

**UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO**

**MARLON CRISTIANO CARRIT MEDOLA**

**EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE  
KRAFT**

BAURU  
2012

**MARLON CRISTIANO CARRIT MEDOLA**

**EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE  
KRAFT**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo.

**BAURU  
2012**

Medola, Marlon Cristiano Carrit

M492e

Emissões atmosféricas da indústria de celulose Kraft / Marlon Cristiano Carrit Medola -- 2012.

55f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP

1. ERT. 2. GNCD. 3. GNCC. 4. MP. 5. NOx. I. Pizzo, Sandro Megale. II. Título.

**MARLON CRISTIANO CARRIT MEDOLA**

**EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo  
Universidade Sagrado Coração

---

Prof. Ms. André Luis Antunes de Almeida  
Universidade Sagrado Coração

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Cerino Coutinho  
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 08 de Novembro de 2012.

Dedico este trabalho,

a DEUS que me abençoou e me deu força e coragem em toda esta jornada, a minha esposa Veridiana, aos meus filhos Bruno e Beatriz, e a minha mãe Celina que sempre me fortaleceram e acreditaram em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, por proporcionar-me essa grande conquista nessa minha etapa acadêmica e por tudo que ele tem feito me proporcionando força e saúde para trabalhar e estudar.

Agradeço a minha mãe, pela disciplina e ensinamentos passados a mim, que foram os alicerces para o êxito na minha formação acadêmica e para a minha formação como pessoa.

Agradeço a minha esposa Veridiana, pelo apoio e pela confiança que me passou e por sempre acreditar que esse dia iria chegar me transmitindo força para superar as etapas difíceis. Agradeço aos meus filhos Bruno e Beatriz por ajudarem o papai transmitindo muito carinho e compreensão.

Agradeço aos meus colegas de trabalho que me incentivaram e ajudaram quando necessitei.

Também agradeço aos meus amigos Leandro de Jesus Moreira e Marcio Sanches de Souza por compartilharem conhecimentos e muita ajuda durante todas as etapas de minha formação acadêmica.

Agradeço a todos os meus professores, que contribuíram para a minha formação acadêmica, pois sem eles seria impossível obter o conhecimento que hoje tenho.

Agradeço em especial ao meu amigo, professor orientador Dr. Sandro Megale Pizzo pela sua atenção e dedicação, pois foi uma pessoa fundamental em meu aprendizado e no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”  
(Albert Einstein)

## RESUMO

O presente trabalho apresenta as influências das emissões atmosféricas nas indústrias de celulose kraft. São descritos os conceitos de produção, bem como às legislações vigentes federais e estaduais. Na revisão da literatura, são abordados vários aspectos da tecnologia de processamento de gases do processo de produção de celulose e o comportamento de cada fonte emissora. A primeira etapa do trabalho mostra a influência do clima, sendo um fator exógeno para a indústria, pois não se têm controle sobre ele. Na sequência, é descrita a formação dos compostos poluidores principais, como as mercaptanas no processo, pois são eles que se destacam pelo incômodo que causam à população, por serem compostos mal cheirosos. No final, são abordadas às emissões de material particulado, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono não menos importantes que às mercaptanas, porém mais fáceis de controlar.

**Palavras chaves:** ERT, GNCD, GNCC, MP, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

This monograph presents the influence of atmospheric emissions in kraft pulp mills. Production concepts are described, as well as the established federal and state laws. The literature review reports on many aspects of kraft pulp production air emissions technology and emission source behavior. The first part of this review discusses the influence of climate, an exogenous factor for the industry, because it can not be controlled, on air emissions. Following, a discussion on the formation of the most important kraft mill air pollutants, mercaptans and volatile organic compounds, is presented, because these are a serious nuisance in the communities located near kraft mills, because of their unpleasant odor. Finally, emissions of particulate matter, sulfur and nitrogen oxides and carbon dioxide are discussed. These are no less important in terms of air pollution, but are easier to control than mercaptans.

**Keywords:** TRS, LVHC, HVLC, MP, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Res. CONAMA 03/1990).....	24
Tabela 2 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Res. CONAMA 03/1990) .....	25
Tabela 3 -Índice de qualidade do ar utilizado no Estado de São Paulo (CETESB, 2011).....	26
Tabela 4 - Relação entre índice de qualidade do ar da CETESB e efeitos à saúde.....	26
Tabela 5 -Limites de emissões atmosféricas para fábricas de celulose (CONAMA 382/2006) .....	27
Tabela 6 - Níveis de percepção de ERT.....	32
Tabela 7 - Composição orgânica do licor negro.....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Fluxograma simplificado do processo industrial .....	18
Figura 2 -Vista da chaminé do forno de recuperação .....	29
Figura 3 -Clivagem sulfidolítica de ligações $\beta$ -aril éter em unidades de lignina fenólica.....	34
Figura 4 - Conversão das estruturas $\beta$ -aril éter em unidades de $\beta$ -aroxiestireno sob condições de polpação soda.....	34
Figura 5 -Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidrossulfeto e metanotiolato .....	35
Figura 6 - Formação de ácido hexenurônico durante a polpação Kraft .....	38
Figura 7 - Ciclo de Recuperação Química .....	47
Figura 8 - Vista geral da caldeira de recuperação e tanque dissolvedor .....	48
Figura 9 - Vista geral e interna do precipitador eletrostático.....	49
Figura 10 - Vista geral do pátio de biomassa e caldeira auxiliar.....	50
Figura 11 - Vista geral do forno de cal. ....	52

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVO .....	16
3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO KRAFT DE CELULOSE E PAPEL .....	17
3.1 História .....	17
3.2 Importâncias do Setor de Celulose e Papel no Brasil .....	17
3.3 Matérias Primas para Fabricação de Celulose .....	18
3.4 Processo de Produção de Celulose e Papel.....	18
3.4.1 Pátio de Madeira .....	19
3.4.2 Processos de Polpação.....	19
3.4.3 Recuperação Química.....	20
3.4.4 Secagem e Desaguamento .....	20
4 POLUENTES ATMOSFÉRICOS .....	21
4.1 Poluentes e seus Efeitos .....	21
4.2 Aspectos Legais .....	22
4.2.1 Padrões de Qualidade do Ar .....	22
4.2.2 Índice de Qualidade do Ar.....	25
4.2.3 Limites de Emissões para Fontes Estacionárias.....	26
4.3 Climas e a Dispersão de Poluentes na Atmosfera.....	27
5 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL.....	31
5.1 Enxofre Reduzido Total (ERT).....	31
5.1.1 Compostos Orgânicos Voláteis (COV) .....	37
5.2 Fontes de Emissões de ERT .....	38
5.2.1 Digestor .....	38
5.2.2 Evaporador de Múltiplos Efeitos .....	39
5.2.3 Caldeira de Recuperação Química .....	39
5.2.4 Tanque de Dissolução .....	39
5.2.5 Forno de Cal.....	39
5.2.6 Oxidação de Licor.....	40
5.2.7 Filtro de Lavagem da Polpa Marrom .....	40
5.2.8 Coleta de Condensados Contaminados .....	40
5.3 Controle de Emissões de ERT .....	41

5.3.1 Oxidação Química dos GNCC e GNCD .....	41
5.3.2 Coleta e Queima do GNCD .....	42
5.3.3 Coleta e Queima do GNCC .....	42
5.4 Material Particulado (MP), Óxidos de Enxofre (SO <sub>x</sub> ), Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) e Dióxido de Carbono .....	44
5.4.1 Material Particulado .....	44
5.4.2 Óxidos de Enxofre (SO <sub>x</sub> ) .....	46
5.4.3 Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) .....	46
5.4.4 Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	46
5.5 Fontes de Emissões .....	47
5.5.1 Caldeira de Recuperação Química .....	47
5.5.2 Caldeira Auxiliar .....	49
5.5.3 Forno de Cal.....	51
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	54
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

## 1 INTRODUÇÃO

A relação entre as emissões atmosféricas e o crescimento desordenado da população mundial é motivo de preocupação para todos os países do mundo. A população mundial vem crescendo e com isto as necessidades da exploração dos recursos naturais aumentam consideravelmente.

O aquecimento global é um dos principais alvos de debates em todas as partes do planeta, isto é, a população mundial acordou para esta problemática, que afeta diretamente a vida das pessoas, e é altamente prejudicial ao meio ambiente.

Um relatório divulgado em 12/07/2001 pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas da ONU afirmou que as temperaturas globais vão aumentar, em média, 5,8°C até o fim do século. Tal aumento é quase duas vezes maior que o previsto há cinco anos. Esta denúncia, somada a outras, assegura que mudanças climáticas provocarão prejuízos nas colheitas e podem diminuir em 1/4 a produção de alimentos nos países mais pobres.

O aquecimento global é constatado pelo aumento das temperaturas médias. É uma das consequências mais prováveis do aumento das concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera e esse fato pode provocar novos padrões de clima com repercussões nos regimes de vento, chuva e circulação geral dos oceanos. O efeito estufa natural tem mantido a temperatura da Terra por volta de 30°C mais quente do que ela seria na ausência dele. Entre os gases que podem ocasionar esse fenômeno, destacam-se o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o ozônio (O<sub>3</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>) e o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O).

Os danos à saúde relacionados a poluentes atmosféricos foram primeiramente constatados nos grandes centros urbanos da Europa e Estados Unidos. Na Bélgica, mais precisamente no Vale de Meuse, ocorreu o primeiro caso de aumento de doenças respiratórias e de complicações cardiovasculares, resultando em mais de 60 mortes. Já nos Estados Unidos, na cidade de Donora, Pensilvânia, 43% da população foram afetadas, entre os dias 26 a 31 de outubro de 1948, decorrente dos altos níveis de poluentes atmosféricos (BASCON, 1996).

A poluição também atingiu a cidade de Londres, na Inglaterra, onde tem sendo registrados picos de poluição atmosférica desde 1873, nos quais se detectava excesso de mortes. Em 1952 ocorreu o pior episódio, quando houve 4000 mortes num período de 6 dias. Segundo LOGAN, (1953), foi um fato comparável a outros dois casos, a epidemia de cólera de 1854 e a de gripe de 1818 a 1819.

A partir destes eventos, iniciou-se um grande movimento de regulamentação dos níveis permitidos de emissões atmosféricas, unido a medidas de controle.

As medidas adotadas surtiram efeitos positivos e atualmente não há mais casos registrados tão críticos de poluição nos países desenvolvidos. Por outro lado, estes problemas têm tido proporções alarmantes nos países em desenvolvimento, decorrente principalmente das queimadas.

