

**REINALDO NEUBERGER**

**BOAS PRÁTICAS DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO PARA  
REDUÇÃO DE ODORES NA PRODUÇÃO DE CELULOSE  
KRAFT: UMA ABORDAGEM QUALITATIVA**

**SÃO CAETANO DO SUL  
2008**

**REINALDO NEUBERGER**

**BOAS PRÁTICAS DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO PARA  
REDUÇÃO DE ODORES NA PRODUÇÃO DE CELULOSE  
KRAFT: UMA ABORDAGEM QUALITATIVA**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia  
Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de  
Tecnologia para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Antônio Licco

**SÃO CAETANO DO SUL  
2008**

## **AGRADECIMENTOS**

Professor Eduardo Antonio Licco por ter acreditado na idéia deste trabalho, aconselhando, ajudando e apoiando permanentemente a sua realização.

Bibliotecárias do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia e da CETESB que tornaram possível a preparação deste documento.

Às empresas de papel e celulose consultadas, pelas informações e apoio técnico dispensados ao desenvolvimento deste trabalho.

ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, pelas orientações e informações técnicas, fundamentais para este trabalho.

Waverli e Juliana, esposa e filha, pelo incentivo e apoio motivacional.

A todos que, de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho foca o estudo da influência da utilização de boas práticas para redução de odores na indústria de celulose Kraft, especialmente nas atividades de cozimento, operação de caldeiras e fornos de cal, consideradas as mais poluentes. No processo de cozimento foram consideradas as modificações de tecnologia relacionadas à polpação, otimização do número Kappa, fatores relacionados à perdas de rendimento, redução de resíduos e adoção de aditivos para redução de emissões de compostos de enxôfre em forma reduzida (TRS). Na operação de caldeiras de recuperação, centrou-se na queima de combustível, observando-se a importância de um sistema de instrumentação adequado, boa regulagem e realização de manutenção apropriada, suportados por um sistema de verificação formal, provendo segurança e confiabilidade. Quanto aos fornos de cal, onde a eficiência dos equipamentos auxiliares do forno afetam a performance do mesmo, citam-se os lavadores de lama, alimentadores de lama e calcáreo, sistema de injeção de ar, exaustão e lavagem dos gases, sistema de rotação do forno e instrumentação, como variáveis afetando a presença de TRS nos seus gases residuais.

## **ABSTRACT**

This work focuses on the study of the influence of use of best practices to reduce odors in the Kraft pulp industry, especially in activities related on cooking process, operation of boilers and lime furnaces. In the process of cooking were considered the changes of technology related to wood separation fiber, optimization of Kappa number, factors related to loss of performance, waste reduction and adoption of additives to reduce total reduced sulfur emissions -TRS. Regarding on recovery boilers operation, the objective is to optimize the burning of fuel, through an appropriate instrumentation system, good calibration and implementation of adequate maintenance, supported by a formal check list system, providing safety and reliability. Regarding to lime furnaces, the efficiency of auxiliary equipment also interfere on it's performance, e.g. mud washers, mud and limestone feeders, air injection and exhausting system, gases washing, furnace rotation and instrumentation system, affecting the level of TRS emissions in their waste gases.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
1.1. ASPECTOS DA PRODUÇÃO DA CELULOSE	2
<b>2. OBJETIVOS</b>	6
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	7
3.1. IMPORTÂNCIA DO PAPEL	7
3.2. CELULOSE – A BASE DO PAPEL	10
3.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE	13
3.4. O PROCESSO KRAFT	16
3.4.1. Fontes de odores no processo Kraft	20
3.5. ASPECTOS TÉCNICOS DA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT	24
3.6. ASPECTOS QUÍMICOS DO PROCESSO KRAFT	25
3.6.1. Variáveis básicas que afetam o processo Kraft	26
3.6.2. Recuperação do licor negro	30
3.6.3. Licor verde	31
3.6.4. Licor branco	31
3.7. COMPOSTOS ODORANTES EMITIDOS PELO PROCESSO KRAFT	32
3.7.1. Reações químicas	32
3.7.2. Características das emissões atmosféricas	34
3.8. REGULAMENTAÇÕES INTERNACIONAIS PARA EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DO PROCESSO KRAFT	44
3.8.1. Valores referenciais Europeus e Norte Americanos	51
3.9. REGULAMENTAÇÃO BRASILEIRA PARA EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DO SETOR DE CELULOSE	53
3.9.1. Regulamentação nacional	53

3.9.2. Regulamentação no Estado de São Paulo.....	54
3.9.3. Valores referenciais nacionais.....	55
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>57</b>
4.1. ESTRUTURAÇÃO DA PESQUISA.....	57
4.2. MÉTODO.....	57
4.3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	58
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>60</b>
5.1. MODIFICAÇÃO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO – UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS QUINÔNICOS.....	60
5.2. SOLUÇÕES “END OF PIPE”.....	71
5.3. BOAS PRÁTICAS DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO.....	73
5.3.1. O que são boas práticas.....	73
5.3.2. O que envolvem as boas práticas.....	75
5.3.3. Onde se aplicam as boas práticas.....	75
5.4. AS BOAS PRÁTICAS NA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT.....	76
5.4.1. Processo de cozimento.....	76
5.4.1.1. Controle da sulfidez.....	76
5.4.1.2. Controle do número Kappa.....	78
5.4.1.3. Antraquinona para redução das emissões de TRS.....	81
5.4.2. PROCESSO DE RECUPERAÇÃO.....	84
5.4.2.1. Controle das emissões de enxofre.....	86
5.4.2.2. Controle da oxidação térmica gases não condensáveis diluídos(GNCD).....	88
5.4.2.3. Controle da oxidação térmica dos gases não condensáveis concentrados (GNCC) e dos gases de saída da coluna de destilação (GSCD).....	90
5.4.3. PROCESSO DE CAUSTIFICAÇÃO.....	94

5.4.3.1. Controle da lavagem de lama.....	96
5.4.3.2. Controle da queima de GNCC.....	96
5.4.3.3. Orientações para controle de problemas específicos.....	103
5.4.4. CAPACITAÇÃO DA MÃO DE OBRA.....	107
<b>6. DISCUSSÃO.....</b>	<b>111</b>
<b>7. CONCLUSÃO.....</b>	<b>119</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>122</b>



## LISTA DE TABELAS

01	Principais empresas produtoras de celulose no Brasil em 2005.....	10
02	Comparação entre três tipos de polpa química.....	15
03	Odor característico e limite de percepção de odor (LPO) dos compostos de enxofre.....	33
04	Resumo das emissões por fontes (celulose Kraft).....	34
05	Composição de poluentes atmosféricos.....	35
06	Concentrações típicas de gases TRS para produção de celulose Kraft.....	37
07	Fatores de emissão de TRS por fontes no processo Kraft.....	38
08	Valores típicos de TRS por setor.....	39
09	Emissões atmosféricas representativas dos processos Kraft e soda.....	39
10	Fatores de emissão de particulados no processo Kraft após controle.....	40
11	Fatores de emissão para caldeiras de vapor sem controle para diversos combustíveis.....	41
12	Fatores de emissão e concentrações de SO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> de fontes de combustão de processos Kraft .....	42
13	Emissão de particulados de caldeiras de vapor.....	42
14	Poluentes típicos da combinação de combustíveis.....	43
15	NSPS para novas fontes de celulose Kraft.....	45
16	Limites regulamentados para processo Kraft em termos de TRS para indústrias novas e já existentes (USA).....	46
17	Padrões de emissão atmosférica (1990) para fábricas de celulose Kraft.....	47
18	Emissões atmosféricas para novas fábricas de celulose Kraft.....	48
19	Emissões atmosféricas para fábricas de celulose Kraft.....	49
20	Emissões atmosféricas para fábricas de celulose.....	50

21	Emissões atmosféricas para unidades Kraft.....	51
22	Emissões atmosféricas para processo sulfito.....	51
23	Emissões atmosféricas para pastas de alto rendimento.....	52
24	Emissões atmosféricas para fábrica de papel.....	52
25	Valores referenciais de emissão no Brasil .....	56
26	Principais efeitos e vantagens econômicas dos aditivos quinônicos.....	69
27	Redução de odor com o uso de DDA.....	71
28	Rendimento da polpa e propriedades ao longo da linha de fibras.....	79
29	Níveis de AOX e de DQO nos efluentes do branqueamento total.....	80
30	Dados do processo simulado, produção de polpa e sólidos secos para a recuperação a diferentes números kappa de cozimento.....	81
31	Principais fontes de compostos odorantes na caldeira de recuperação.....	85

## LISTA DE FIGURAS

01	Etapas do processo de fabricação de celulose.....	14
02	Fluxograma típico do processo de polpação Kraft.....	19
03	Fluxograma do sistema de controle de odor mais utilizado no processo de polpação Kraft.....	22
04	Curvas de temperatura e velocidade relativa da reação em função do tempo de Cozimento.....	25
05	Alcali efetivo e fator H requeridos para chegar a um determinado número Kappa.....	28
06	O processo Kraft - fontes e TRS.....	36
07	Estrutura química do antraceno e da antraquinona.....	62
08	Estrutura química do THAQ e do DDA.....	63
09	Mecanismo de reação da antraquinona no cozimento.....	65
10	Mecanismo redox proposto para antraquinona.....	67
11	Mecanismo de reação do DDA no cozimento.....	68
12	Relação entre sulfidez e TRS.....	78
13	Efeito do excesso de oxigênio no forno de cal e a emissão de TRS.....	94
14	Vista frontal do forno de cal.....	98
15	Pontos para medição de álcali em uma planta de caustificação.....	100
16	Número de amostragens pontuais.....	102
17	Redução da sulfidez e adição de AQ na formação metilmercaptana.....	112
18	Comparativo - emissões de TRS - caldeira de recuperação A por período....	115
19	Comparativo - emissões de TRS - caldeira de recuperação B por período....	115
20	Enriquecimento com oxigênio em fornos de cal.....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS

**AA** – Alkali ativo

**AQ** – Antraquinona (composto derivado do antraceno, hidrocarboneto policíclico).

**AOX** – Compostos orgânicos halogenados solúveis em água

**ATT** – Alkali total titulável

**DBO** – Demanda bioquímica de oxigênio

**DDA** – Sal dissódico de 1,4 – dihidro – 9,10 – dihidroxiantraceno

**DHAQ** – Dihidroxiantraquinona

**DQO** – Demanda química de oxigênio

**FATOR H** – Variável que relaciona tempo de cozimento e temperatura

**GNC** – Gases não condensáveis

**GNCC** – Gases não condensáveis concentrados

**GNCD** – Gases não condensáveis diluídos

**GSCD** – Gases de saída da coluna de destilação

**Kappa** – Branqueabilidade ou grau de deslignificação da celulose

**LPO** – Limite de percepção de odor

**SMELT** – Material fundido na caldeira de recuperação; licor negro residual

**STHR** – Super total heat recovery

**THAQ** – Tetrahydroquinona

**TRS** – Total reduced sulfur (Compostos reduzidos de enxôfre)

## 1. INTRODUÇÃO

Acredita-se que o homem começou a registrar sua história por volta de 6000 a.C. Para isso, utilizava entalhes em pedra, madeira ou placas de barro e argila. Alguns milênios mais tarde, os egípcios inventaram o papiro. Trançando fatias finíssimas de uma planta com o mesmo nome, eles conseguiam produzir uma substância compacta em que se podia escrever e desenhar. No século II d.C., o papiro fazia tanto sucesso entre gregos e romanos que os governantes do Egito proibiram sua exportação, temendo a escassez do produto. A medida acelerou a busca por materiais alternativos.

