	Pré-hidrólise kraft 20% lignina
1	0,78	3,74	8,00	1,28
2	2,69	0,74	1,86	1,54
3	1,44	4,93	18,90	1,87
Média	1,64	3,14	9,59	1,56

A Tabela 3 permite notar a ampla variação desses dados, independentemente do processo e tipo de madeira. A maior estabilidade de valores foi observada para o processo kraft com pré-hidrólise para madeira com 20% de lignina. Entretanto, esse mesmo processo mostrou alta variação dentro do tratamento, quando se usou a madeira com 25% de lignina. Nesse experimento, mediante o teste de hipóteses, verificou-se que não ocorreram diferenças significativas entre processos, entre tipos de madeira e tampouco ocorreu interação significativa, ao nível de 5% de significância. Isso sem dúvida é resultado da variação excessiva entre os dados em alguns dos tratamentos o que elevou o valor da diferença mínima significativa pelo teste de Tukey. Como resultado, os tratamentos foram equivalentes estatisticamente. Para conclusões mais precisas sobre esse constituinte do TRS seria necessário um maior número de repetições por tratamento.

### **Metil mercaptana gerada na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft**

Os valores dos volumes de metil mercaptana gerados durante as deslignificações são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4: Metil mercaptana gerada, (mL).

Cozimento Madeira	Kraft 25% lignina	Kraft 20% lignina	Pré-hidrólise kraft 25% lignina	Pré-hidrólise kraft 20% lignina
1	23,92	25,47	47,78	11,20
2	22,51	10,38	42,45	15,09
3	25,06	18,74	50,55	18,29
Médias	23,83	18,20	46,93	14,86

A Tabela 4 mostra claramente que, ao usar-se madeira com teor de lignina de 25%, obtém-se uma quantidade maior desse composto. Ocorreu interação entre os resultados obtidos no cruzamento dos processos com as madeiras, com significância de 5%. O teste de Tukey mostra que existe diferença significativa entre as médias do processo kraft e do processo kraft com pré-hidrólise, quando se utiliza madeira com teor de 25% de lignina. Ao ser utilizada madeira com 20% de lignina, não foi possível afirmar que haja diferença significativa entre os processos de produção de celulose utilizados.

### **Dimetil sulfeto gerado na produção de celulose kraft e pré-hidrólise kraft**

Os valores obtidos para a geração de dimetil sulfeto são mostrados na Tabela 5.

Na condução deste experimento, observa-se que não ocorreu interação entre os processos de produção de celulose e os teores de lignina presentes na madeira, a nível de 5% de significância. As emissões de dimetil sulfeto diferiram em função dos teores de lignina das madeiras utilizadas nas deslignificações, sendo que madeiras com 25% de lignina apresentaram os maiores valores médios. Não se observa diferença significativa entre as médias dos processos de produção de celulose kraft e celulose kraft com pré-hidrólise.

TABELA 5: Dimetil sulfeto gerado, (mL).

Cozimento Madeira	Kraft 25% lignina	Kraft 20% lignina	Pré-hidrólise kraft 25% lignina	Pré-hidrólise kraft 20% lignina
1	37,39	28,65	28,00	12,28
2	34,86	12,29	47,41	15,28
3	42,88	19,44	51,87	19,11
Médias	38,38	20,13	42,43	15,56

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

Durante a condução dos experimentos, não foi possível detectar a presença de dimetil dissulfeto nos gases analisados. Essa ausência se deve ao fato de ter havido uma geração bastante baixa deste composto, como característica do processo de polpação kraft e a baixa sulfidez utilizada nos experimentos. Andersson e Bregström (1969) afirmaram que, durante seus experimentos, não foram detectados DMS e DMDS na fase gasosa da deslignificação kraft. De acordo com Sarkanen *et al.* (1970), os compostos encontrados nos gases liberados a partir do tanque de descarga são H<sub>2</sub>S, MM e DMS. A seletividade do conjunto de filtros também contribuiu para que não fosse possível a detecção desses gases e por se tratar de um método prático, pode ter sido impreciso para valores muito baixos de DMDS. Outro fator relevante de não-deteção pode estar na escala de medição do analisador coulométrico utilizado, porque para valores inferiores a 0,5 ppm, a sensibilidade deste é bastante afetada, tendo portanto ficado praticamente impossível a medição desse composto.

#### Resultados médios consolidados quanto à quantificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados nas deslignificações

Para permitir melhor visualização das quantidades médias dos compostos reduzidos de enxofre, gerados pelos dois grupos de madeira e dos dois processos testados, procurou-se consolidar, em uma única tabela, os resultados médios das Tabelas 2, 3, 4 e 5.

TABELA 6: Quantificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados nas deslignificações (mL de compostos por tipo; resultados médios por tratamento).