No Brasil, a regulamentação da poluição atmosférica vem sendo instituído a desde 1976. As emissões atmosféricas produzidas pelas queimas de biomassa causam efeitos tóxicos à saúde. Ainda que, pesquisas em saúde ambiental sejam complexas, uma vez que a saúde humana depende de uma série de fatores interligados: exógenos (bióticos e abióticos), endógenos (fisiológicos e anatômicos), comportamentais (psicológicos, sociais e culturais) e da densidade demográfica.

## **2 OBJETIVO**

Os objetivos do presente texto são:

- 1- Mostrar os principais poluentes atmosféricos emitidos pelo processo Kraft;
- 2- As leis ambientais que englobam o setor;
- 3- As formas de geração e tratamento desses poluentes.

### **3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO KRAFT DE CELULOSE E PAPEL**

#### **3.1 HISTÓRIA**

Em 1833, CARL DAHL desenvolveu na Alemanha o processo de produção de pasta química pelo processo sulfato ou kraft (alcalino). O produto se mostrou uma pasta celulósica de melhor qualidade devido ao ataque menos agressivo do licor de cozimento e por isto a celulose kraft é a mais utilizada nos dias atuais.

#### **3.2 IMPORTÂNCIAS DO SETOR DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL**

No Brasil o segmento de papel e celulose tem sido de extrema importância para o desenvolvimento econômico e social do país, tanto pela geração de empregos, rendas e tributos, bem como pelas negociações no mercado internacional, aumentando a parcela de divisas para o país.

A posição que o Brasil ocupa no mercado mundial é a 4ª, com uma produção anual de 13,3 milhões de toneladas. No segmento de papel o Brasil está em 11º lugar, com uma produção total de 9,4 milhões de toneladas ano.

Atualmente, no país estão instaladas cerca de 220 empresas, em 450 municípios, em 16 estados e nas cinco regiões brasileiras, com uma geração em torno de 100 mil empregos diretos, distribuídos nas indústrias e divisões florestais e com uma receita de R\$ 23,1 bilhões.

Outro fator importante é que no Brasil as indústrias utilizam madeira exclusivamente de florestas plantadas, tanto eucalipto como o pinheiro. A área utilizada para o plantio corresponde a 1,5 milhões de hectares de florestas plantadas em 11 estados e 394 municípios e 1,5 milhões de florestas nativas preservadas e cultivadas.

Desde 2003, o setor de celulose e papel vem desenvolvendo programas de investimento que visam à expansão da área florestal e a ampliação e modernização de sua capacidade produtiva, com o objetivo de se tornar mais competitivo nos mercados interno e externo.

A demanda do produto no mercado mundial cresce anualmente. Um exemplo é a China, país mais populoso do mundo e um mercado em ascensão que tem contribuído para alavancar as exportações brasileiras. A fatia das exportações de celulose para a Ásia fica em torno de 28 a 30%, atrás somente da Europa, que importou em torno de 44% do produto brasileiro.

### 3.3 MATÉRIAS PRIMAS PARA FABRICAÇÃO DE CELULOSE

Para a obtenção da celulose, a indústria utiliza madeira, formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. A fibra obtida da madeira se apresenta como a maior fonte de matéria prima na indústria, embora a indústria também utilize aparas e papéis usados que são reciclados para a produção de polpa.

O Brasil, por ser um país de dimensões continentais, tem o privilégio de ter climas variados, podendo assim utilizar madeiras de fibras curtas de eucalipto (folhosas), considerada madeira dura (“hardwood”), bem como madeira de fibras longas de Pinus (coníferas), considerada madeira mole (“softwood”).

### 3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

#### FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO INDUSTRIAL

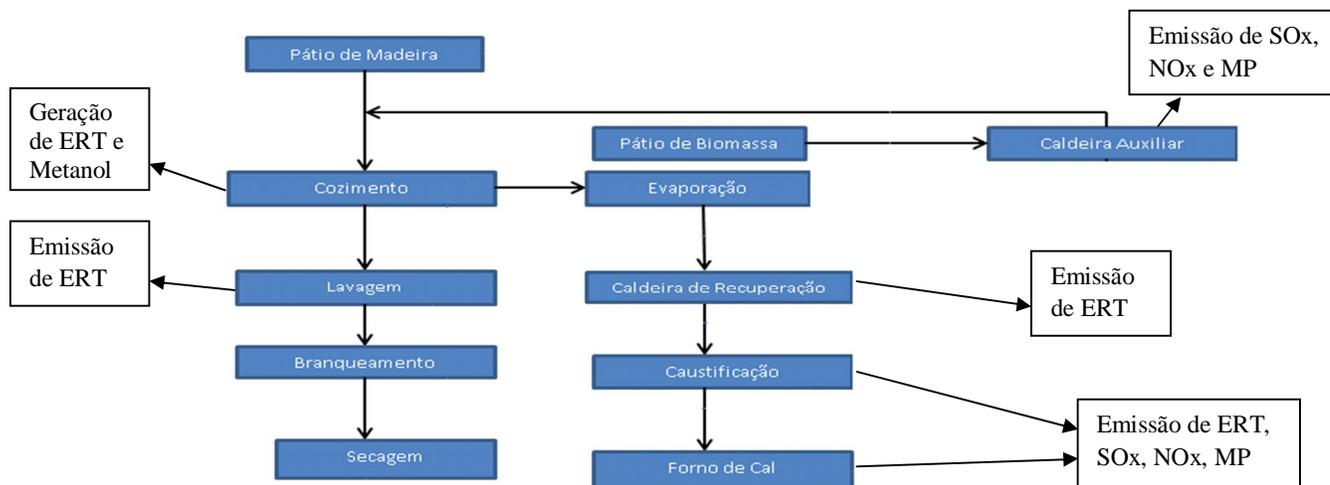


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de polpação Kraft e recuperação química.  
Fonte: Elaborado pelo autor, Lwarcel 2012.

### 3.4.1 PÁTIO DE MADEIRA

O pátio de madeira tem por objetivo a preparação da madeira, a partir do momento em que ela chega à indústria até o momento em que é enviada à área de polpação mecânica (em forma de toras) ou à área de polpação química (em forma de cavacos). A madeira pode chegar à fábrica em forma de cavacos e toras, com ou sem casca. Após a chegada ao pátio, a madeira pode ser estocada para utilização futura ou processada imediatamente. Antes de ser enviada ao processo de polpação, a madeira é submetida a uma série de operações, com a finalidade de fornecer à etapa seguinte uma madeira com pureza desejada.

### 3.4.2 PROCESSOS DE POLPAÇÃO

Existem diferentes métodos para a obtenção da pasta celulósica, o uso de cada um deles está ligado diretamente ao tipo de produto e finalidade que se quer obter. Segue uma breve descrição de alguns desses processos e seus rendimentos.

Mecânico – É resultante da aplicação à madeira, geralmente em toras, de intensas forças de cisalhamento, que rompem as ligações entre fibras. Como resultado, obtém-se um rendimento elevado, pois o material perdido é constituído, geralmente, de finos solúveis em água (rendimento de 95 – 98%).

Termomecânico – Os cavacos sofrem um aquecimento com vapor (em torno de 140°C), provocando uma mudança do estado rígido para um estado plástico na madeira e na lignina, seguindo para o processo de desfibrilamento em refinador de disco (rendimento de 92 – 95%).

Semiquímico – Acrescentam-se produtos químicos em baixas porcentagens para facilitar ainda mais a desfibragem (rendimento de 60 – 90%).

Químico (kraft) – A madeira, sob forma de cavacos, é tratada em vasos de pressão denominados digestores, com licor branco (soda cáustica e sulfeto de sódio). É um processo que visa dissolver a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se desta maneira uma pasta mais forte (kraft = forte em alemão), com rendimento de 50 – 60%.

Químico (sulfito) - É um processo em que os cavacos são cozidos em digestores com um licor ácido, preparado à base de enxofre (SO<sub>2</sub>), (rendimento de 40 – 60%).

### 3.4.3 RECUPERAÇÃO QUÍMICA

A recuperação química constitui uma das partes essenciais do processo kraft. A função deste processo de recuperação não consiste, unicamente, em recuperar os reagentes para o cozimento, mas também consiste em:

- Produzir vapor para diversas etapas do processo: cozimento, branqueamento e secagem;
- Ser capaz de produzir um licor de composição adequada à sua reutilização;
- Eliminar parte dos efluentes com potencial poluidor.

### 3.4.4 SECAGEM E DESAGUAMENTO

A pasta celulósica é produzida para ser utilizada em uma fábrica integrada ou para ser vendida. Nas fábricas integradas, a pasta celulósica, alvejada ou não, segue para o tanque de estocagem a uma consistência de 10 a 15% em massa, sendo bombeada, a seguir, para a máquina de papel. Geralmente a pasta destinada ao mercado para fins de transporte deve ser desaguada ou, na maioria das vezes, seca, enfardada e embalada. Na maioria dos casos, a pasta é seca até o teor de umidade entre 5 a 10%.

## 4 POLUENTES ATMOSFÉRICOS

### 4.1 POLUENTES E SEUS EFEITOS

Poluentes atmosféricos são elementos e compostos químicos que compõem uma vasta lista. A Organização Mundial de Saúde (OMS) considera como uma das formas de classificação separá-los em poluentes clássicos e não clássicos. Os poluentes clássicos são: material particulado ( $MP_{10}$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), ozônio ( $O_3$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ).

Poluentes clássicos são provenientes de várias fontes, estacionárias ou não, e estão presentes na maioria dos centros urbanos. Os maiores responsáveis por emissões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos são os automóveis, embora também emitam partículas. Já fontes estacionárias, como as indústrias, têm uma grande contribuição nas emissões de enxofre e material particulado. O ozônio é um poluente secundário produzido na atmosfera por reação fotoquímica na qual estão envolvidos os óxidos de nitrogênio e os hidrocarbonetos.

Os principais efeitos dos poluentes clássicos sobre a saúde estão apresentados a seguir:

O material particulado vem sendo associado ao incremento de mortes totais em idosos e crianças, internações e mortes por doenças cardiovasculares e respiratórias (SALDIVA et al., 1994 e 1995).

O dióxido de enxofre se encontra mais frequentemente associado a mortes totais e internações por doenças cardiovasculares (WOJTYNIAK e PIEKARSKI, 1996; SPIX e WICHMANN, 1996).

O monóxido de carbono está associado a intoxicações. Há vários estudos experimentais acerca deste agente tóxico que têm focalizado seus efeitos principalmente sobre o coração. Na literatura, encontramos o CO associado a admissões hospitalares por parada cardíaca (SCHWARTZ e MORRIS, 1995), mortes totais (SALDIVA et al. 1995) e internações por doenças cardiovasculares (PANTAZOPOULOU, 1995). Apesar do escasso substrato fisiopatológico, ou seja, substâncias nocivas ao organismo, diversos autores têm

encontrado associação entre incremento de doenças do aparelho respiratório e níveis de CO. Este achado provavelmente reflete a alta correlação entre material particulado e monóxido de carbono.