O papel surgiu na China em 105 d.C. Uma mistura aquosa de fibras maceradas de redes de pescar, produzidas fibras do “liber” (casca interior) de certas árvores e arbustos era espalhada sobre uma tela de pano esticada por uma armação de bambu. As folhas resultantes logo fizeram sucesso e a partir daí, o papel iniciou sua viagem pelo mundo, passando a ser amplamente utilizado por todas as culturas (FAGUNDES, 2006).

É difícil imaginar a vida, hoje, sem o papel. Ele está presente em uma variedade de formas, que passa pela higiene, embalagens, vestuário e informação. Por ser um material tão comum, raramente é associado a algo que envolva pesquisa e tecnologia. Entretanto, o papel é o resultado de processos que incorporam avanços nos setores de eletrônica, sistemas de controle, mecânica, química, novos materiais, entre outros. A técnica para sua obtenção está sujeita a constantes aprimoramentos, de forma a alcançar aumentos contínuos da produção sem perder de vista a sustentabilidade ambiental.

O Brasil começou a desenvolver a indústria de celulose e papel há meio século, transformando-se em expoente mundial ao vencer o desafio de tornar o

eucalipto e o pinus as bases das florestas nacionais plantadas, com índices de produtividade entre os maiores do mundo.

O setor de celulose e papel é, atualmente, um dos setores de base florestal mais expressivos no Brasil, pelo grande investimento e geração de renda com R\$ 16,8 bilhões de faturamento em 2003 - cifra que abrange as atividades integradas de produtos florestais e de conversão de papel. Os investimentos realizados nos últimos dez anos foram de US\$ 12 bilhões, possibilitando uma produção de 9 milhões de toneladas de celulose por ano. Desse montante, 3,7 milhões de toneladas são exportadas anualmente, gerando US\$ 1,2 bilhão em divisas (BRACELPA, 2004).

Neste século o Brasil é referência na produção de celulose de qualidade, se encaixando entre os maiores exportadores mundiais do produto. É o 7º maior produtor mundial de celulose, líder nas exportações de celulose de fibra curta e 11º na produção de papel (MORAES, 2006).

### 1.1. ASPECTOS DA PRODUÇÃO DA CELULOSE

De um modo geral, as etapas relacionadas ao processo de fabricação de celulose, genericamente chamado de polpação, consistem na preparação da madeira e cozimento, no branqueamento e secagem da celulose produzida e na recuperação dos reagentes empregados (IPT, 1998).

Na polpação a madeira que chega é transformada em cavacos e posta em grandes reatores chamados digestores, onde são cozidos em soluções químicas a uma temperatura que varia entre 150º C e 170º C durante cerca de três horas. Com isso, a lignina – substância presente nas células vegetais, que confere rigidez à madeira – é dissolvida, soltando as fibras de celulose. O material resultante é chamado de polpa.

Segundo FOELKEL(2007), qualquer linha de fibras em uma fábrica de celulose ou de papel tem diversas missões, sendo, do seu ponto de vista, as seguintes as mais importantes:

- Converter eficientemente a madeira em celulose branqueada,
- Manter a qualidade uniforme e de acordo com as exigências dos mercados,
- Funcionar a custos competitivos,
- Ter alta eficiência operacional,
- Evitar impactos significativos no meio ambiente,
- Gerar melhorias para as partes interessadas e afetadas e com as quais se relaciona.

Ainda de acordo com o autor, as linhas de fibras atualmente em instalação ou em operação recente desenvolveram mecanismos de controle desses fatores chaves de competitividade. Dentre os diversos procedimentos de gestão implementados destaca FOELKEL:

- Segregação de madeiras por espécies e por qualidade,
- Diminuição de perdas na área de preparo de madeiras,
- Redução nas perdas de fibras ao longo de toda a linha produtiva,
- Redução nos desperdícios de vapor e de energia elétrica,
- Seleção de processos muito eficientes para cozimento e branqueamento,
- Associação da linha de fibras à geração de energia elétrica e térmica a partir de biomassas da fábrica e das florestas,
- Máxima conservação de água e de calor, com uso de calor secundário e de filtrados quentes e recuperados,
- Máxima segurança aos trabalhadores nas operações fabris,

- Máxima eficiência de logística desde a área de manuseio de madeira,
- Estoques intermediários, fluxos internos e destinação do produto final aos clientes,
- Desenho eficiente das capacidades, evitando gargalos de ineficiência,
- Eficiente uso do capital de investimento,
- Redução dos custos operacionais por otimização de custos ao longo do ciclo de vida dos insumos,
- Ênfase no treinamento e na qualificação do pessoal técnico,
- Transparência e diálogo com as partes interessadas,
- Maior comprometimento com os aspectos ambientais e sociais.

Não obstante, as reações que ocorrem no processo de polpação dão origem a compostos odorantes que caracterizam as fábricas de celulose e evidenciam os impactos da atividade sobre o bem estar das comunidades vizinhas.

Os impactos causados pelas substâncias odorantes provenientes do processamento da celulose são reconhecidamente de difícil controle, considerando as concentrações em que tais substâncias se fazem perceber pelo olfato. Para eliminar ou minimizar a percepção dos odores provenientes do processo de polpação, três rotas se fazem possíveis:

- a) Mudança no processo de produção, com o emprego de uma rota química que não gere compostos odorantes;
- b) Instalação de equipamentos de controle que retenham esses compostos, impedindo sua emissão para a atmosfera;
- c) Emprego de práticas otimizadas de produção, operação e manutenção que reduzam o potencial das fontes emissoras.



Na prática, essas três rotas não são excludentes, nem representam sozinhas a solução do problema. As melhores soluções econômicas, ambientais e sociais, vêm do uso ponderado das três. Neste contexto, tendo como premissa que a melhor eficiência de uma alternativa tecnológica apenas pode ser obtida com o concurso de um adequado conjunto de práticas operacionais, as boas práticas de operação e manutenção ficam evidenciadas como alicerce dos programas de controle de emissões odoríficas em fábricas de papel.

Quais são, como são aplicadas e que respostas trazem, são as questões de interesse a serem analisadas quando da celebração de sistemas de gestão que busquem o equilíbrio sócio-econômico e ambiental para produção de celulose.

## 2. OBJETIVO

Partindo da hipótese de que boas práticas de operação e manutenção são fundamentais para obter e manter baixos níveis de emissão de compostos odorantes em plantas de produção de celulose Kraft, este estudo tem como objetivo geral identificar as boas práticas de produção, operação e manutenção que levam à redução das emissões de compostos odorantes. São objetivos específicos do estudo:

- Qualificar os aspectos ambientais do processo de produção de celulose Kraft;
- Consolidar as boas práticas de operação e manutenção utilizadas no processo de polpação, na caldeira de recuperação e no forno de cal.

A escolha dessas unidades do processo Kraft se justifica pelo elevado potencial emissor de substâncias odorantes que apresentam.

### Justificativa

O foco do estudo das melhores práticas repousa no fato de que tanto uma boa tecnologia como um eficiente equipamento perde seus atributos de desempenho, se inadequadamente operados ou mantidos. O inverso também é verdadeiro; a melhor prática de operação e manutenção será insuficiente se o processo, as matérias primas ou os equipamentos forem ineficientes.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. IMPORTÂNCIA DO PAPEL**

A preocupação em registrar os fatos diários faz-se presente desde o aparecimento da raça humana sobre a terra. Isto é comprovado com as antiquíssimas pinturas nas cavernas. Aos poucos o Homem deixou as paredes e começou a usar materiais mais fáceis de serem transportados. Com a facilidade ganha, o Homem era impulsionado a expandir os seus conhecimentos, observando tudo ao seu redor e descobrindo novas maneiras de “gravar” os acontecimentos.

Em 3.500 a.C., surge o “papiro”: obtido do entrelaçamento de tiras do caule de uma planta, espalhando-se por toda a Europa. Por volta de 105 d.C., foi apresentado por Ts’Ai Lun, na China, um processo autêntico de fabricação de papel (BRACELPA, 2004).

A idéia básica de dissolver pedaços de madeira de amoreira e trapos de roupas velhas, para obter fibras, e depois reagrupá-las, formando uma folha e secando-a ao sol, deu origem aos processos modernos (BRACELPA, 2004).

Os muçulmanos descobriram o segredo chinês, espalhando-o por toda a Europa. Somente em 1719, na França, surge o processo de fabricação de papel exclusivamente de madeira. Em 1764, um inglês adquire a patente para a fabricação de papel e, no final do século XVIII, surge o processo contínuo (BRACELPA, 2004).

O processo contínuo trouxe uma nova dimensão e importância ao mundo. Até então o Homem enfrentava dificuldades em transportar algo que necessitasse de embalagem, despertando-se o uso do papel para as mesmas. A partir desse momento, a evolução logicamente foi muito grande, contudo a sequência de fabricação ainda segue a idéia básica apresentada por Ts’Ai Lun (ABTCP,2003).

A primeira fábrica de papel no Brasil entre 1809 e 1810 no Andaraí Pequeno (Rio de Janeiro), foi construída por Henrique Nunes Cardoso e Joaquim José da Silva, industriais portugueses transferidos para o Brasil. Começou a funcionar entre 1810 e 1811, e pretendia trabalhar com fibra vegetal. Outra fábrica aparece no Rio de Janeiro, montada por André Gaillard em 1837 e logo em seguida em 1841, tem início a de Zeferino Ferraz, instalada na freguesia do Engenho Velho. O português Moreira de Sá proclama a precedência da descoberta do papel de pasta de madeira como estudo de seu laboratório, e produto de sua fábrica num soneto de sua autoria, dedicado aos príncipes D. João e Dona Carlota Joaquina impresso na primeira amostra assim fabricado.

A partir de então, o setor produtivo de papel e celulose passou a contribuir de forma relevante para o desenvolvimento do Brasil. A cadeia produtiva do setor abrange as etapas de produção de madeira, energia, celulose e papel, conversão em artefatos de papel e papelão, reciclagem de papel, produção gráfica e editorial, além de atividades de comércio, distribuição e transporte (CARVALHO *et al.*, 2005).