Deslignificação Madeira	Kraft 25% lignina	Kraft 20% lignina	Pré-hidrólise kraft 25% lignina	Pré-hidrólise kraft 20% lignina
TRS total	63,84	41,46	98,95	31,98
H <sub>2</sub> S	1,64	3,14	9,59	1,56
CH <sub>3</sub> SH	23,83	18,20	46,93	14,86
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	38,38	20,13	42,43	15,56
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	ND	ND	ND	ND

Em que: ND = não-detectado.

A consolidação dos resultados anteriormente avaliados na Tabela 6 oferece a oportunidade de um melhor entendimento das as gerações de TRS e seus constituintes nas deslignificações das madeiras de folhosas estudadas. Madeiras similares e mais ricas em lignina têm maiores possibilidades de odor mais forte. Independentemente dos tipos de madeira e processos de polpação aqui estudados, na deslignificação, a geração preferencial é por dimetil sulfeto e metil mercaptana. A geração de dimetil dissulfeto foi nula ou impossível de ser detectada.

Não foi notada tendência de diferenças significativas entre os processos (kraft e pré-hidrólise kraft). A influência do teor de lignina na madeira foi muito mais pronunciada. A formação de compostos de mau cheiro pode ser proporcional à quantidade de grupos metoxila presentes na lignina, para amostras de mesma espécie de madeira. Quanto maior a presença desses grupamentos disponíveis para reagirem com os íons sulfeto e hidrossulfeto, maior deve ser a probabilidade de serem gerados compostos de enxofre reduzido. Concomitantemente, madeiras com maior teor de lignina exigem maior carga de álcali ativo e



conseqüentemente, uma maior quantidade de sulfeto e hidrossulfeto participa do processo. Dependendo das espécies florestais que, eventualmente, venham a ser utilizadas como fontes de madeira industrial, deve-se levar em conta também o tipo de lignina (siringil ou guaiacil). Mesmo que haja madeiras com maiores teores de lignina que outras, pode resultar em menores níveis de emissão de compostos reduzidos de enxofre, em função do tipo de lignina existente, por exemplo, siringil ou guaiacil. É, pois, interessante a continuidade de pesquisas quanto à estrutura da lignina para conhecimentos sobre esse possível comportamento.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nessa série de experimentos, é possível concluir que:

- a) As diferenças encontradas na geração de compostos reduzidos de enxofre não permitem afirmar qual dos processos avaliados tem maior potencial de odor na deslignificação e produção de celulose, desde que consumindo mesmo tipo de madeira;
- b) o uso de madeiras de folhosas com menor teor de lignina (20%), para a produção de celulose, conduziu a valores inferiores para compostos reduzidos de enxofre gerados. Essa característica foi confirmada, tanto para celulose kraft quanto para celulose kraft com pré-hidrólise;
- c) o processo pré-hidrólise kraft é muito mais sensível aos teores de lignina da madeira que o processo kraft. Deve-se, portanto, ao utilizá-lo, trabalhar com madeiras com menores teores de lignina;
- d) as principais formas de enxofre total reduzido geradas nas deslignificações foram o dimetil sulfeto e a metil mercaptana;
- e) não foi detectada a presença de dimetil dissulfeto nos gases residuais das deslignificações. Esse fato confirma os conhecimentos teóricos os quais afirmam que há ausência ou baixíssima ocorrência de formação desse composto no processo kraft de polpamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, D. F. Analysis of malodorous sulfur – containing gases. **TAPPI Journal**, v 52, n 1, p. 53-58, Jan. 1969.
- ADAMS, D. F.; BANESBERGER, W. L.; ROBERTSON, T. J. Analysis of sulphur – containing gases in the ambient air using selective pre-filters and micro-coulometric detector. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 18, n. 13, p. 145-148, Mar. 1968.
- ANDERSSON, K.; BREGSTRÖM, J. G. T. The formation of organic sulfur compounds during kraft pulping. **Svensk Papperstidning**, v. 72, n. 11, p. 375-379, 1969.
- ASSUMPÇÃO, R. *et al.* Polpação química. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo, 1988. 559p. Cap. 6., p. 171-218.
- FOELKEL, C. E. B. **Lignina**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1977. não paginado. mimeografado.
- FRIZZO, S. M. B.; SILVA, M. C. M. **Apontamentos de química da madeira**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2000, 107p.
- 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**. 1999. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- OSSES, M. Las emisiones de olores de una planta de celulosa kraft. **Celulosa y Papel**, p. 6-16, [1991].

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

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

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

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Acid insoluble lignin in wood and pulp**. Atlanta, 2000. 2p. (T 222 om-88).

\_\_\_\_. **Basic density and moisture content of pulpwood**. Atlanta, 2000. 2p. (T 258 om-94).

\_\_\_\_. **Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta, 2000. 3p. (T 257 om-88).