O ozônio é conhecido como um potente oxidante e bactericida. Estudos de exposição em humanos demonstram três tipos de resposta pulmonar a este poluente: tosse e dor retroesternal à inspiração; decréscimo da capacidade ventilatória forçada e volume expiratório forçado do primeiro minuto e reação inflamatória das vias aéreas (BASCON, 1996). Grande parte dos estudos acerca dos efeitos dos três na saúde refere-se à exploração da função pulmonar.

## 4.2 ASPECTOS LEGAIS

### 4.2.1 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Os padrões de qualidade do ar são limites máximos de cada poluente na atmosfera, que garantem a proteção da saúde e do meio ambiente. Os padrões são estabelecidos com base em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e fixados em níveis que incluem uma margem de segurança desejada.

Os padrões nacionais foram estabelecidos pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) e aprovados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 03 de 1990. Foram estabelecidos dois tipos de padrões: primário e secundário.

Os padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes atmosféricos que ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Por isso, devem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de emissões, constituindo em metas de curto e médio prazo.

Os padrões secundários de qualidade do ar são concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso para o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e flora e ao meio ambiente em geral. O estabelecimento dos padrões secundários tem como objetivo criar uma base para políticas de prevenção da qualidade do ar. Esses devem ser aplicados em áreas de preservação, como por

exemplo, parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas, etc. Os padrões secundários não são aplicáveis, pelo menos em curto prazo, a áreas de desenvolvimento onde devem ser aplicados os padrões primários.

O CONAMA n° 03/90 prevê que a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários requer que o território nacional seja dividido em classes I, II e III conforme o uso desejado. Essa mesma resolução prevê, ainda, que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas os padrões aplicáveis serão os primários. Os parâmetros regulamentados são: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio (Tabela 1). Esta resolução estabelece também os critérios para situações agudas de emissões de poluentes do ar. A declaração dos estados de atenção, alerta e emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes (Tabela 2).

A Legislação do Estado de São Paulo (Decreto de lei 8468 de 08/09/76) também estabelece padrões de qualidade do ar e critérios para situações de emissões agudas de poluição do ar, mas abrange um número menor de parâmetros. Os parâmetros fumaça, partículas inaláveis e dióxido de enxofre não têm padrões e critérios estabelecidos na legislação estadual, com exceção de emergência para ozônio. Neste caso a legislação estadual de São Paulo é mais rigorosa para o nível de atenção ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) do que a legislação federal.

A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) efetua o monitoramento da qualidade do ar através de uma rede de monitoramento de poluentes atmosféricos distribuídas em sítios estratégicos do Estado.

Tabela 1 – Padrões nacionais de qualidade do ar (Res. CONAMA 03/1990)

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão Secundário, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de Medição
partículas totais em suspensão	24 horas <sup>1</sup>	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>2</sup>	80	60	
partículas inaláveis	24 horas <sup>1</sup>	150	150	separação inercial/filtração
	MAA <sup>3</sup>	50	50	
fumaça	24 horas <sup>1</sup>	150	100	refletância
	MAA <sup>3</sup>	60	40	
dióxido de enxofre	24 horas <sup>1</sup>	365	100	pararosanilina
	MAA <sup>3</sup>	80	40	
dióxido de nitrogênio	1 hora <sup>1</sup>	320	190	quimiluminescência
	MAA <sup>3</sup>	100	100	
monóxido de carbono	1 hora <sup>1</sup>	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas <sup>1</sup>	10.000 9 ppm	10.000 9 ppm	
ozônio	1 hora <sup>1</sup>	160	160	quimiluminescência

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. 2 - Média geométrica anual. 3 - Média aritmética anual.  
Fonte: CONAMA.

Tabela 2 – Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Res. CONAMA 03/1990).

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
partículas totais em suspensão ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 24h	375	625	875
partículas inaláveis ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 24h	250	420	500
fumaça ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 24h	250	420	500
dióxido de enxofre ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 24h	800	1.600	2.100
SO <sub>2</sub> X PTS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 24h	65.000	261.000	393.000
dióxido de nitrogênio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 1h	1.130	2.260	3.000
monóxido de carbono (ppm) - 8h	15	30	40
ozônio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - 1h	400	800	1.000

Fonte: CONAMA.

#### 4.2.2 ÍNDICE DE QUALIDADE DO AR

O índice de qualidade do ar é uma ferramenta matemática desenvolvida para simplificar o processo de divulgação da qualidade do ar. Este índice é utilizado desde 1981 e foi criado usando como base uma longa experiência desenvolvida no Canadá e Estados Unidos.

A estrutura do índice do Estado de São Paulo desenvolvido pela CETESB contempla os parâmetros: dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (MP<sub>10</sub>), fumaça (FMC), monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). Para cada poluente medido é calculado um índice, através do qual o ar recebe uma qualificação, que é uma espécie de nota, feita conforme apresentado na Tabela 3 (CETESB, 2011). Para efeito de divulgação, utiliza-se o índice mais elevado, isto é, a

qualidade do ar de uma estação é determinada pelo pior caso. O índice está associado a efeitos nocivos à saúde, independentemente do poluente em questão, conforme mostra a Tabela 4 (CETESB, 2011).

Tabela 3 – Índice de qualidade do ar utilizado no Estado de São Paulo (CETESB, 2011)

Qualidade	Índice	MP <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CO (ppm)	NO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	SO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Boa	0 – 50	0 - 50	0 - 80	0 – 4,5	0 - 100	0 – 80
Regular	51 – 100	50 - 150	80 - 160	4,5 - 9	100 - 320	80 – 365
Inadequada	101 – 199	150 - 250	160 - 200	9 - 15	320 - 1130	365 – 800
Má	200 - 299	250 - 420	200 - 800	15 - 30	1130- 2260	800- 1600
Péssima	>299	>420	>800	>30	>2260	>1600

Fonte: CETESB, 2011

Tabela 4 – Relação entre índice de qualidade do ar da CETESB e efeitos à saúde

Qualidade	Índice	Significado
Boa	0 – 50	Praticamente não há risco à saúde
Regular	51 – 100	Pessoas de grupo sensíveis (crianças, idosos e pessoas com problemas respiratórios e cardíacos) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população em geral não é afetada.
Inadequada	101 – 199	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupo sensível podem apresentar efeitos mais sérios à saúde.
Má	200 – 299	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves as pessoas de grupo sensível.
Péssima	>299	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupo sensível.

Fonte: Elaborado pelo autor. Fonte: CETESB, 2011

#### 4.2.3 LIMITES DE EMISSÕES PARA FONTES ESTACIONÁRIAS

A Resolução CONAMA n° 382, de 26 de dezembro de 2006, estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Estas fontes são divididas em 13 tipos: caldeira a óleo, caldeira a gás, caldeira movida a bagaço de cana, caldeira

movida à energia gerada por madeira, turbinas, refinarias, fábrica de celulose, fábrica de fusão de chumbo, fábrica de fusão de vidro, fornos de cimento, fábricas de fertilizantes e siderúrgicas.

A competência de monitoramento dos poluentes é dos órgãos ambientais estaduais. Para as fábricas de celulose, limites foram estabelecidos para os poluentes material particulado, compostos de enxofre reduzido (ERT), óxidos de enxofre (SOx) e óxidos de nitrogênio (NOx), conforme apresentado na Tabela 5.

A Resolução 382 se aplica às fontes novas de poluentes atmosféricos. As fontes fixas que já estavam em funcionamento antes da publicação da Resolução, terão os seus limites fixados posteriormente pelo órgão ambiental licenciado. Isto pode ocorrer a qualquer tempo ou no momento da renovação da licença.

Tabela 5 – Limites de emissões atmosféricas para fábricas de celulose (CONAMA 382/2006)

<b>Equipamento</b>	<b>MP<sup>(1)</sup></b>	<b>ERT<sup>(1)</sup> (como SO<sub>2</sub>)</b>	<b>SOx<sup>(1)</sup> (como SO<sub>2</sub>)</b>	<b>NOx<sup>(1)</sup> (como NO<sub>2</sub>)</b>
Caldeira de Recuperação	100	15	100	470
Tanque de Dissolução	0,1 kg/tSS <sup>(2)</sup>	0,008 kg/tSS <sup>(2)</sup>	NA	NA
Forno de Cal	100	30	NA	470

(1) mg/Nm<sup>3</sup>, em base seca e corrigidos a 8% de oxigênio, exceto tanque de dissolução, (2) tSS - toneladas de sólidos secos, N.A. - não aplicável, Fonte: CONAMA.

#### 4.3 CLIMAS E A DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA

O clima pode ser definido como “a sucessão habitual dos tipos de tempo num determinado local da superfície terrestre”. O tempo, por outro lado é “o conjunto de valores, que num dado momento e num certo lugar, caracterizam o estado atmosférico” (MAX SORRE, 1951).

A dispersão na natureza junto com o fenômeno da diluição é um fator ambiental muito importante, pois permite o lançamento adequado de poluentes gasosos ou líquidos através de chaminés ou de emissários, diminuindo o impacto da carga poluidora inicial.

Os poluentes lançados na atmosfera sofrem o efeito de processos complexos, sujeitos a vários fatores, que determinam a concentração do poluente no tempo e espaço. Assim, a mesma emissão de poluentes, sob as mesmas condições de lançamento na atmosfera, pode produzir concentrações diferentes num mesmo local, dependendo dos fatores meteorológicos presentes. Esses fatores que influenciam o fenômeno são principalmente a velocidade e a direção dos ventos, o perfil vertical de temperatura, a intensidade da radiação solar e o regime de chuvas.

Um fator importante é a topografia da região que também afeta o comportamento dos poluentes na atmosfera. Locais como fundos de vales são propícios para o aprisionamento dos poluentes, principalmente quando há ocorrência de inversões térmicas, que impedem a dispersão dos poluentes. No fenômeno da inversão térmica, capaz de confinar grandes quantidades de poluentes numa estreita camada da atmosfera, a convecção natural é submetida a uma inversão do gradiente de temperatura necessário para a livre dispersão dos solutos quentes (embora pesados) devido a um pequeno gradiente de densidade atmosférica em função da altitude, confinando-os a uma estreita camada fluida, rica em poluentes.

As chuvas influenciam a qualidade do ar de maneira intensa, sendo um importante agente de autodepuração da atmosfera, principalmente em relação às partículas presentes, assim como aos gases solúveis ou reativos com a água. Por outro lado, a lavagem destes compostos da atmosfera significa a transposição para solo e águas superficiais, podendo ocasionar efeitos nocivos, em especial as águas de chuvas consideradas ácidas.