Segundo a BRACELPA (2006) o setor utiliza exclusivamente madeira de florestas plantadas (eucalipto e pinus), possui 220 empresas localizadas em 450 municípios de 16 estados, nas cinco regiões brasileiras, gera 100 mil empregos diretos nas indústrias e florestas, possui 1,4 milhão de hectares de florestas plantadas (Eucalipto: 1 milhão e Pinus: 400 mil), bem como uma área de florestas nativas preservadas e cultivadas de 1,5 milhão de hectares.

Ainda segundo a entidade, em 2006, a produção brasileira de celulose foi de 11.179.973 toneladas e a de papel 8.724.631 toneladas (BRACELPA, 2006). Diante de tais números, pode-se afirmar que a indústria de Celulose e Papel é a mais bem sucedida do setor florestal brasileiro. Vale lembrar que, desde o início de suas

atividades no Brasil, o segmento teve em vista as exportações e buscou operar em condições de concorrer com os grandes produtores dos países mais desenvolvidos, razão das características desse mercado que sempre foi marcado pela competição internacional (CARVALHO *et al.*, 2005).

Frise-se que, no Brasil, o eucalipto, plantado em povoamentos homogêneos, atinge a mais alta taxa de crescimento observada em plantios florestais no mundo, e constitui-se na principal fonte de matéria prima das empresas que atuam no setor (CARVALHO *et al.*, 2005).

Poucas e grandes empresas lideram o ranking das maiores produtoras de celulose de fibra curta do Brasil. A tabela 01 a seguir apresenta os principais empresas produtoras de celulose no Brasil em 2005.

Tabela 01: Principais empresas produtoras de celulose no Brasil em 2005

Empresa	Produção	% do total
Aracruz Celulose S/A	2.785.463	26,91
Votorantin Celulose e Papel S/A	1.343.076	12,97
Klabin S/A	1.180.228	11,40
Suzano Papel e Celulose	1.164.427	11,25
Celulose Nipo-Brasileira S/A Cenibra	967.060	9,34
Ripasa S/A Celulose e Papel	505.771	4,89
International Paper do Brasil Ltda.	450.804	4,35
Jari Celulose S/A	364.227	3,52
Veracel Celulose (Stora Enso)	216.752	2,09
Rigesa Celulose, Papel e Embs. Ltda.	215.907	2,09
Norske Skog Pisa Ltda	170.141	1,64
Lwarcel Celulose e Papel Ltda	153.836	1,49
Melhoramentos Papel Ltda	115.020	1,11
Iguaçu Celulose, Papel S/A	96.841	0,94
Orsa Celulose, Papel e Embs	93.317	0,90
Celulose Irani S/A	79.075	0,76
Nobrecel S/A – Celulose e Papel	66.475	0,64
Trombini Industrial S/A	43.299	0,42
Cocelpa – Cia de Cel e papel do Paraná	42.286	0,41

Fonte: BRACELPA, 2005

### 3.2. CELULOSE – A BASE DO PAPEL

A celulose de madeira constitui a principal matéria prima utilizada na fabricação de papel e papelão. A adequação de um tipo específico de celulose de madeira para um fim específico depende do tipo de madeira usado para fabricar a celulose, bem como do processo usado para transformar a madeira em celulose. A celulose de madeira é obtida de árvores de madeira dura como o carvalho, o eucalipto, o álamo, a bétula e a acácia. A celulose de madeira dura tem fibras curtas e é geralmente mais adequada à fabricação de papéis revestidos ou não revestidos,

papéis sanitários e papéis especiais. A celulose de madeira macia é obtida através de árvores como os pinheiros. Ela têm fibras longas e é geralmente usada para conferir resistência ao papel (ARACRUZ CELULOSE, 2007).

O processo de fabricação também pode determinar a adequação de uma celulose para usos específicos. A celulose química se refere à celulose feita usando processos químicos para dissolver a lignina e outros materiais orgânicos unindo as fibras da madeira. Entre os vários processos químicos, o mais comum é o processo “Kraft”, usado para produzir celulose. O processo kraft ajuda a manter a força inerente às fibras de madeira e assim produzir uma celulose especialmente adequada para a fabricação de papéis para imprimir e escrever, papéis especiais e papéis sanitários.

Apesar da possibilidade de se poder utilizar quase qualquer material fibroso na produção de celulose e papel, alguns requisitos devem ser atendidos, como:

- Deve haver disponibilidade constante de matéria prima para garantir o funcionamento constante da fábrica;
- A matéria prima não deve deteriorar-se rapidamente com o armazenamento;
- Os custos de colheita e transporte não devem ser muito elevados;
- O custo de conversão da matéria-prima deve ser relativamente baixo; o rendimento deve ser alto e a qualidade, boa;
- Deve haver uma demanda suficiente de produto a um preço que assegure uma operação lucrativa.

Por cumprir com todos esses requisitos, a madeira é a melhor matéria-prima para a fabricação de papel (SANJUAN, 1997)

Devido à sua origem natural, a madeira apresenta propriedades físicas com um elevado grau de variabilidade. Essa variação é em parte resultante das condições de crescimento como clima, solo, suprimento de água e de nutrientes. Além disso, todas as propriedades da madeira são, pelo menos em parte, hereditárias (BODIG,1993)

A ampla gama de variações inerentes à madeira produz numerosas dificuldades para seu processamento e utilização. No passado, muitas dessas dificuldades foram superadas devido à utilização de espécies de madeira com grandes dimensões e elevadas idades, levando a uma certa uniformidade. Atualmente, essa possibilidade está se tornando mais remota. Cada vez mais as árvores são caracterizadas por pequenas dimensões e grande variabilidade (BODIG, 1993).

Para a indústria atual, a madeira juvenil é a realidade da matéria prima e as adaptações de processo para esse material são cada vez mais frequentes. A espécie de madeira empregada no cozimento, mais do que qualquer outra variável do processo, é responsável por grandes diferenças na qualidade e nas propriedades da polpa ou pasta celulósica, como também é chamada.

O comprimento das fibras diferencia as espécies folhosas das coníferas. As primeiras apresentam fibras curtas medindo entre 1 e 1,5 mm, enquanto as últimas medem entre 3 e 5 mm. Esse é um fator importante para as propriedades físicas do papel. (IPT, 1998).

Apesar do maior tempo necessário para o processo de polpação, a celulose de coníferas geralmente confere ao papel excelentes propriedades de resistência mecânica, enquanto a celulose de folhosas apresenta propriedades mecânicas mais baixas. Isso impede o emprego das folhosas como matéria prima para a



fabricação de papéis de resistência muito elevada, mas permite o uso em outros tipos de papéis, como de impressão e de escrever (IPT, 1998).

### 3.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

O processo de fabricação de celulose consiste basicamente na transformação da madeira em material fibroso, que é denominado pasta, polpa ou celulose industrial.

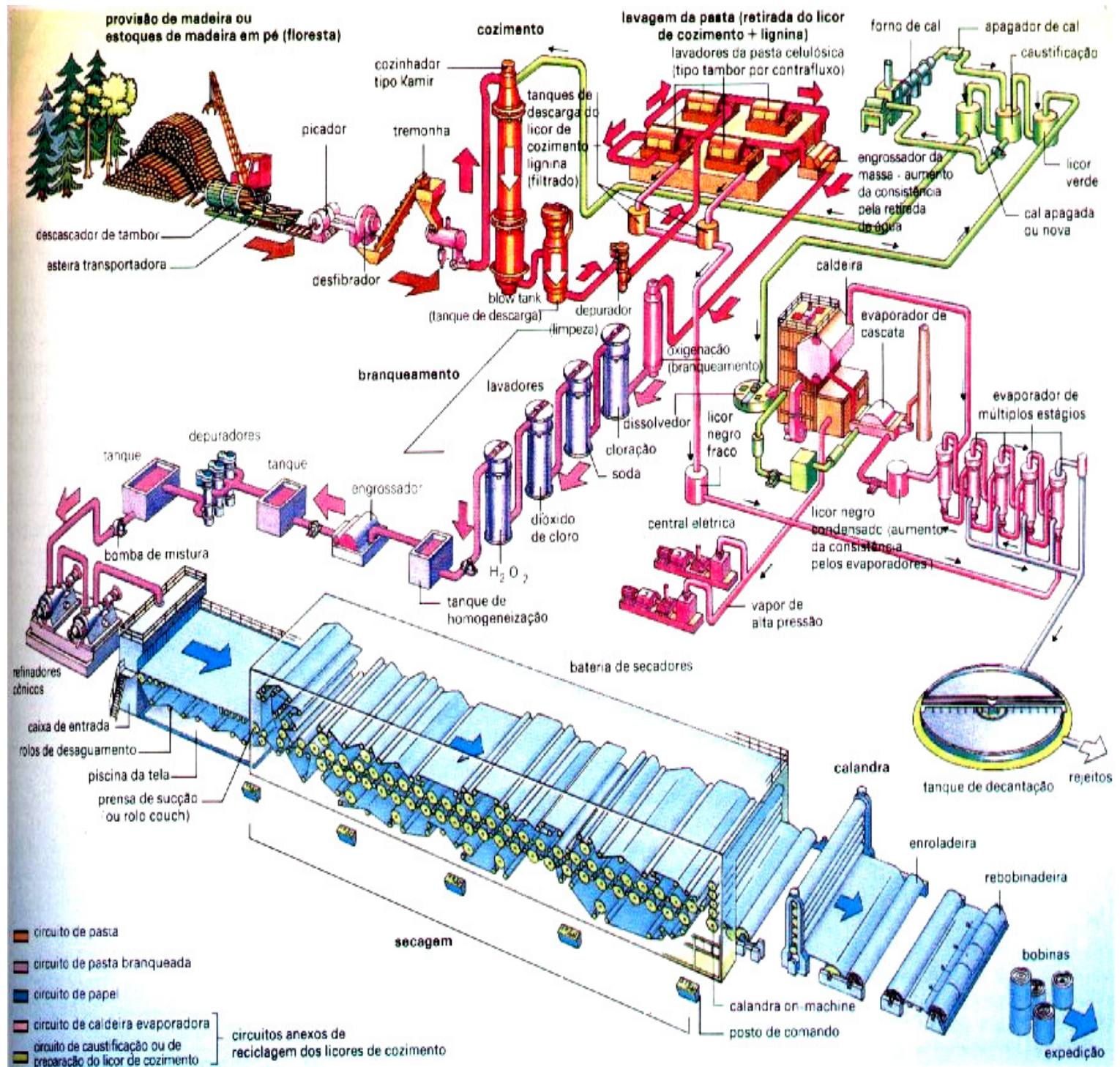
A polpação pode ser definida como o processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia mecânica, térmica ou química, ou ainda a combinação das três. Cada processo resultará em um material com características diferenciadas (WALKER, 1993; SANJUAN, 1997; IPT, 1998). Uma descrição detalhada sobre os processos de polpação pode ser encontrada em SHREVE(1997).