A turbulência da atmosfera exerce um papel importante no transporte e difusão e conseqüente diluição da poluição no ar. A movimentação dos poluentes na direção horizontal é determinada pela turbulência mecânica provocada pelo vento na sua instabilidade direcional e da velocidade, associadas às características da topografia da região. A movimentação na direção vertical pode ser atribuída à turbulência térmica resultante de parcelas de ar aquecido que ascende da superfície terrestre, sendo substituídas pelo ar mais frio em sentido descendente.

As condições de ocorrência de instabilidade atmosférica são alta radiação solar e ventos de baixa velocidade. A estabilidade atmosférica é uma condição ruim para dispersão dos poluentes, pois ocorre na ausência de radiação solar, ausência de nuvens e ventos leves. O céu nublado ou ventos fortes caracterizam a condição neutra na atmosfera. Quanto mais estável a atmosfera, menor será a diluição e o transporte dos poluentes na atmosfera, contribuindo para o aumento da carga de poluição no ar.

É comum a observação dos diferentes tipos de plumas (fumaça) que saem de uma chaminé, mesmo para mesma condição de emissão, conforme sinalizado na figura 2. Este fato se deve às várias condições de estabilidade da atmosfera. Os movimentos verticais de massas de ar dependem, principalmente, do perfil vertical da temperatura, ou seja, da variação da temperatura do ar com a altitude. O ar seco é resfriado a taxa de  $1^{\circ}\text{C}$  para cada 100 metros de subida na atmosfera (taxa adiabática). O ar úmido é resfriado a taxa de aproximadamente  $0,65^{\circ}\text{C}$  para cada 100 metros de subida na atmosfera (taxa adiabática úmida).



Figura 2 – Vista da chaminé do forno de recuperação  
Fonte: LWARCEL, 2012.

A palavra adiabática se refere à qualidade relativa ao limite a partir do qual não ocorre transmissão de energia térmica.

Se uma parte do ar expande-se e resfria-se ou comprime-se e se aquece sem transferência de calor com seu meio, a situação é chamada de processo adiabático. Se a parte do ar não está saturada com a umidade relativa menor que 100%, a taxa de resfriamento ou aquecimento adiabático permanece constante de  $10^{\circ}\text{C}$  por 1000 metros de altitude, sendo chamada de taxa adiabática seca, aplicável somente para resfriamento ou aquecimento de ar seco.

Segundo Silva(2000), a umidificação do ar ocorre com o vapor d'água obtido pela evaporação da água do solo e das superfícies líquidas, ela não é estática pois é constantemente a umidade é levada pelas correntes aéreas e mediante condições favoráveis à fases sólida ou líquida.

Se a umidade relativa do ar aproxima-se da temperatura do ponto de orvalho (100%), o ar resfria-se numa taxa menor chamada de taxa adiabática saturada. Se uma parte saturada com gotículas de água descende, ela seria comprimida e aquecida na taxa adiabática saturada porque a evaporação das gotículas líquidas compensaria a taxa de aquecimento devido à compressão.

## 5 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Nas indústrias de celulose e papel são gerados alguns tipos de poluentes atmosféricos, com características e volume que oscilam de acordo com cada processo.

### 5.1 ENXOFRE REDUZIDO TOTAL (ERT)

O enxofre reduzido total (ERT) inclui os seguintes compostos químicos:

- sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ )
- metil mercaptana ( $CH_3SH$ )
- dimetil sulfeto ( $CH_3SCH_3$ )
- dimetildissulfeto ( $CH_3SSCH_3$ )

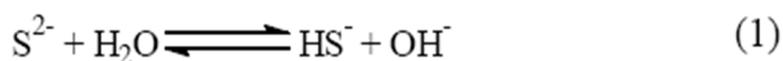
A formação destes compostos está relacionado à presença do sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) no licor de cozimento, característico do processo kraft. O  $Na_2S$  é essencial para a seletividade do cozimento, por degradar a lignina com eficiência com limitado ataque aos carboidratos pelos íons  $OH^-$  (RYDHOLM, 1965).

Segundo Osses(1991), o ERT inclui poluentes atmosféricos potentes, mesmo em níveis de parte 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 puros são altamente tóxicos e podem levar a 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, como mostra a Tabela 6.

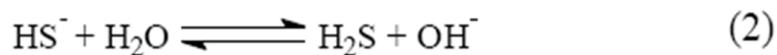
Tabela 6 – Níveis de percepção de ERT

Características	H <sub>2</sub> S (ppm)	CH <sub>3</sub> SH (ppm)	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> (ppm)	CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> (ppm)
Limite mínimo percepção	0,5	0,1	0,1	0,3
Limite mínimo identificação	6,0	0,7	2,0	3,0
Odor facilmente perceptível	60,0	4,0	40,0	30,0
Odor muito forte	700,0	30,0	800,0	300,0

No processo de polpação o enxofre presente pode estar em três diferentes formas: S<sub>2</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>S (TORMUND e TEDER, 1989). Estas três formas estão em equilíbrio e suas quantidades relativas são determinadas pela constante de equilíbrio, que depende da temperatura, da força iônica e da concentração do íon OH<sup>-</sup>, como mostram as equações a seguir:

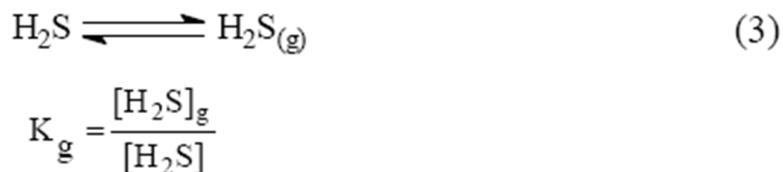


$$K_{\text{S}^{2-}/\text{HS}^-} = \frac{[\text{HS}^-][\text{OH}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$$



$$K_{\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]}{[\text{HS}^-]}$$

O  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido está, ainda, em equilíbrio com o  $\text{H}_2\text{S}$  na fase gasosa, de acordo com o equilíbrio:



Sendo  $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{g}}$  é a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  em mol/l no gás. Em condições de cozimento, o enxofre no licor está presente como íons hidrossulfeto, desde que o equilíbrio (1) esteja completamente deslocado para a direita e a concentração do íon  $\text{OH}^-$  seja conseqüentemente maior que a constante de equilíbrio. Desta forma, quanto maior a sulfidez, mais alta é a concentração de íons  $\text{HS}^-$ .

As reações do sulfeto durante o cozimento da polpa pelo processo kraft são muito complexas. Considerando que a sulfidez é expressa como porcentagem de sulfeto de sódio em relação ao álcali ativo, a alteração da quantidade de hidróxido de sódio do licor de cozimento causará alterações na sulfidez (GRACE et al., 1989).

Alguns estudos mostram que a variação da sulfidez está diretamente ligada à concentração dos íons  $\text{OH}^-$ , provenientes do hidróxido de sódio e do sulfeto de sódio, que devem permanecer constantes para não mascarar o efeito da sulfidez. Para que isto ocorra, é preciso fixar a carga de álcali efetivo, ou seja, a concentração de íons  $\text{OH}^-$  e variar somente a concentração de íons  $\text{HS}^-$ .

Os íons hidrossulfeto são de extrema importância para o processo seletivo de deslignificação na etapa inicial do cozimento (TORMUND e TEDER, 1989). A clivagem das ligações  $\beta$ -aril éter em estruturas de lignina fenólica é a reação principal da degradação da lignina nesta fase (Figura 3). Se houver ausência de íons  $\text{HS}^-$  nas condições de cozimento soda, as estruturas  $\beta$ -aril éter da lignina não são quebradas, mas sofrem a eliminação do grupo hidroxílico terminal, como formaldeído, com formação das estruturas  $\beta$ -aroxiestireno (Figura 4), resistente ao álcali (GIERER, 1980).

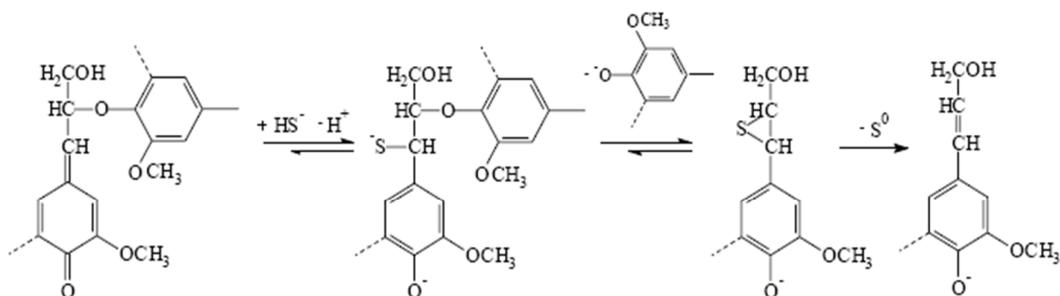


Figura 3 – Clivagem sulfidolítica de ligações  $\beta$ -aril éter em unidades de lignina fenólica  
Fonte: GIERER, 1980.

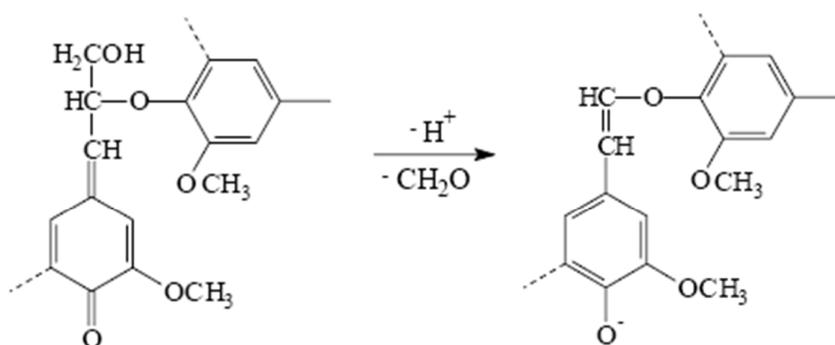


Figura 4 – Conversão das estruturas  $\beta$ -aril éter em unidades de  $\beta$ -aroxiestireno sob condições de polpação soda  
Fonte: GIERER, 1980.

Embora a sulfidez tenha um papel importante na seletividade do cozimento kraft, é uma das principais fontes de poluentes de uma indústria de celulose, por isso, como citado anteriormente, sua redução pode ser uma alternativa para melhorar as emissões gasosas. Além disso, com a redução da sulfidez tem-se a vantagem de que menos álcali ativo é requerido para manter uma dada concentração de álcali efetivo, o que leva à redução da quantidade de álcali que recircula no sistema. A parte da questão ambiental, fato de se aumentar a sulfidez pode ser considerado uma vantagem, pois reduz o custo da caustificação (GRACE et al., 1989).

Para madeira de fibra curta, as vantagens da sulfidez a níveis de 20% (em volume) são marginais, sendo consideradas principalmente como acréscimo na alvura da polpa. Já para madeira de fibra longa, uma sulfidez de 25 a 30% é considerada desejável, especialmente

para polpas branqueáveis, e as vantagens de níveis de sulfidez mais elevados são questionáveis. Acima dos 25%, o aumento do odor e as emissões de enxofre de uma indústria aumentam consideravelmente (GRACE et al., 1989).

Os compostos de enxofre responsáveis pelo odor característico do processo kraft são formados pela reação entre os íons hidrossulfeto e os grupos metoxílicos da lignina. Devido ao caráter fortemente nucleofílico, os íons hidrossulfeto clivam os grupos metoxílicos da lignina, formando a metil mercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), e a estrutura catecol correspondente (Figura 5). Os íons de mercaptana podem, subsequentemente, clivar o grupo metoxílico para formar o dimetil sulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), ou podem ser oxidados e formar o dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ). Os íons hidroxila, sendo nucleófilos mais fracos, reagem com os grupos metoxílicos a uma extensão negligenciável (GIERER, 1985; MCKEAN JR. et al., 1965; DOUGLAS e PRICE, 1966).

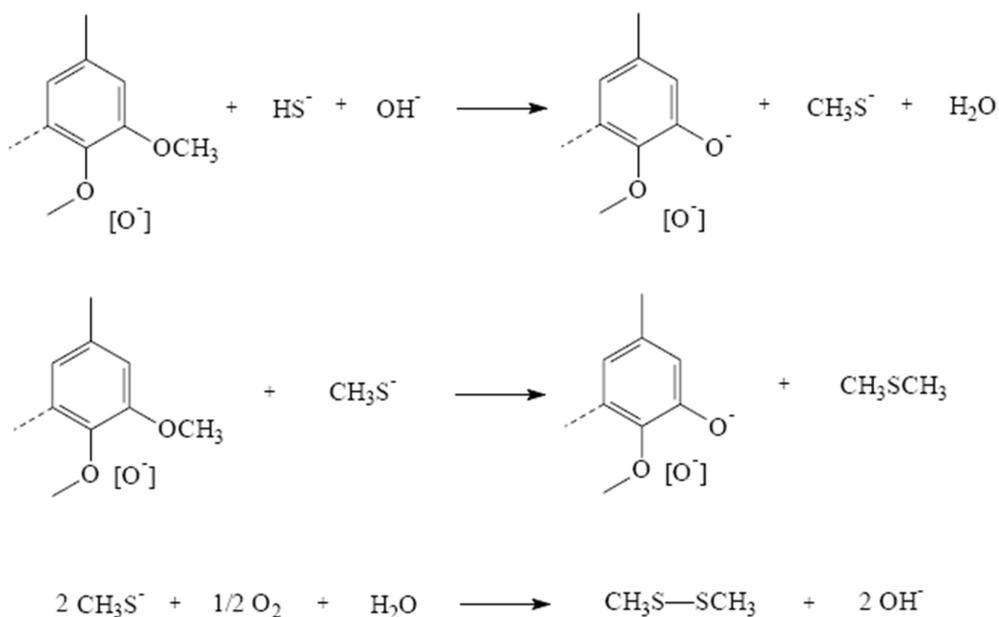


Figura 5 – Clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons hidrossulfeto e metanotiolato  
Fonte: GIERER, 1985.

Os compostos reduzidos de enxofre podem ser classificados em três grupos, conforme a origem (MISHAL, 1975, citado por MOURA et al., 2000):

- gases provenientes da caldeira de recuperação;

- gases de fontes de pequeno volume e de alta concentração, assim como os gases de descarga e degasagem do digestor, de evaporadores de múltiplo efeito, etc;
- gases de fontes de grande volume e de baixa concentração, como os de tanque de dissolução do material fundido da caldeira de recuperação, lavadores, depuradores, etc.

Os fatores que influenciam a proporção entre os compostos de enxofre estão diretamente ligados à matéria-prima e as condições de polpação, tais como sulfidez, tempo, temperatura de cozimento e pH (D'ALMEIDA, 1985).

Um outro fator é a predominância de unidades siringil na lignina de madeira de fibra curta, nas quais há maior quantidade de grupos metoxila do que na madeira de fibra longa, em que predominam as unidades guaiacil. Por isto, no processo kraft há uma formação maior de ERT quando são utilizadas madeiras de fibra curta (SARKANEN et al., 1970).

O aumento na sulfidez e no Fator H (relação tempo e temperatura) do cozimento também resulta numa maior geração de ERT. As energias de ativação para formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  são menores do que a energia de ativação para a reação de deslignificação, o que significa que esses compostos são formados em temperaturas inferiores à temperatura de cozimento (SARKANEN et al., 1970; MCKEAN JR. et al., 1967). Outro aspecto é que quanto maior o pH, menor a formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Em contrapartida, um pH mais alto favorece a ionização desse composto e, conseqüentemente, sua conversão em dimetil sulfeto (SARKANEN, 1970).

Há relatos de alguns autores sobre os efeitos das condições de polpação na formação de ERT (ANDERSSON, 1970, citado por CHAI et al., 2000; D'ALMEIDA, 1985). Chai et al (2000) analisaram as concentrações de  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  em amostras de licores kraft obtidos com alta (30%) e baixa (10%) sulfidez, com e sem antraquinona (0,05%). Como esperado, houve redução na formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  nas condições de polpação com baixos níveis de sulfidez. A adição de antraquinona reduziu significativamente a formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  para um dado número kappa (quantidade de lignina presente).

A mudança da polpação para baixos níveis de sulfidez e adição de antraquinona normalmente objetivam a redução nas emissões de ERT. No entanto, existem poucas

informações quantitativas na literatura sobre a formação desses compostos. Segundo BLAIN, 1993, em algumas fábricas, reduções nas emissões de ERT foram resultantes de reduções na sulfidez. LIMA et al., 1993, afirmam que a redução da sulfidez de 16 a 18% para cerca de 8% possibilitou reduzir as emissões totais de ERT (caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%.

### 5.1.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS)

De acordo com Carneiro(2004), os compostos orgânicos voláteis são contaminantes e também indicados como importantes modificadores da qualidade do ar.

O metanol é considerado o principal composto orgânico volátil (COV) produzido na polpação alcalina (WILSON e HRUTFORD, 1971; CHAI et al., 1998; BETHGE e EHREBORG, 1967, citados por ZHU et al., 2000). Segundo CLAYTON, 1963, citado por (ZHU et al., 1999), o metanol pode ser formado pela rápida reação de hidrólise alcalina dos resíduos de ácidos 4-O-metilglucorônicos nas hemiceluloses (4-O-metilglucoronoxilanas).

A formação do metanol também pode se dar pela reação de desmetilação dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons OH<sup>-</sup> (BLACKWELL et al., 1979; SARKANEN et al., 1963, citados por ZHU et al., 1999). Segundo ZHU et al. (2000), a formação de metanol por meio das hemiceluloses de madeiras de fibra longa contribui com cerca de 40% do total do metanol formado. Considerando que cerca de 5% são liberados naturalmente da madeira, os 35% restantes devem ser formados como resultado das reações de desmetilação da lignina. Dessa forma, é razoável assumir que a maior parte do metanol é formada por meio da hidrólise dos grupos de ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas (Figura 6). As madeiras de fibra curta produzem mais metanol que madeiras de fibra longa, pois são mais ricas em xilanas e possuem maior quantidade de ácidos 4-O-metilglucorônicos. Os ácidos 4-O-metilglucorônicos das xilanas, além de formarem metanol pela hidrólise alcalina, são convertidos, simultaneamente, em ácidos hexenurônicos (4-deoxihex-4-enurônico).

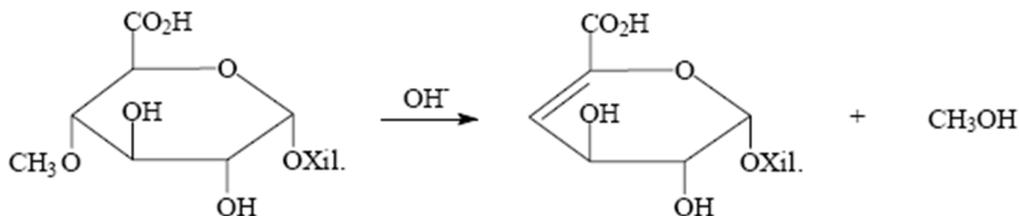


Figura 6 – Formação de ácido hexenurônico durante a polpação Kraft. Fonte: BUCHERT et al., 1995.

Em estudos Zhu et al. (2000), constataram que a formação de ácidos hexenurônicos (AHex) está diretamente relacionada à formação de metanol e que o aumento da sulfidez para uma dada carga de álcali ativo e a adição de antraquinona reduzem a formação desse álcool. Em ambos os casos, o aumento da taxa de deslignificação possibilitou menor tempo de cozimento e, conseqüentemente, redução na formação de metanol.

## 5.2 FONTES DE EMISSÕES DE ERT

O controle das emissões atmosféricas obriga as empresas à instalação de grandes e dispendiosos equipamentos de controle, como os precipitadores eletrostáticos, lavadores de gases, filtros mangas, etc. Apesar de alguns destes itens não serem objetos diretos de padrões dos órgãos ambientais, são necessários para evitar as reclamações e para a preservação da imagem e da boa convivência com as comunidades próximas às áreas de influência da indústria.

Os diferentes equipamentos e processos do sistema de recuperação de produtos químicos e geração de energia e da linha de fibras que apresentam emissões de gases, resultantes das variações de pressão e temperatura das etapas de fabricação de celulose kraft, estão discutidos a seguir.

### 5.2.1 DIGESTOR

No digestor, as emissões de ERT consistem principalmente em metil mercaptanas, dimetil sulfeto e dimetildissulfeto. As variáveis que influem nas emissões incluem a taxa de

reciclo de licor negro, o ciclo de cozimento, a sulfidez, o álcali residual, a pressão e a temperatura.

### 5.2.2 EVAPORADOR DE MÚLTIPLOS EFEITOS

Os gases não condensáveis provenientes dos evaporadores contém parte do ERT que está dissolvido no licor negro ou formado durante o processo de evaporação. Os condensadores de contato direto ou indireto também apresentam emissões de ERT.

### 5.2.3 CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

As emissões de ERT da caldeira dependem do projeto e procedimentos de operação da fornalha, como quantidade e distribuição de ar para combustão, teor de sólidos do licor alimentado, tamanho de gota e formato do spray de licor, turbulência na zona de oxidação, formato e distribuição do fundido (smelt), sulfidez e poder calorífico do licor alimentado.