Na polpação química mistura-se o material fibroso com uma solução aquosa de substâncias inorgânicas, denominada licor de cozimento, cuja composição varia de acordo com o processo utilizado e do uso que se dará à polpa. Essa mistura é colocada em um digestor, onde se aplica calor para efetuar o cozimento da massa, solubilizando o material lignino-celulósico e individualizando as fibras. Tal processo se realiza sob condições controladas de pressão, temperatura e tempo.

Segundo WALKER (1993), a polpação química pode ser dividida em duas classes, conforme a faixa de pH em que operam. São os assim denominados processos ácidos e processos alcalinos. Dentre os alcalinos, o processo Kraft é o de maior importância, representando, no ano 2000, 99,6% da polpa química fabricada no Brasil e 94,7% no mundo.

A figura 1 apresenta um esquema do processo de fabricação de celulose kraft.

Figura 01: Etapas do processo de fabricação de celulose



A tabela 02 apresenta um resumo comparativo entre os diversos processos de polpação.

Tabela 02: Comparação entre três tipos de polpa química

Tipo de Processo	Polpa Kraft ou ao Sulfato (alcalino)	Polpa ao Sulfito (ácido)	Semiquímico ao sulfito (neutro)
Matéria prima celulósica	Quase qualquer espécie de madeira mole ou dura	Coníferas: deve ter boas coloração e estar livre de certos compostos hidróxifenólicos	Madeira dura: usam-se também algumas moles (pedaços pequenos desfibrados)
Reação principal no digestor	Hidrólise das ligninas a álcoois e ácidos, formam-se algumas mercaptanas	$RC:CR' + Ca(HSO_3)_2 \rightarrow$ $RCH - CR'.SO_3 0,5 Ca$	Sulfonação da lignina e hidrólise da hemicelulose, levando à formação de acetato e de formiato
Composição do licor de cozimento	Solução a 12,5% de NaOH, Na <sub>2</sub> S e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . Análise típica dos sólidos: 58,6% de NaOH, 27,1% de Na <sub>2</sub> S 14,3% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . A ação dissolvente é devida ao NaOH e as Na <sub>2</sub> S. O Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> é inerte e constitui o resíduo de equilíbrio entre a cal e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , na formação do NaOH	7% em peso de SO <sub>2</sub> , dos quais 4,5% são combinados como ácido sulfuroso e 2,5% como sulfito ácido de cálcio ou de magnésio, Mg(HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . O cozimento de 1.000 Kg de polpa requer de 195 a 240 Kg de SO <sub>2</sub> e 61 a 75 Kg de MgO. A tendência recente favorece o uso do Mg (OH) <sub>2</sub> e do NH <sub>4</sub> OH para acelerar a solubilização da lignina	Solução de Na <sub>2</sub> S tamponada com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou licor verde Kraft. A concentração de Na <sub>2</sub> S fica na faixa 90-200g/l. O licor de cozimento não completa a libertação das fibras, mas o tratamento mecânico a termina.
Condições de cozimento	Duração 2 a 5h; temperatura 170 a 177 °C; pressão 6,8 a 9,2 atm.	Duração 6 a 12 h; temperatura 125 a 160 °C pressão 6,1 a 7,5 atm	Duração 36 a 48 min - polpa para papelão, 12 a 15 min madeiras duras misturadas, temperatura 160 a 182 °C; pressão 6,8 a 10,9 atm
Recuperação química	A maior parte do processo é dedicada à recuperação dos reagentes de cozimento, com a recuperação incidental do calor mediante a queima da matéria orgânica dissolvida no licor da madeira; as perdas químicas do sistema são compensadas pelo Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	O SO <sub>2</sub> libertado é recuperado; o licor de magnésio é recuperado e reutilizado depois da digestão da madeira e da lavagem da polpa.	Caracteriza-se pelo elevado rendimento, de 65 a 85%. As perdas no polpamento ficam entre 35 e 15% das componentes da madeira. Métodos especiais de recuperação e de utilização dos subprodutos.

Tabela 02 (continuação): Comparação entre três tipos de polpa química

Materiais de construção	Digestores, tubulações, bombas e tanques feitos em aço doce ou, de preferência, em aço inoxidável.	O licor ácido exige que o revestimento do digestor seja em tijolos à prova de ácido; os acessórios são em aços ao cromo-níquel (tipo 316), em chumbo e em bronze.	São encontrados sérios problemas de corrosão nos digestores e no equipamento; é necessária proteção do aço inoxidável.
Características da polpa	Coloração parda; difícil de alvejar; fibras fortes; resistência à refinação mecânica.	Coloração branca fosca; facilmente alvejada; as fibras são mais fracas que as da polpa <i>Kraft</i> .	Papéis encorpados, densos, de baixa opacidade; as fibras aproximam-se, em resistência das polpas químicas.
Produtos típicos de papel	Sacos e papel forte e pardo; sacos multifoldado, papel gomado, papel de construção; papéis brancos resistentes da polpa alvejada; papelões usados em caixas, vasilhas, caixas de leite e chapas onduladas	Tipos brancos; papel de livro, papel de embrulho para pão, papel de seda para frutas, papéis sanitários.	Não alvejada: grande percentagem para papelão ondulado e também papel de jornal e chapas especiais. Alvejada: papéis de escrever e <i>bond</i> , papel offset. De mimeógrafo, de seda e papéis absoventes.

Fonte: Adaptado de SHREVE, 1997.

### 3.4. O PROCESSO KRAFT

O processo Kraft de obtenção de celulose tem como característica básica o aquecimento dos cavacos de madeira em um vaso de pressão, o digestor, com licor de cozimento constituído, principalmente, de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. A razão entre a quantidade de madeira e licor, bem como a concentração de licor, a umidade dos cavacos e outras variáveis, são cuidadosamente controladas (WALKER, 1993; SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

Esse aquecimento é feito de acordo com um programa pré-determinado, no qual a temperatura é elevada gradualmente, durante 50 a 90 minutos, até atingir 170°C, permitindo a impregnação do licor de cozimento nos cavacos de madeira.

Mantêm-se essa temperatura entre uma e duas horas para completar as reações de cozimento (SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

O ataque alcalino causa a ruptura das moléculas de lignina em fragmentos menores, cujos sais de sódio são solúveis no licor de cozimento. Em decorrência desse ataque químico, são dissolvidos, aproximadamente, 80% da lignina, 50% das hemiceluloses e 10% da celulose. Essa é a razão de serem obtidos baixos rendimentos nesse processo – cerca de 45 a 50%. (WALKER, 1993).

A presença de sulfetos no álcali acelera a deslignificação e melhora a qualidade da pasta, produzindo uma pasta com menor teor de lignina para um determinado rendimento (IPT, 1998). Nesse processo, as duas variáveis que mais influenciam são a concentração do álcali (medida pelo álcali ativo ou álcali efetivo) e a temperatura.

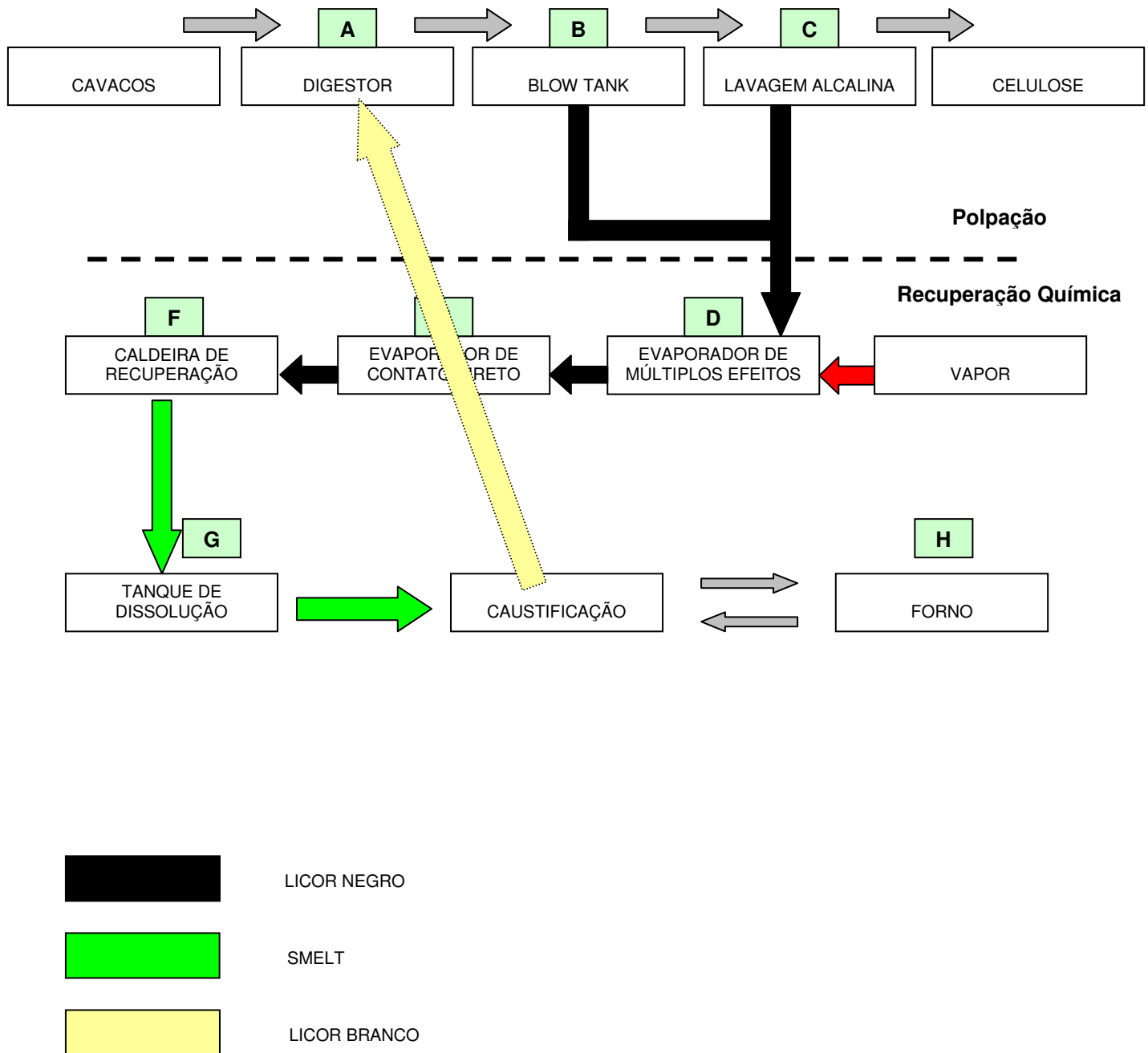
O processo envolve o cozimento de cavacos de madeira em digestores contínuos ou “batch” sobre pressão, na presença de um licor de cozimento (Figura 2.1 letra A). Esse licor contém hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), sendo o hidróxido responsável pela dissolução da lignina, a substância que aglutina as fibras da madeira. Durante o cozimento, o hidróxido de sódio é consumido e o sulfeto de sódio serve para tamponar e manter a reação de cozimento (HENDRICKSON, s.d.).