### 5.2.4 TANQUE DE DISSOLUÇÃO

Nos tanques de dissolução de smelt, existem vários fatores que afetam as emissões de ERT. Dentre os fatores operacionais que mais influenciam nas emissões, podemos encontrar o líquido de lavagem usado no equipamento de controle de material particulado, a utilização de condensado contaminado ou licor branco fraco no lavador ou no tanque de dissolução, que pode resultar no arraste de compostos de ERT, o arraste de gases ácidos da caldeira de recuperação para o tanque, que em contato direto com os sulfetos resultam na emissão de ERT.

### 5.2.5 FORNO DE CAL

As emissões de ERT nos fornos de cal dependem basicamente do contato de  $\text{Na}_2\text{S}$  residual com os gases ácidos de produtos de combustão. Outros fatores operacionais que

afetam as emissões incluem o teor de sulfeto de sódio na lama de cal alimentado ao forno, líquido de lavagem da lama, dregs e impurezas do clarificador de licor, perfil de temperatura de operação do forno, teor de oxigênio dos gases de exaustão e líquido de lavagem do equipamento de controle.

#### 5.2.6 OXIDAÇÃO DE LICOR

A emissão de ERT do sistema de oxidação deve-se à passagem do oxigênio no licor que resulta em stripping, principalmente de dimetil sulfeto e dimetildissulfeto. Outros fatores que influenciam na emissão são: teor de sulfeto, sulfidez do licor, temperatura, tempo de residência e taxa de oxigênio no sistema.

#### 5.2.7 FILTRO DE LAVAGEM DA POLPA MARROM

O ERT gerado nos filtros de lavagem é proveniente da vaporização de sulfeto dimetila e dissulfetodimetila, cuja concentração e volume dependem de alguns fatores como a temperatura e quantidade do líquido de lavagem (pois a utilização de líquidos contaminados aumenta a emissão) o grau de agitação e turbulência no tanque de filtrado. A consistência da massa nas torres dos difusores também influencia na geração de ERT.

#### 5.2.8 COLETA DE CONDENSADOS CONTAMINADOS

Os condensados provenientes dos digestores e evaporadores de múltiplos efeitos contêm, além dos compostos de ERT, outros compostos voláteis. Estes condensados contaminados, quando enviados para o sistema de tratamento ou utilizado no processo, resultarão na emissão de COV e ERT.

O teor de ERT contido nos condensados depende dos parâmetros de operação dos digestores e dos evaporadores de múltiplos efeitos e do tipo de equipamento.

### 5.3 CONTROLES DE EMISSÕES DE ERT

Os gases sulfurosos não condensáveis, que são tóxicos, são conhecidos como gases fortes ou gases não condensáveis concentrados (GNCC) e gases fracos ou gases condensáveis diluídos (GNCD) (LOPES e TAMMINEM, 1998).

Os GNCD emitidos por várias fontes em uma indústria de celulose kraft têm concentração de ERT bem baixa, comparado com os GNCC. A concentração dos GNCD fica geralmente abaixo do limite de explosividade, permitindo assim seu transporte para a queima através de ventiladores, enquanto que para os GNCC devem ser utilizados ejetores, evitando o risco de explosões. Os GNCD são compostos basicamente por ar, umidade e contaminantes de ERT numa concentração de 1000 a 2000 ppm, ainda assim o gás deve ser considerado tóxico.

Segundo HESKETH e CROSS (1989), o desenvolvimento tecnológico para caldeiras de recuperação química, sistemas de oxidação de licor, 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 cheirosos, predomina a busca da melhoria contínua dos processos de produção de celulose kraft visando a proteção ambiental.

#### 5.3.1 OXIDAÇÃO QUÍMICA DOS GNCC E GNCD

O objetivo principal da oxidação química é reduzir a carga de ERT nos gases a serem incinerados. Os GNC podem sofrer oxidação através de lavadores de gases (“scrubber”), com soluções alcalinas são os mais utilizados. Usualmente o líquido de lavagem é o licor branco fraco, que entra em contato direto com os gases malcheirosos, diminuindo a carga de ERT destes gases.

O licor branco reage principalmente com os compostos mais leves e se nota um decréscimo do sulfeto de hidrogênio e metil mercaptana. Sua reatividade com compostos mais pesados, como o dimetil sulfeto e dimetildissulfeto, é muito baixa. Geralmente cerca de

40 a 60% da carga de enxofre dos GNC são removidos pela ação dos scrubbers (ALLEN, 2001).

Para as indústrias de celulose que incineram os gases GNC, é vantagem utilizar os scrubbers antes da queima, pois com a redução de sulfeto de hidrogênio e metil mercaptana, a carga de ERT para incinerar é menor (BURGESS, 2002).

### 5.3.2 COLETA E QUEIMA DO GNCD

Os GNCD não são classificados como combustível e sim como ar odorífero, devido a sua baixa concentração de gases não condensáveis. As condições de oxidação do GNCD devem obedecer três condições térmicas fundamentais: temperatura mínima de 870°C, excesso de oxigênio entre 3 a 4% e tempo de residência mínimo de 0,75 segundos (VILLARROEL, 2002).

A coleta do GNCD de várias fontes geradoras é feito geralmente por ventiladores ou exaustores instalados em cada fonte ou em um único sistema. No transporte desses gases, é necessária a remoção da umidade por condensação de vapores de água e outros gases condensáveis. Estas são sugeridas pelo Comitê de Segurança de Caldeiras de Recuperação Brasileiro (CSCRB, 2001).

Os GNCD são queimados como parte do ar de combustão das caldeiras de recuperação e biomassa. Nas caldeiras de recuperação, é recomendável utilizar um percentual de ar para atender ao controle de oxigênio e a operação em vazões reduzidas (CSCRB, 2001).

### 5.3.3 COLETA E QUEIMA DO GNCC

Os GNCC necessitam das mesmas três condições térmicas para sua oxidação já descritas para os GNCD. A coleta dos gases GNCC deve obedecer alguns critérios de segurança a fim de garantir que nenhum condensado dos componentes, como metanol, água ou outras substâncias indesejadas, possa se acumular e causar distúrbios ou até mesmo explosão no sistema de queima dos gases. O transporte do GNCC deve ser feito através de ejetores de vapor, evitando o risco de faiscamento que poderia causar explosões. A queima do

GNCC nas indústrias com processo kraft geralmente é realizada na caldeira de recuperação química, na caldeira de biomassa, no forno de cal e no incinerador.

A caldeira de recuperação é teoricamente o melhor equipamento para incinerar os GNCC, pois têm as três condições para tal operação. Outra vantagem é a grande quantidade de sódio presente no sistema que irá reagir com o enxofre, reduzindo as emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) para a atmosfera (VILLARROEL, 1997).

Embora a queima dos GNCC seja vantajosa neste equipamento, este procedimento não era utilizado até 1993, devido a dois riscos potenciais de explosão apontados pelo “Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee” (BLRBAC, 1990), que são a presença de grande quantidade de condensado nos gases e em virtude da formação de bolsões de GNC no interior da caldeira.

A caldeira de biomassa é um equipamento muito utilizado pelas indústrias, porque a queima de GNCC é facilmente adaptável a este tipo de operação e por não exigir controle rígido da temperatura e do teor de umidade destes gases.

Nas caldeiras de biomassa, os gases podem ser injetados na fornalha por um ou mais bocais, sendo que no caso de mais bocais deve-se tomar cuidado para que haja uma uniformidade distribuição dos gases na fornalha, evitando baixa velocidade dos gases em algum ponto.

Segundo BURGES(2002), a desvantagem da caldeira de biomassa é quanto à taxa de corrosão dos tubos internos, em especial nas regiões mais frias (abaixo de 160°C), onde pode ocorrer formação de compostos ácidos.

Outro fator importante na queima de GNCC na caldeira de biomassa é a emissão de dióxido de enxofre para a atmosfera, principalmente se ela estiver operando abaixo da sua capacidade.

O forno de cal é a principal opção utilizada pelas indústrias de celulose kraft. Segundo BURGES (2002), a oxidação térmica dos GNCC em fornos de cal exige uma

quantidade excessiva de oxigênio, cerca de 4%, para que seja mantido o teor de ERT dentro dos limites desejados. A principal vantagem é que a maioria do SO<sub>2</sub> formado é absorvida pela lama de cal e volta ao ciclo de recuperação de álcalis. Outra vantagem é de natureza econômica, pois o custo da adaptação do forno já existente para o incinerador é pequeno. A injeção dos gases no forno pode ser feita de duas maneiras: injetando os gases diretamente no queimador principal ou através de um queimador separado, porém sem chama suporte, ao lado do queimador principal.

Os incineradores, como os outros processos de combustão, promovem reações de combustão e para tanto devem ser projetados de forma a prover tempo suficiente para ocorrer a reação de oxidação e produzir temperaturas elevadas o suficiente durante o período da reação. A turbulência na câmara entre o material a ser oxidado e o oxigênio também deve ser estudado, pois ela possibilita maior contato. O tempo de retenção normalmente empregado em projetos para queima de hidrocarbonetos é de 0,5 segundo. A velocidade na câmara de combustão normalmente varia de seis a doze metros por segundo.

#### 5.4 MATERIAL PARTICULADO (MP), ÓXIDOS DE ENXOFRE (SOX), ÓXIDOS DE NITROGÊNIO(NOX) E DIÓXIDO DE CARBONO

##### 5.4.1 MATERIAL PARTICULADO

Ainda resistente à queima e em meio aos gases provenientes da combustão poderá existir alguma “substância química na forma de partícula, fisicamente líquida ou sólida, de tamanho variado” (ALMEIDA, 1999), a qual é conhecida como material particulado (MP).

Segundo informações da CETESB, na denominação geral de material particulado se encontra um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera devido o seu pequeno tamanho. O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial de risco à saúde, sendo que quanto menores as partículas maiores os efeitos provocados, além da difícil visualização na atmosfera.

As partículas totais em suspensão (PTS) são definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 50  $\mu\text{m}$ . Uma parte destas partículas é inalável e pode causar problemas à saúde, outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente e prejudicando as atividades normais da comunidade.

As partículas inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ ) são compostos de material sólido ou líquido suspenso no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem com dimensões inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .

É importante destacar que este título ( $\text{MP}_{10}$ ) representa a segunda categoria de material particulado apresentada por Saldiva et al (2002), partículas derivadas das fontes móveis e estacionárias.

As partículas inaláveis podem ainda ser classificadas como partículas inaláveis finas,  $\text{MP}_{2,5}$  (<2,5  $\mu\text{m}$ ) e partículas inaláveis grossas (2,5 a 10  $\mu\text{m}$ ). As partículas finas, devido ao seu tamanho diminuto, podem atingir os alvéolos pulmonares, já as grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório.

As emissões de material particulado da indústria de celulose concentram-se basicamente no ciclo de recuperação química. Esse processo é fundamental nas modernas indústrias de celulose, pois tem a finalidade de recuperar os produtos químicos usados no cozimento da madeira, viabilizando a fabricação de celulose em termos de custos e também em termos ambientais. O processo de recuperação química está intimamente ligado com à área de utilidades, que gera vapor e energia elétrica para uso da fábrica (LWARCEL, 2012).

Uma representação esquemática do ciclo de recuperação química pode ser vista na figura 7.



Figura 7 – Ciclo de Recuperação Química  
Fonte: LWARCEL, 2012.

#### 5.4.2 ÓXIDOS DE ENXOFRE (SOX)

Segundo Martins e Andrade (2002), dióxido de enxofre é um dos mais comuns poluentes atmosféricos. É introduzido no ambiente em grandes quantidades, proveniente tanto de fontes antropogênicas quanto de fontes naturais.

Os óxidos de enxofre, principalmente o dióxido de enxofre é um gás incolor de odor forte. Precursor dos sulfatos, é um dos principais componentes das partículas inaláveis (MP<sub>10</sub>). Os óxidos de enxofre podem ser emitidos em várias fontes do sistema de recuperação química, sendo que a principal é a caldeira de recuperação, que tem como combustível o licor negro composto por matéria orgânica e enxofre.

#### 5.4.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NOX)

Segundo Martins e Andrade(2002), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) são emitidos, principalmente, sob duas formas: óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). O óxido nítrico é um importante poluente primário, emitido tanto por fontes móveis quanto por fontes estacionárias. Quantidades menores de NO<sub>2</sub> são também emitidas juntamente com NO, sendo que este último pode ser convertido a NO<sub>2</sub> no ar atmosférico. Dessa maneira, NO<sub>2</sub> é tanto poluente primário quanto poluente secundário, isto é, tanto é emitido diretamente para a atmosfera, como também é formado a partir de reações químicas.

A formação de NO<sub>x</sub> ocorre durante a combustão de qualquer tipo de material combustível, através de reações entre o oxigênio e nitrogênio em altas temperaturas. As emissões de NO<sub>x</sub> no sistema de recuperação química é baixo e são emitidas pela caldeira de recuperação e forno de cal.

#### 5.4.4 DIÓXIDO DE CARBONO (CO<sub>2</sub>)

Segundo Feijó e Azevedo(2006), o dióxido de carbono é formado na queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural.

Desde a revolução industrial, a concentração de CO<sub>2</sub> (um dos principais gases do efeito estufa) na atmosfera aumentou de forma significativa, desde que as medições diretas

tiveram início em 1957. Esse aumento contribuiu para um efeito estufa maior, conhecido como “aquecimento global”.

Atualmente, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera é de aproximadamente 370 partes por milhão (ppm), um aumento de mais de 30% desde 1750. Esse aumento deve-se, em grande parte, a emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> provenientes da queima de combustíveis fósseis e, em um grau menor, a mudanças no uso da terra, à produção de cimento e à combustão de biomassa (IPCC, 2001a).

As emissões de CO<sub>2</sub> no sistema de recuperação química ocorrem na caldeira de recuperação, na caldeira auxiliar e no forno de cal.

## 5.5 FONTES DE EMISSÕES

### 5.5.1 CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

Este equipamento é ao mesmo tempo um reator químico e um gerador de vapor (Figura 8). O licor negro concentrado, composto por materiais orgânicos (vindos da madeira) e inorgânicos (produtos químicos utilizados no cozimento), é injetado na fornalha através de bicos queimadores. A matéria orgânica queima e gera calor para produção de vapor. A fração inorgânica é extraída do fundo da câmara de combustão como um metal fundido (smelt) e é composta normalmente de sulfeto de sódio (utilizado no cozimento) e carbonato de sódio.

O fundido é descarregado do tanque dissolvidor através de algumas bicas, tendo por objetivo dissolver os produtos inorgânicos fundidos. Nesse processo, é necessário dispersar o fundido através de jatos de vapor em pequenos fragmentos antes que ele toque a superfície de licor do tanque, evitando explosões. Nesta etapa tem-se um dos principais produtos utilizados no cozimento da madeira, ou seja, o sulfeto de sódio.



Figura 8 – Vista geral da caldeira de recuperação e tanque dissolvedor  
 Fonte: LWARCEL, 2012.

Segundo MOKFIENSKI (2001), a maior parte dos componentes do licor negro é encontrada na forma de sais orgânicos, como resultado da combinação entre a lignina, carboidratos, resinas e ácidos graxos com o álcali ativo do "licor branco" (NaOH e Na<sub>2</sub>S). A composição orgânica do licor negro é apresentada na tabela 7.

Tabela 7 – Composição orgânica do licor negro.

<b>Compostos orgânicos</b>	<b>Valores</b>
	<b>(%)</b>
Ligninas alcalinas	30-45
Hidroxi-ácidos (resultados da oxidação da glicose)	25-35
Extrativos	3
Ácido acético	5
Ácido fórmico	3
Metanol	1

Fonte: Mokfienski, 2001.

As emissões de material particulado na caldeira de recuperação ocorrem devido à formação das cinzas, predominantemente, durante a secagem do licor na queima do carbono

fixo e como resultado de reações entre o ar de combustão e substâncias liberadas pelo smelt (JOKINIEMI et al., 1996; LEFEBVRE e SANTYR, 1992 apud in COSTA et al., 2004).

O material particulado fica retido nas superfícies de troca térmica na parte superior da caldeira ou é recolhido por precipitadores eletrostáticos (Figura 9) que usualmente operam com eficiência superior a 90%. Os principais componentes das cinzas são o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Figura 9 – Vista geral e interna do precipitador eletrostático  
Fonte: LWARCEL, 2004.

O precipitador eletrostático é um "equipamento de redução da poluição do ar que remove material particulado dos gases, fazendo-os fluir através de um campo elétrico".

As emissões de  $\text{SO}_x$  na caldeira de recuperação ocorrem em baixas concentrações, pois a função da queima do licor negro é reduzir o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em  $\text{Na}_2\text{S}$ , ou seja, reter o enxofre no fundido (smelt).

O  $\text{NO}_x$  é emitido em baixas concentrações pela caldeira de recuperações, devido à baixa temperatura de queima em relação à queima de combustível como óleo e madeira.

As emissões de  $\text{CO}_2$  na caldeira de recuperação ocorrem pelas reações químicas entre carbono e oxigênio que ocorrem na fornalha da caldeira.

### 5.5.2 CALDEIRA AUXILIAR

Também chamada de caldeira de força, tem como objetivo principal, complementar a geração de vapor para a produção de celulose e energia elétrica para a indústria (Figura 10).

O principal combustível utilizado é a biomassa, um composto de resíduos de madeira que foram rejeitados para fabricação de celulose, rejeitos de serrarias e outros provenientes de fornecedores.



Figura 10 – Vista geral do pátio de biomassa e caldeira auxiliar  
Fonte: LWARCEL, 2004.

Os tipos e quantidades de poluentes atmosféricos como o MP, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e o CO<sub>2</sub> emitidos a partir dos processos de combustão dependem das características do combustível queimado, da configuração da unidade de queima e dos parâmetros de controle da relação ar/combustível. Os principais parâmetros que afetam a emissões atmosféricas durante a queima dos combustíveis são o estado físico, o poder calorífico e o teor de umidade, bem como as quantidades de nitrogênio, enxofre e cinzas. O carvão e a biomassa são os principais combustíveis sólidos utilizados e ambos necessitam de equipamentos de grande porte para alimentação nas caldeiras e para a remoção das cinzas resultantes.

Segundo Pêra(1990), as fornalhas ao serem projetadas devem atender aos seguintes requisitos: permitir alimentação contínua e uniforme do combustível; possuir aberturas reguláveis para entrada de ar primário e secundário; possibilitar distribuição uniforme e turbulenta do ar na câmara de combustão; assegurar a estabilidade da queima e a continuidade operacional do sistema; permitir a remoção eficiente das cinzas e apresentar boa tiragem para retirada contínua dos produtos da combustão.

Os óleos combustíveis, tanto destilados quanto residuais, são empregados na indústria de celulose e papel, sendo os óleos residuais pesados os mais utilizados. O inconveniente de se usar esse tipo de óleo é o seu potencial alto de poluição atmosférica. O gás natural foi o primeiro combustível gasoso empregado na indústria de celulose e papel e possui relativa facilidade na queima com baixo potencial de poluição do ar, comparado a qualquer um dos outros combustíveis citados. Cada um desses combustíveis requer diferentes tipos de equipamentos para operacionalização do processo de combustão em função das diferentes características da queima.

Os equipamentos de controle ambiental mais usados nas caldeiras auxiliares são os precipitadores eletrostáticos e os lavadores de gases.

De acordo com Bazzo(1995), para aproveitar melhor a energia liberada pela queima de um determinado tipo de combustível, as unidades geradoras de vapor são construídas de acordo com normas ou códigos vigentes no país.

### 5.5.3 FORNO DE CAL

O forno de cal é um equipamento onde ocorre o processo de re-caustificação da lama de cal (carbonato de cálcio) para produzir óxido de cálcio, que será utilizado na conversão do carbonato de sódio em hidróxido de sódio. Este processo é conduzido em fornos rotativos alimentados por combustível em temperaturas que oscilam entre 800 até cerca de 1.100°C.

As emissões de material particulado, assim como as da caldeira de recuperação, são abatidas em precipitadores eletrostáticos e as partículas de carbonato e óxido de cálcio retornam para a alimentação do forno.



Figura 11 – Vista geral do forno de cal  
Fonte: LWARCEL, 2012

As emissões de dióxido de enxofre são provenientes do enxofre presente no combustível e da carga de enxofre na lama de cal. Uma fração do dióxido de enxofre reage com o sódio gerando sulfato de sódio e parte pode ser adsorvida nas partículas de carbonato de sódio presentes no forno.

A quantidade gerada de óxidos de enxofre  $SO_x$  no forno pode aumentar quando a empresa opta em queimar os gases não condensáveis concentrados (GNCC), além de interferir na qualidade da cal recuperada. Segundo Villarroel(2002), o dióxido de enxofre pode reagir com o cálcio e formar uma camada de sulfato de cálcio na superfície das partículas de cal, prejudicando a reatividade da mesma na reação da caustificação do licor verde.

A redução de óxidos de enxofre no forno pode ser obtida controlando-se o teor de enxofre nos combustíveis ou usando lavadores de gases para remover os compostos presentes nos gases antes da queima, no caso deles estarem sendo incinerados no forno.