Ao completar-se o cozimento, a pressão residual no digestor é usada para descarregar a polpa em um “blow tank” (Figura 2, letra B). A polpa então é diluída e bombeada para lavadores, onde os produtos químicos empregados e os compostos orgânicos são separados das fibras formando o licor negro (Figura 2, letra C). O licor negro é concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos (Figura 2, letra D) e/ou em evaporadores de contato direto (Figura 2, letra E) e, então, é queimado na

caldeira de recuperação, gerando vapor d'água para o processo (Figura 2, letra F) - (HENDRICKSON, s.d.).

A fração inorgânica do licor negro, que não é queimada, é retirada pela parte inferior da caldeira de recuperação sob a forma de um fundido ("smelt"). Esse "smelt", cuja composição básica é sulfeto de sódio e carbonato de cálcio, é dissolvido em um tanque apropriado, formando uma substância chamada licor verde (Figura 2, letra G). O licor verde recebe então, cal extinta (hidróxido de cálcio) no caustificador e, em seguida, é clarificado, obtendo-se o chamado licor branco, que é licor de cozimento usado nos digestores. A lama resultante da caustificação é queimada (calcinação) em um forno e transformada em cal (óxido de cálcio), usada no processo (Figura 2, letra H) - (HENDRICKSON, s.d.).

Figura 02: Fluxograma típico do processo de polpação Kraft



Fonte: HENDRICKSON, s.d.

Apesar de ser um processo com alto grau de recuperação de produtos químicos, na polpação Kraft há perdas através das emissões atmosféricas, dos efluentes líquidos e com o produto final. Essas perdas são compensadas, principalmente, através da adição de sulfato de sódio, daí o nome processo sulfato (HENDRICKSON, s.d.).

Dentre os alcalinos, o processo kraft é o de maior importância, representando no ano 2000 99,6% da polpa química fabricada no Brasil e 94,7% no mundo. Segundo (IPT, 1998), a grande difusão e rápida expansão do processo kraft, conhecido também como processo sulfato, deu-se pela combinação de vários fatores, sendo os mais importantes:

- Possibilidade de adaptação, praticamente, a todas as espécies de madeira;
- Desenvolvimento de um sistema eficiente de recuperação dos regentes do licor negro;
- Introdução de um processo de branqueamento satisfatório.

#### 3.4.1. Fontes de odores no processo Kraft

Os gases de alívio dos digestores, juntamente com os gases do “Blow tank” são encaminhados a um condensador, que recebe também o licor negro proveniente da lavagem da polpa. Nessa fase ocorre a concentração do licor negro e é produzido um condensado contaminado com TRS (condensado sujo) e um condensado limpo. Os gases não condensáveis seguem para o forno de cal (SPRINGER, 1986).

Do mesmo modo, as emissões não condensáveis de TRS oriundas do evaporador de múltiplos efeitos e do condensador de licor negro da caldeira de recuperação são enviadas ao forno de cal. Nessas etapas também há a produção de condensado sujo e limpo (SPRINGER, 1986).



O condensado sujo produzido nas etapas acima passa por um processo de “stripping”, em que os gases odoríferos são retirados da parte líquida e encaminhados ao forno de cal (SPRINGER, 1986).

Os gases incondensáveis dos digestores, do “blow tank”, do concentrador e do “stripping” são então incinerados no forno de cal. Algumas fábricas possuem incinerador específico para as emissões odoríferas (EDDINGER, 1982; EPA, 2006).

O sistema de lavagem de celulose e o tanque de dissolução do “smelt” são fontes de odor que também devem ser controladas. Na primeira fonte pode ser empregado um lavador de gases com solução cloro – cáustica, uma vez que o uso de licor branco não é eficiente. No tanque de dissolução do “smelt” geralmente é usado lavador de gases, que também controla material particulado (EDDINGER, 1982; EPA, 2006). Em algumas indústrias ainda há o controle das emissões dos tanques de estocagem de licor negro, através de pós-queimador.

A figura 03 apresenta o fluxograma de sistema de controle de odor normalmente utilizado no processo de polpação Kraft.



Apesar do emprego da melhor tecnologia disponível, a emissão remanescente ainda possui compostos odoríferos em concentração capaz de causar objeção da comunidade, em função do Limite de Percepção de Odor (LPO) dessas substâncias. Por esse motivo, várias fábricas lançam a emissão final na atmosfera através de chaminés de mais de uma centena de metros de altura, visando obter uma boa dispersão dos gases (JERÔNIMO, 2000).

Esse odor provém de compostos gasosos de enxofre reduzidos, que na linguagem usual do setor produtivo são denominados TRS (*Total Reduced Sulfur*) e se originam basicamente do licor preto gerado no processo de cozimento e lavagem da celulose, bem como na concentração e queima dos mesmos (JERÔNIMO, 2002).

O TRS é constituído de uma mistura de gases formada principalmente de sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto. O controle das emissões desses gases tem sido feito pela otimização na operação dos equipamentos de combustão ou incineração dos gases de processo e acompanhadas por meio de monitoramento contínuo (JERÔNIMO, 2002).

As poucas e limitadas informações sobre os efeitos do TRS na saúde humana preocupam-se, geralmente, com o sulfeto de hidrogênio, cujos efeitos são observáveis a partir de concentrações de 20 partes por milhão (ppm). Essa concentração é muito superior àquela encontrada no ar no entorno de uma indústria de celulose *Kraft*, que é da ordem de partes por bilhão, ou seja, mil vezes menor. No entanto, em concentrações muito baixas, em geral 4 ppb, começa a ser perceptível ao olfato e identificável por seu odor desagradável (INTERNATIONAL PAPER, 2004).

Estudos realizados pela Agência Americana de Proteção Ambiental - EPA afirmam que as emissões de compostos de enxofre das fábricas de celulose tipo

Kraft não possuem efeito significativo sobre a saúde humana. Apesar dessa informação, existe um reconhecido desconforto das comunidades e público em geral sobre os odores desagradáveis gerados no processo de produção de celulose (INTERNATIONAL PAPER, 2004).

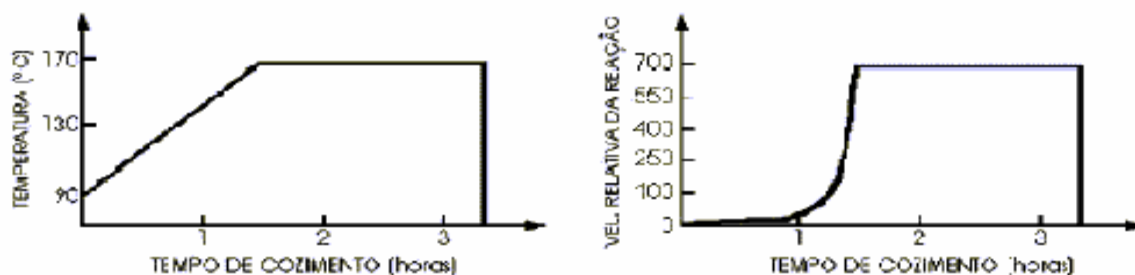
### 3.5. ASPECTOS TÉCNICOS DA PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT

Em 1956 foi desenvolvido um método para expressar o tempo de cozimento e a temperatura como uma só variável, tomando arbitrariamente uma constante de velocidade de reação relativa (constante cinética) de 1 para 100°C. Quando a constante de velocidade relativa é colocada frente ao tempo de cozimento em horas, a área abaixo da curva é caracterizada como fator H (SANJUAN, 1997).

O conceito de fator H pode ser aplicado no controle do cozimento, especialmente quando a temperatura varia durante o período de cozimento (WALKER, 1993; IPT, 1998).

O efeito da temperatura sobre a constante de velocidade de reação relativa pode ser observado na figura 04.

Figura 04: Curvas de temperatura e velocidade relativa da reação em função do tempo de cozimento



Fonte: SANJUAN, 1997

Após esse período de cozimento, uma válvula no fundo do digestor é aberta e a pressão empurra os cavacos cozidos para um tanque onde, sob a força de alívio na descarga, os cavacos desdobram-se em fibras individualizadas, formando a pasta ou polpa (SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

A mistura diluída passa pelos separadores de nós, que removem fragmentos grandes, como cavacos não cozidos, e em seguida passa pelos filtros de lavagem de massa, onde a pasta é lavada para retirada do licor aderente. A pasta resultante passa por um sistema de depuração e segue para a produção de papéis não branqueados (IPT, 1998).

### 3.6. ASPECTOS QUÍMICOS DO PROCESSO KRAFT

O objetivo da polpação química é degradar e dissolver a lignina, deixando a maior parte da celulose e das hemiceluloses intacta nas fibras. Para isso mistura-se o material fibroso com uma solução aquosa de substâncias inorgânicas, denominada licor de cozimento, cuja composição varia de acordo com o processo utilizado e do

uso que se dará à polpa. Essa mistura é colocada em um digestor, onde se aplica calor para efetuar o cozimento da massa, solubilizando o material lignino-celulósico e individualizando as fibras. Tal processo se realiza sob condições controladas de pressão, temperatura e tempo.

### 3.6.1. Variáveis básicas que afetam o processo Kraft

As variáveis básicas que afetam o processo kraft podem ser divididas em quatro grupos:

- Cavacos de madeira – espécies utilizadas, qualidade dos cavacos (distribuição de tamanhos, ausência de contaminantes), umidade e densidade;
- Licor de cozimento – concentração e quantidade de álcali ativo, porcentagem de sulfidez e álcali total;
- Controle do cozimento – carga de reativos (álcali ativo ou efetivo sobre a madeira seca), relação licor/madeira, ciclo de temperatura e curva tempo/temperatura (fator H);
- Outros parâmetros de controle – grau de deslignificação, controle (indicado pelo número kappa) e álcali residual.

#### Cavacos de madeira

A espécie de madeira empregada no cozimento é a responsável por grandes diferenças na qualidade e propriedades das fibras. Devido ao maior comprimento dos elementos celulares, a polpa obtida com madeira de coníferas possibilita a confecção de papéis com melhores características de resistência (IPT, 1998).

A dimensão dos cavacos de madeira exerce um efeito muito expressivo na pasta obtida, pois a redução da espessura dos cavacos aumenta a velocidade de

cozimento e reduz a quantidade de rejeitos, porém os custos energéticos e operacionais são bem maiores (SMOOK, 1990).

Para a fase de impregnação do licor nos cavacos, a espessura dos cavacos é a dimensão mais importante, pois na presença do hidróxido de sódio, a penetração do licor no sentido longitudinal é seis vezes maior que no sentido transversal (SMOOK, 1990).

A umidade dos cavacos influencia muito o processo de polpação, pois uma elevada umidade nos cavacos leva a uma diminuição da concentração dos produtos químicos reagentes. Isso aumenta a quantidade de rejeitos, de lignina residual e a perda de reativos que ficam aderidos aos rejeitos (SANJUAN, 1997).