A emissão de óxidos de nitrogênio está correlacionada com a presença de nitrogênio no combustível. Tanto metanol quanto os gases não condensáveis (GNCC) aumentam a formação do  $NO_x$ . A redução destes compostos esta diretamente ligada ao tipo de combustível usado no processo, por isso é importante a escolha do combustível para diminuir as emissões.



## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Este trabalho mostra a complexidade ambiental das emissões de poluentes atmosféricos vivenciada pela indústria de celulose kraft. A necessidade de tecnologia de ponta está sempre presente no setor para diminuir os impactos ambientais gerados. Por mais que algumas empresas busquem utilizar o cumprimento da legislação ambiental como um modo de estratégia de diferenciação de mercado, este não é o objetivo final de todas que participam do comércio exportador. Pode-se ressaltar que a legislação ambiental é uma necessidade e não uma estratégia. No estado de São Paulo há uma forte restrição quanto à emissão de licenciamento ambiental para construção de novas unidades do setor, levando as empresas a ampliar seus negócios em outros estados onde a legislação permite. Outro fator importante é o mercado interno e externo, que exige cada vez mais processos limpos. Isto ocorre porque a sociedade tornou-se mais informada e preocupada com a queda dos recursos naturais, divulgados pelos meios de comunicação no mundo todo, passou a exigir mais dos órgãos ambientais responsáveis. No caso do setor de celulose, a cobrança é alta devido ao crescimento do consumo mundial, que reflete diretamente no processo de fabricação. Embora com todos esses fatores desfavoráveis, o setor têm se mostrado capaz de superar seus obstáculos, através de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que viabilizam o processo produtivo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABB - ABB FLAKT INDUSTRI AB, APCTECHNOLOGYCENTER. Eletrostatic Precipitator Handbook. **Process Manual** - Section 2, 1994.

ALLEN, T., “NCG Handling, Incineration Concerns Drive Need for Safe System Design”, **Pulp&Paper Magazine**, Abril 2001.

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. São Paulo: USP, 1999. 194p. (Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Engenharia).

AUDY, J.R. Measurement and Diagnosis of Health. In Shepard, P & McKinley, D (ed.) Environ/Mental. **Essays on the Planet as a Home**. Houghton Mifflin, New York, 1971.

BASCON, R.; BROMBREG, P.A.; COSTA, D.A.; DEVLIN, R., DOCKERY, D.W.; FRAMPTON, M.W.; LAMBERT, W.; SAMET, J.M.; SPEIZER, F.E.; UTELL, M. **Health effects of outdoor air pollution**. Am. J. Respir. Crit. Care Med., 153: 3-50, 1996A.

BAZZO, E. **Geração de vapor**. Editora da UFSC, 1995.

BLAIN, T.J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. **Tappi journal**, v.76, n.3, p. 137-146, 1993.

BLAIN, T.J. Anthraquinone pulping: fifteen years later. **Tappi journal**, v.76, n.3, p. 137-146, 1993.

BUCHERT, J.; TELEMANN, A.; HARJUNPÄÄ, V.; TENKANEN, M.; VIKARI, L.; VUORINEN, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. **Tappi Journal**, v.78, n.11, p. 125-130, 1995.

BURGESS, T. **Collecting and Burning Noncondensable Gases**. Curso de recuperação de Produtos Químicos. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, Julho 29 – Agosto 02, 2002.

CARNEIRO, R. M. A. Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade. Ribeirão Preto: 2004. 146p. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Enfermagem em Saúde Pública, do Departamento de Enfermagem Materno-Infantil e Saúde Pública da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo**, 2011. São Paulo: 2011.

COSTA, A.O.S.; SOUZA JUNIOR, M.B.; BISCAIA JUNIOR, E.C.; LIMA, E.L. Descrição da formação de material particulado na fornalha de uma caldeira de recuperação por meio de redes neurais discretas, 2004. p. 65-72. **Artigo publicado na Seção Artigo Técnico da Revista O Papel**. Edição Agosto/2004.

CHAI, X.S.; LIU, P.H.; ZHU, J.Y. Analysis of volatile organic sulphur compounds in kraft liquors by full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.26, n.5, p.167-172, 2000.

CHAI, X.S.; DHASMANA, B.; ZHU, J.Y. Determination of volatile organic compound contents in kraft-mill streams using headspace gas chromatography. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.24, n.2, p.50-54, 1998.

COMITÊ DE SEGURANÇA EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO DO BRASIL (CSCRB). **Práticas Recomendadas para Oxidação Térmica de Gases Não Condensáveis em Caldeira de Recuperação**. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), 2001.

DANIELSON, J.A. **Air pollution engineering manual**. 2 ed. Washington: 1973. Environmental Protection Agency.

D'ALMEIDA, M.L.O. Formação de compostos malcheirosos durante o processo de polpação sulfato. **O Papel**, v.46, n.8, p.65-68, 1985.

DOUGLAS, I.B.; PRICE, L. A study of methyl mercaptan and dimethyl sulfide formation in kraft pulping. **Tappi Journal**, v.49, n.8, p.335-342, 1966.

FEIJO, Flavio Tosi; AZEVEDO, André Filipe Zago de. Comércio e meio ambiente: políticas ambientais e competitividade no âmbito da ALCA. **Econ. Apl.**, Ribeirão Preto, v. 10, n. 4, 2006.

FIRKET M. Sur les causes des accidents survenus dans la vallée de la Meuse, lors des brouillards de décembre 1930. Bull. **Acad. Roy. Med. Belg.**, 11: 683-741, 1931.

GRACE, T.M.; LEOPOLD, B.; MALCOM, E.W. Process variables. In: GRACE, T.M.; LEOPOLD, B.; MALCOM, E.W (Ed). **Pulping and paper manufacture**. 3. ed. Atlanta: TAPPI, CPPA, 1989, v.5, p.74-113.

GIERER, J. Chemical aspects of kraft pulping. **Wood Science and Technology**. v.14, p.241-266, 1980.

GIERER J. Chemistry of delignification. **Wood Science and Technology**. v.19, p.289-312, 1985.

LIMA, A.F.; TURQUETTI, A.; BARRETO, F.; VENTURA, J.W.; SILVEIRA, P.R.P. Antraquinona para redução das emissões de TRS - a experiência da Riocell. In: 26° CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1993, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1993, p. 777-791.

LOPE, P.H.C. & TAMMINEM, A. Incineração de GNC na Caldeira de Recuperação, 31° Congresso Anual de Celulose e Papel. **Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP)**, São Paulo, Outubro 19 – 23, 1998.

LOGAN, W.P.D. **Mortality in the London fog incident**, 1952. *Lancet*, 1: 336-338, 1953.

MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B. de. **Atmospheric chemistry of sulfur (IV): emissions, aqueous phase reactions and environmental effects**. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 2, 2002.

MOURA, A.M.; FOEKEL, C.E.B.; FRIZZO, S.M.B. Análise de compostos reduzidos de enxofre: Desenvolvimento de metodologia baseada em conjunto de elementos filtrantes seletivos. 33º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2000. p. 127-142.

MOKFIENSKI, A. **Ciclo de recuperação química do processo kraft**. Viçosa: MG, 2001. 100p. (Módulo VI - ENF580 do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Florestal - Laboratório de Celulose e Papel).

PANTAZOPOULOU, A.; KATSOUYANNI, K.; KOUREA-KREMASTINO, J.; TRICHOPOULOS, D. **Short-term effects of air pollution on hospital emergency outpatient visits and admissions in the greater Athens, Greece area**. *Environ. Research*, 69: 31-36, 1995.

PERA, H. **Geradores de vapor; um compêndio sobre conversão de energia com vistas à preservação da ecologia**. São Paulo: Fama, 1990.

RYDHOLM, A.S. **Pulping process**. New York: John Wiley & Sons, 1965. 1269p.

SALDIVA, P.H.N.; POPE, C.A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D.W.; LICHTENFELS, A.J.; SALGE, J.M.; BARONE, I.; BOHM, G.M. **Air pollution and mortality in elderly People: a time-series study in São Paulo, Brazil**. *Arch. Environ. Health*, 50(2): 159-163, 1995.

SALDIVA, P.H.N.; LICHTENFELS, A.J.F.C.; PAIVA, P.S.O.; BARONE, I.A.; MARTINS, M.A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J.C.R.; XAVIER, V.P.; SINGER, J.M.; BÖHM, G.M. **Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report**. *Environ. Research*, 65:218-225, 1994.

SARKANEN, K.V.; HRUTFIORD, B.F.; JOHANSON, L.N.; GARDNER, H.S. Kraft odor. **TappiJournal**, v.53, n.5, p.766-783, 1970.

SILVA, M. A. **Meteorologia e Climatologia**. Brasília: Pax, 2000.

SORRE, M. **Lesfondaments de laGeographiHumaine**.(Les fondemenstsBiologiques – Le climat) Paris, Libr. Armand Colin. 1951.

SPIX, C. & WICHMANN, H.E. **Daily mortality and air pollution: findings from Koln, Germany**. *J. Epidemiol. Comm. Health*, 50(suppl 1):S52-S58, 1996.

SCHWARTZ, J. & MORRIS, R. **Air pollution and hospital admissions for cardiovascular diseases in Detroit, Michigan**. *Am. J. Epidemiol.*, 142:23-35, 1995.

TORMUND, D.; TEDER, A. New findings on sulfide chemistry in kraft pulping liquors. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1989, Raleigh. Proceedings... Atlanta: **Tappi Press**, 1989, p.247-254.

VILLARROEL, R. **Tratamento de Gases Não Condensáveis, Curso de Recuperação de Produtos Químicos**. Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, Julho 29 – Agosto 02, 2002.

VILLARROEL, R. & FILHO, R. M. **Queima de GNC Concentrado em Caldeira de Recuperação**, VI Seminário de Recuperação e Utilidades, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, Abril 29 – 30, 1997.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Linkage Methods for Environment and health Analysis-General guidelines**. HEADLAMP project WHO, 1996.

WOJTYNIAK B. & PIEKARSKI T. **Short term effect of air pollution on mortality in Polish urban populations - what is different?**. J. Epidemiol. Comm. Health, 50(suppl 1):S36-S41, 1996.

WILSON, D.F.; HRUTFORD, B.F. SECOR IV: Formation of volatile organic compounds in the kraft pulping process. **Tappi Journal**, v.54, n.7, p. 1094-1098, 1971.

ZHU, J.Y.; CHAI, X.S.; DHASMANA, B. Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.25, n.7, p.256-262, 1999.

ZHU, J.Y.; YOONG, S.H.; LIU, P.H.; CHAI, X.S. Methanol formation during alkaline wood pulping. **TappiJournal**, v.83, n.7:p.65, 2000.