#### Licor de cozimento

A sulfidez no licor de cozimento proporciona uma aceleração na deslignificação e um aumento no rendimento e resistência das polpas. Simultaneamente tem-se uma diminuição no tempo de polpação e na ação degradante sobre a celulose. Os efeitos do sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) são muito significativos em níveis de sulfidez próximos a 20%. Valores muito elevados de sulfidez limitam a reação de deslignificação e geram problemas ambientais muito grandes (SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

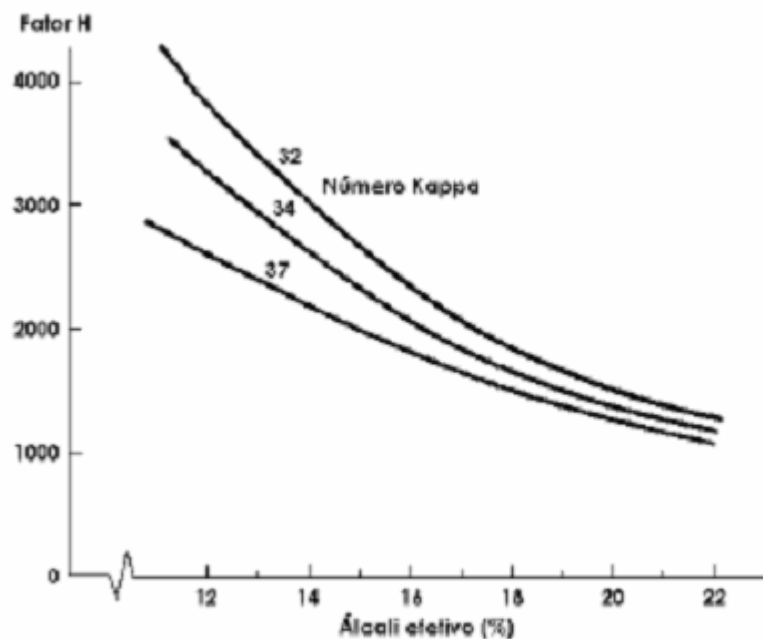
#### Controle do cozimento

Segundo (SMOOK, 1990), a quantidade de álcali normalmente requerida para polpação de madeira de coníferas é de 12 a 14% de álcali efetivo sobre a madeira absolutamente seca. Porém, para (IPT, 1998) esse valor é de 18%. Na prática se utiliza um pequeno excesso de reagentes para manter um nível mínimo de

concentração, necessário para manter em solução a lignina dissolvida e prevenir sua deposição sobre as fibras.

A figura 05 demonstra que a carga de álcali pode ser utilizada para afetar a velocidade de reação.

Figura 05: Álcali efetivo e fator H requeridos para chegar a um determinado número Kappa



Fonte: SMOOK, 1990

Um acréscimo de álcali reduzirá ligeiramente a quantidade de hemiceluloses retidas em um kappa determinado (SMOOK, 1990). Industrialmente utiliza-se uma carga de álcali relativamente alta por proporcionar à polpa uma maior brancura e menores quantidades de rejeitos, mantendo o processo a um kappa mais alto e com melhores rendimentos (SMOOK, 1990).



A temperatura máxima do cozimento, quando mantida acima de 190°C, influencia substancialmente a perda de rendimento. Se mantida entre 180 e 190°C, nota-se uma pequena redução no rendimento. Assim, elege-se a temperatura máxima de 180°C para que não afete o resultado do cozimento (SMOOK, 1990).

O efeito exercido pela proporção de líquido no cozimento (relação licor/madeira) está diretamente relacionado com a penetração do licor nos cavacos. Para isso é recomendada uma relação entre 3:1 e 5:1 – proporção entre a parte líquida do cozimento e o material absolutamente seco. Isso levará a produção de uma polpa com características desejadas de rendimento, resistência e uniformidade (SANJUAN, 1997; IPT, 1998).

#### Outros parâmetros

Número Kappa: Representa a branqueabilidade (ou grau de deslignificação da polpa), através de um teste onde é medido o consumo de permanganato de potássio por uma grama de amostra. Quanto maior o consumo de permanganato, tanto maior o número Kappa, tanto menor o grau de deslignificação e tanto menor a branqueabilidade da polpa (SANJUAN, 1997).

O objetivo do processo kraft é chegar a um número kappa estabelecido. Devido a diferenças na madeira haverá sempre algumas variações no resultado do cozimento (SANJUAN, 1997).

Vários fatores podem determinar o número kappa de uma polpa, incluindo o tempo de cozimento, a concentração do álcali ativo, a sulfidez e a temperatura (IPT, 1998). Nesse processo, as duas variáveis que mais influenciam são a concentração do álcali (medida pelo álcali ativo ou álcali efetivo) e a temperatura (SANJUAN, 1997). A presença de sulfetos no álcali acelera a deslignificação e melhora a

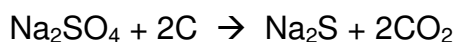
qualidade da pasta, produzindo uma pasta com menor teor de lignina para um determinado rendimento (IPT, 1998).

### 3.6.2. Recuperação do licor negro

O licor negro é resultante do processo de cozimento da madeira. É formado por materiais orgânicos e inorgânicos, provindos da solubilização da madeira e pelos químicos utilizados no tratamento desta.

Um fator importante no balanço econômico do processo kraft foi a recuperação do licor usado no processo de cozimento. O licor negro separado da polpa no lavador de polpa, ou difusor, contém de 95 a 98% do total de substâncias que entraram no digestor. Os compostos orgânicos do enxofre estão presentes em combinação com o sulfeto de sódio.

O carbonato de sódio está presente, assim como pequenas quantidades de sulfato de sódio, de cloreto de sódio, de sílica, além de traços de cal, de óxido de ferro, de alumina e de hidróxido de potássio. Os sólidos totais atingem, em média, a 20%. Este licor negro é concentrado, queimado, e sofre uma encalagem. No forno, decompõem-se quaisquer compostos orgânicos remanescentes, o carvão é queimado e as substâncias inorgânicas são fundidas. Ao mesmo tempo ocorre a reação:



Entre os subprodutos da unidade de recuperação do licor negro está o talol, um líquido viscoso, pegajoso e negro, composto principalmente de resinas e ácidos graxos. O talol pode ser separado do licor negro diluído mediante centrifugadoras (na América do Norte), ou obtido por flotação dos licores concentrados (na Europa).

É usado na fabricação de sabões e graxas e na preparação de emulssões. Os gases do suspiro do digestor contém quantidades rentáveis de terebentina, entre 2 e 10 galões por tonelada (curta) de polpa produzida (8,3 a 47,71 por tonelada). A terebentina daí refinada é a terebentina ao sulfato.

### 3.6.3. Licor verde

O licor verde é obtido da dissolução dos sais fundidos da caldeira de recuperação. As substâncias que se encontram presentes nesse licor são basicamente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ . As substâncias químicas fundidas são lançadas na solução diluída do tanque, contendo o “licor de dissolução” proveniente da unidade de caustificação.

As substâncias dissolvem-se imediatamente e formam o licor verde característico. As impurezas insolúveis são sedimentadas, e precipita-se o carbonato de cálcio pela adição de cal extinta preparada a partir do carbonato de cálcio recuperado.

A reação:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) + \text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s})$  ocorre rapidamente. A lama resultante é separada em sedimentadores e em filtros rotatórios contínuos, com telas metálicas em Monel como meio filtrante. A “lama” de carbonato de cálcio é enviada a um forno de cal para recuperação do óxido de cálcio reutilizado no processo.

### 3.6.4. Licor branco

O licor branco é usado no cozimento da madeira, responsável por separar as fibras de celulose da matriz de lignina, substância responsável pela rigidez da madeira. É formado basicamente por  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$ ; contém soda cáustica, sulfito

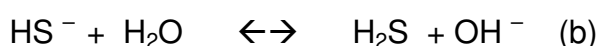
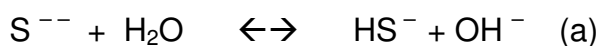
de sódio e pequenas quantidades de carbonato de sódio, de sulfato de sódio, de sulfito de sódio e de tiosulfato de sódio.

### 3.7. COMPOSTOS ODORANTES EMITIDOS PELO PROCESSO KRAFT

#### 3.7.1. Reações químicas

O processo de polpação Sulfato produz notadamente odores desagradáveis, resultados da reação do licor de cozimento com compostos de madeira. As substâncias responsáveis por esse odor são o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), dimetilssulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) e dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ) (EPA, 2006).

No licor de cozimento empregado no processo Kraft, composto de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio, os íons sulfeto ( $\text{S}^{--}$ ) encontram-se num equilíbrio eletrolítico, demonstrado pelas reações (a) e (b), em que verifica-se a formação de sulfeto de hidrogênio (D'ALMEIDA, 1985).



Durante o cozimento, os íons hidrosulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e os íons sulfeto clivam os grupos metoxilas da lignina (reações  $\text{C}_1$  e  $\text{C}_2$ ), formando metilmercaptana. Em uma reação bimolecular conseguinte (reação d), o íon metilmercapteto ( $\text{CH}_3\text{S}^-$ ) ataca outro grupo metoxila da lignina, produzindo dimetilssulfeto (D'ALMEIDA, 1985).



Há ainda, reações secundárias como a oxidação da metilmercaptana a dimetildissulfeto, na presença de oxigênio e em meio alcalino (reação e)



O sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), a metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), o dimetilssulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) e o dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), referidos como compostos de enxofre reduzido (TRS), além de terem odores repugnantes, possuem limites de percepção de odor (LPO) extremamente baixos (EPA, 2006).

A tabela 03 apresenta o odor característico e limites de odor dos compostos de enxofre.

Tabela 03: Odor característico e limite de percepção de odor (LPO) dos compostos de enxofre

Composto	Odor característico	LPO (ppbv)
$\text{H}_2\text{S}$	ovo podre	4
$\text{CH}_3\text{SH}$	Repolho podre	2
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	Repolho podre	4
$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	Repolho podre	6

Fonte: EPA, 2006.

Analisando-se a tabela 3 percebe-se a enorme dificuldade em abater as emissões odoríferas em indústrias de celulose. Mesmo admitindo-se uma eficiência de controle de 99,99% ou mais, a emissão residual ainda será dezenas de vezes superior ao limite de percepção de odor dos compostos gerados

### 3.7.2. Características das emissões atmosféricas

As emissões gasosas dos processos de produção de celulose, sob o ponto de vista de características físicas, são constituídas principalmente de material particulado e de compostos reduzidos de enxôfre. As caldeiras de geração de vapor têm suas emanções dependentes do combustível usado. Os compostos reduzidos são uma mistura dos gases sulfeto de hidrogênio, metilmercaptana, sulfeto de dimetila e são chamados de TRS. A tabela 04 abaixo, apresenta o resumo das emissões por fontes (celulose Kraft)

Tabela 04 : Resumo das emissões por fontes (celulose Kraft)

<b>Fonte</b>	<b>Emissões</b>
Digestor	Vapor de água e TRS
Depuradores e tanques de lavagem	Névoas e TRS
Armazenagem de licor negro	TRS
Torre de oxidação de licor negro	TRS
Evaporadores de múltiplos efeitos	TRS
Caldeira de recuperação	Particulados, TRS, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
Tanque de dissolução de fundidos	Névoas e TRS
Forno de cal	Particulados, TRS, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
Tanque de caustificação	Névoas e TRS
Caldeira para geração de energia	Particulados, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>

Fonte: EPA, 2006.

A composição qualitativa dos poluentes atmosféricos pode ser resumida na tabela 05, a seguir.

Tabela 05: Composição de poluentes atmosféricos

<b>Categoria</b>	<b>Composição qualitativa</b>
Particulados	Carbonato de sódio, sulfeto de sódio, cal, óxido de sódio, carbono e cinzas
TRS	Sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, sulfeto de dimetila, dissulfeto de dimetila, etil mercaptana, isopropil mercaptana, N-propil mercaptana, sulfeto de etila e outros
Outros gases	Monóxido de carbono, dióxido de enxofre, cloro, dióxido de cloro, dióxido de carbono, álcool metílico, álcool etílico e acetona.

Fonte: EPA, 2006.

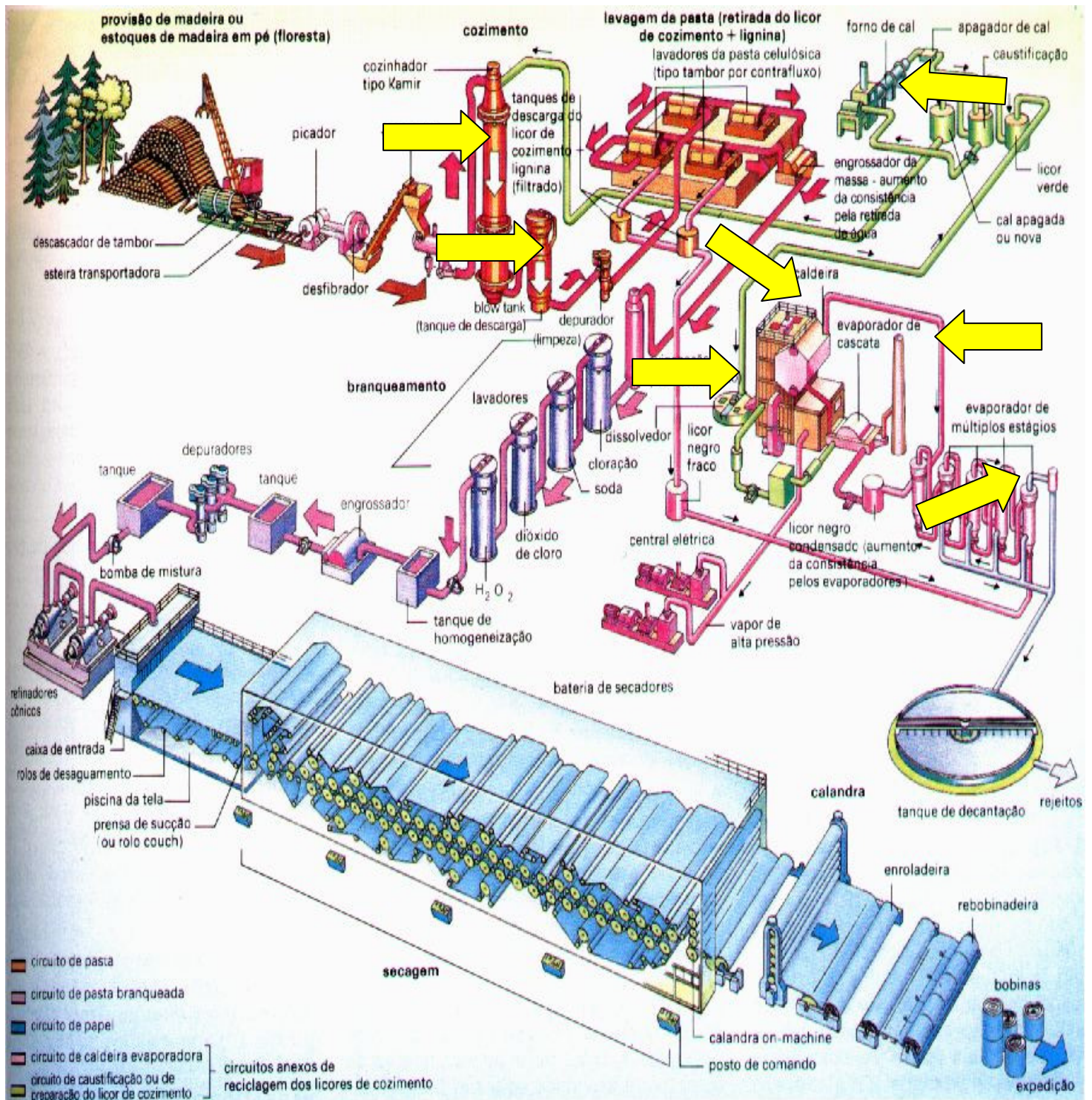
As fontes mais importantes de geração de material particulado são:

- Caldeira de recuperação;
- Forno de cal;
- Tanque de dissolução de fundidos;
- Caldeira de geração de vapor (principalmente usando biomassa como combustível).

As fontes mais importantes de TRS, são (figura 06):

- Digestor;
- Tanque de descarga (blow tank) e tanque de água quente
- Evaporadores de múltiplo efeito
- Coluna de destilação;
- Caldeira de recuperação;
- Tanque de dissolução de fundidos;
- Forno de cal.

Figura 06: O processo Kraft – Fontes e TRS



As setas amarelas indicam as fontes de emissão do TRS.

Fonte: Adaptação pelo autor de BRACELPA, 2004



Os compostos reduzidos de enxôfre e suas fontes estão apresentadas na tabela 06 que mostra valores típicos de concentração desses gases para uma planta de celulose Kraft.

Tabela 06: Concentrações típicas de gases TRS para produção de celulose Kraft

<b>Concentração (ppm por volume)</b>				
<b>Fonte</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>CH<sub>3</sub>SH</b>	<b>CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub></b>
<b>Digestor Batch</b>				
<b>Gases do Blow</b>	0 – 1.000	0 – 10.000	100 – 45.000	10 – 10.000
<b>Gases de alívio</b>	0 – 2.000	10 – 5.000	100 – 60.000	100 – 60.000
<b>Digestor contínuo</b>	10 – 300	500 – 10.000	1.500 – 7.500	500 – 3.000
<b>Respiro - filtros lavadores</b>	0 – 5	0 – 5	0 – 15	0 – 3
<b>Selo do tanque do filtrado</b>	0 – 2	10 – 50	10 – 700	1 – 150
<b>Evaporadores – Tanque de água quente</b>	600 – 9.000	300 – 3.000	500 – 5.000	500 – 6.000
<b>Torre de oxidação do licor negro</b>	0 – 10	0 – 25	10 – 500	2 – 95
<b>Caldeira de recuperação (após evaporador de contato direto)</b>	0 – 1.500	0 – 200	0 – 100	2 – 95
<b>Tanque de dissolução</b>	0 – 75	0 – 2	0 – 4	0 – 3
<b>Forno de cal</b>	0 – 250	0 – 100	0 – 50	0 – 20
<b>Respiro do Slaker</b>	0 – 20	0 – 1	0 – 1	0 – 1

Fonte: EPA, 2006.

Os fatores de emissão dos compostos reduzidos de enxofre foram estabelecidos pela EPA e são apresentados em várias publicações conforme mostra a tabela 07.

Tabela 07: Fatores de emissão de TRS por fontes no processo Kraft

<b>Fatores de emissão em Kg enxofre por tonelada seca de celulose ao ar</b>				
<b>Fonte</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>CH<sub>3</sub>SH</b>	<b>CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub></b>
<b>Digestor Batch</b>				
Gases do Blow	0 – 0,15	0 – 1,3	0,05 – 3,3	0,05 – 2,0
Gases de alívio	0 – 0,05	0 – 0,3	0,05 – 0,8	0,05 – 1,0
Digestor contínuo	0 – 0,1	0,5 – 1,0	0,05 – 0,5	0,05 – 0,4
Respiro - filtros lavadores	0 – 0,01	0,05 – 1,0	0,05 – 0,5	0,05 – 0,4
Selo do tanque do filtrado	0 – 0,01	0 – 0,01	0 – 0,05	0 – 0,03
Evaporadores – Tanque de água quente	0,05 – 1,5	0,05 – 0,8	0,05 – 1,0	0,05 – 1,0
Torre de oxidação do licor negro	0 – 0,01	0 – 0,01	0 – 0,4	0 – 0,3
Caldeira de recuperação (após evaporador de contato direto)	0 – 25	0 – 2	0 – 1	0 – 0,3
Caldeira de recuperação (sem evaporador de contato direto)	0 – 1	0 – 0,01	0 – 0,01	0 – 0,1
Tanque de dissolução	0 – 1	0 – 0,8	0 – 0,05	0 – 0,3
Forno de cal	0 – 0,05	0 – 0,2	0 – 0,1	0 – 0,05
Respiro do Slaker	0 – 0,01	0 – 0,01	0 – 0,01	0 – 0,01

Fonte: EPA, 2006.

Os gases formados pelos compostos reduzidos de enxofre são produzidos em sua maior parte no cozimento e na evaporação, sendo queimados em incinerador especial, no forno de cal, em caldeira auxiliar ou na caldeira de recuperação. Os valores típicos globais de TRS são apresentados na tabela 08.

Tabela 08: Valores típicos de TRS por setor

Setor	Parâmetro	
	TRS (Kg/t)	Vazão (m <sup>3</sup> /t)
<b>Cozimento</b>	<b>0,25 – 2,5</b>	<b>0,6 – 6,0</b>
<b>Evaporação</b>	<b>0,1 – 1,5</b>	<b>06 – 13</b>

Fonte: EPA, 2006.

As emissões de poluentes atmosféricos derivados do enxofre são bastante inferiores nas polpas soda quando comparadas com as polpas Kraft, principalmente nos casos em que não se usa nenhum derivado de enxofre no licor de cozimento. A tabela 09, abaixo, mostra estas diferenças.

Tabela 09: Emissões atmosféricas representativas dos processos Kraft e soda

Parâmetro	Fator de emissão (Kg/t)	
	Kraft	Soda
<b>TRS</b>	<b>0,12</b>	<b>0,0002</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>2,3</b>	<b>0,9</b>
<b>Particulados</b>	<b>2,8</b>	<b>2,7</b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>21,9</b>	<b>27,1</b>

Fonte: EPA, 2006.

### Material Particulado e Gases de Combustão:

As principais fontes de geração de material particulado são a caldeira de recuperação, forno de cal, caldeira de força e tanque de dissolução. No processo Kraft os fatores de emissão após controle são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Fatores de emissão de particulados no processo Kraft após controle

<b>Fonte de emissão</b>	<b>Fator de emissão (Kg/t)</b>
<b>Caldeira de recuperação:</b>	
<b>Após precipitador eletrostático</b>	<b>0,5 – 12</b>
<b>Após evaporação venturi dos gases</b>	<b>7 – 25</b>
<b>Forno de cal</b>	<b>0,15 – 2,5</b>
<b>Tanque de dissolução</b>	<b>0,01 – 0,5</b>

Fonte: EPA, 2006.

Para caldeiras de força as emissões são relacionadas aos tipos de combustíveis. Para estimar os fatores de emissão são comumente usados os valores médios de poder calorífico estabelecidos para os principais combustíveis pela EPA americana.

A tabela 11 a seguir, apresenta os fatores de emissão para caldeiras de vapor sem controle para diversos combustíveis.

Tabela 11: Fatores de emissão para caldeiras de vapor sem controle para diversos combustíveis

<b>Fator de Emissão em Kg /10<sup>6</sup> KJ</b>				
<b>Tipo de poluente</b>	<b>Carvão betuminoso</b>	<b>Óleo residual</b>	<b>Gás natural</b>	<b>Resíduos de madeira</b>
<b>Material particulado</b>	<b>0,38</b>	<b>0,024</b>	<b>0,005</b>	<b>1,50</b>
<b>Óxidos de enxofre, como SO<sub>2</sub></b>	<b>0,84</b>	<b>0,46</b>	<b>-</b>	<b>0,16</b>
<b>Óxidos de nitrogênio, como NO<sub>2</sub></b>	<b>0,39</b>	<b>0,23</b>	<b>0,16</b>	<b>0,43</b>
<b>Hidrocarbonetos, como CH<sub>4</sub></b>	<b>0,007</b>	<b>-</b>	<b>0,17</b>	<b>0,11</b>
<b>Monóxido de carbono</b>	<b>0,021</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>0,11</b>

Fonte: EPA, 2006

Os valores são os seguintes (EPA, 2006):

- Baseado num valor de poder calorífico médio de 25,7 MJ/Kg carvão.
- Baseado num valor de poder calorífico médio de 41,9 GJ/m<sup>3</sup> de óleo.
- Baseado num valor de poder calorífico médio de 39,1 MJ/m<sup>3</sup> de gás natural.
- Baseado num valor de poder calorífico médio de 18,6 MJ/Kg de madeira seca ou 9,3 MJ/Kg de madeira com 50% de umidade.

A tabela 12 a seguir, apresenta fatores de emissão e concentrações de óxido de enxofre e óxidos de nitrogênio relacionadas ao processo Kraft.

Tabela 12: Fatores de emissão e concentrações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> de fontes de combustão de processos Kraft

Fonte	Concentração ppm por volume			Fator de emissão Kg / t celulose seca ao ar		
	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )
<b>Caldeira de recuperação:</b>						
Sem combustível auxiliar	0 – 1.200	0 – 100	10 – 70	0 – 40	0 – 4	0,7 – 5
Com combustível auxiliar	0 – 1.500	0 – 150	50 – 400	0 – 50	0 – 6	1,2 – 10
Forno de cal	0 – 200	-	100 – 260	0 – 1,4	-	10 - 25
Tanque de dissolução	0 – 100	-	-	0 – 0,2	-	-
Caldeira de força	-	-	161 – 232	-	-	5 -10 (b)

\*(b) Kg / t de óleo

Fonte: EPA, 2006

A eficiência dos sistemas de controle de particulados nas caldeiras de vapor é função do tipo de combustível e do processo de controle. A tabela 13 apresenta a emissão de particulados de caldeira de vapor.

Tabela 13: Emissão de particulados de caldeiras de vapor

Número caldeiras	% de combustível por poder				Equip. controle	Particulado(g/m <sub>3</sub> )		Efic % coletor	Emissão (Kg/h)
	Carvão	Óleo	Gás	Rd.mad		Entrada	Saída		
18	100	0	0	0	Ciclone	4,28	0,5	80	129
2	100	0	0	0	Lavador	-	-	-	136
2	100	0	0	0	P. Eletr.	11,2	0,98	91	180
16	0	46	0	54	Ciclone	7,9	1,05	87	140
2	75	0	0	25	Ciclone	-	-	-	73
2	0	0	62	38	Ciclone	5,3	0,39	93	70
2	73	16	0	11	Ciclone	-	-	-	228
3	0	25	39	36	Ciclone	4,3	0,71	84	202
2	0	0	0	100	Ciclone	3,2	0,89	72	44

Fonte: EPA, 2006.

Os resíduos de madeira oferecem menor eficiência na remoção de particulados usando ciclones, conforme mostra a tabela 14.

No forno de cal, o controle de particulados é, na maioria dos casos, feito por lavadores tipo Venturi sendo o sistema de lavagem por aspersão é menos eficiente. A eficiência média para o lavador Venturi foi de 94,8 % enquanto que o sistema de aspersão proporcionou 92,2%. O mais indicado, entretanto, é o precipitador eletrostático que pode proporcionar uma eficiência de 99%.

A tabela 14, abaixo, aponta uma listagem de poluentes que poderiam estar presentes nos combustíveis mais comuns da indústria de celulose e papel e usados nas caldeiras auxiliares de utilidades.

Tabela 14: Poluentes típicos da combinação de combustíveis

Fonte	Poluentes
Caldeiras de utilidades	Arsênico, cádmio, cromo, chumbo, manganês, níquel, selênio, formaldeído, hexano, tolueno, benzeno, berílio, mercúrio, fósforo, matéria orgânica policíclica.

Fonte: EPA, 2006.

### 3.8. REGULAMENTAÇÕES INTERNACIONAIS PARA EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DO PROCESSO KRAFT

Apenas com o intuito de comparar as fontes de emissão de substâncias odorantes e da grandeza dos limites de emissão com as quais trabalham os diferentes países na sua regulamentação dessas substâncias na fabricação de celulose Kraft, apresenta-se a seguir um condensado das principais normas reguladoras adotadas nos Estados Unidos, Austrália, Canadá, Suécia e Portugal.

#### **Estados Unidos**

Os padrões americanos, constantes no Federal Register de 1978 (EPA, 2006), têm sido aplicados e usados em muitos países, inclusive no Brasil, onde foram e estão sendo usados como referência em todos os grandes empreendimentos do setor papelero. É interessante observar que, enquanto no controle de efluentes hídricos houve e tem havido um enorme avanço no sentido de minimizar as cargas orgânicas, notadamente as tóxicas, no controle das emanações gasosas o aumento de restrições tem sido bem menor.

O Clean Air ACT de 1990 (EPA, 2006) estabeleceu que nos 6 anos seguintes deveria haver um abatimento de poluentes atmosféricos convencionais de 15% e de 3% para cada ano seguinte. A aplicação desta legislação foi dependente das regiões, dando-se mais tempo para aquelas com maiores problemas ambientais. O setor de celulose e papel foi afetado ainda por se enquadrar naquelas categorias com possíveis lançamentos de produtos tóxicos, principalmente oriundos de caldeiras de força que usam diferentes fontes de combustíveis.

Um aspecto interessante a analisar é como proceder com unidades de celulose e papel já existentes com relação às exigências novas em padrões de



emissão. Pode ser citado o caso das experiências em relação aos compostos TRS nas fábricas de celulose Kraft nos Estados Unidos, objetivando minimizar a emissão dos gases odoríferos.

A tabela 15 apresenta de forma resumida, a norma americana para novas fontes (NSPS, 1978 *apud* EPA, 2006) para o processo Kraft.

Tabela 15: NSPS para novas fontes de celulose Kraft

Fonte	Poluente	Nível de emissão	Monitoramentos requeridos
Caldeira de recuperação	Particulados	100 mg/Nm <sup>3</sup> , base seca, corrigido para 8% de O <sub>2</sub>	Não requerido
	Opacidade	35%	Contínuo
	TRS Recuperação direta	5 ppm por volume em base seca, corrigido para 8% de O <sub>2</sub> (média de 12 horas consecutivas)	Contínuo
	Recuperação indireta	25 ppm por volume em base seca, corrigido para 8% de O <sub>2</sub> (média de 12 horas consecutivas)	Contínuo
Tanque de dissolução	Particulados	0,1 g/Kg de sólido seco no licor negro queimado na caldeira de recuperação.	Não requerido
	TRS	0,0084 g/Kg de sólido seco no licor negro queimado na caldeira de recuperação (média de 12 horas consecutivas).	Não requerido
Forno de cal	Particulados	300 mg/Nm <sup>3</sup> , base seca, corrigido para 10% de O <sub>2</sub> , usando óleo combustível.  150 mg/Nm <sup>3</sup> , base seca, corrigido para 8% de O <sub>2</sub> , usando gás	Não requerido
	TRS	8 ppm por volume em base seca, corrigido para 8% de O <sub>2</sub> (média de 12 horas consecutivas)	Contínuo
Digestor, lavagem evaporadores, oxidação do licor ou sistemas de separação	TRS	5 ppm por volume corrigido para 10% de O <sub>2</sub> (média de 12 horas consecutivas)	Contínuo (na unidade de queima)

Fonte: EPA 2006 (NSPS, 1978 *apud* EPA, 2006) para o processo Kraft

A tabela 16 apresenta os limites regulamentados para o processo kraft em termos de TRS para indústrias novas e já existentes

Tabela 16: Limites regulamentados para processo Kraft em termos de TRS para indústrias novas e já existentes (USA)

<b>Fonte</b>	<b>Unidade nova</b>	<b>Unidade já existente</b>
Caldeira de Recuperação, ppm (em volume)	5 <sup>a</sup>	20 <sup>a</sup>
Projeto	5 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>
Projeto novo	25 <sup>a</sup>	25 <sup>a</sup>
Recuperação indireta		
Digestor, ppm (em volume)	5	5
Evaporadores múltiplo efeito, ppm (em volume)	5	5
Forno de cal	8	20 <sup>b</sup>
Lavagem massa escura, ppm (em volume)	5	Sem controle
Oxidação licor negro, ppm (em volume)	5	Sem controle
Separação dos condensados, ppm (em volume)	5	5
Tanque de dissolução, (mg/Kg de sólidos do licor)	8,4	8,4

(a) Em 99% de 12 horas contínuas de amostragem;

(b) Em 98% dos períodos de 12 horas contínuas de amostragem

Fonte: EPA, 2006.

## Austrália

A tabela 17 abaixo, apresenta os padrões de emissão atmosférica para as fábricas de celulose Kraft na Austrália.

Tabela 17: Padrões de emissão atmosférica (1990) para fábricas de celulose Kraft

Poluente / Fonte	Padrão, mg/Nm <sup>3</sup>
Particulados:	
Caldeira de recuperação (12%CO <sub>2</sub> )	150
Forno de cal (10%CO <sub>2</sub> )	150
Caldeira auxiliar (12%CO <sub>2</sub> )	225
Névoas ácidas e SO <sub>3</sub>	200
Compostos reduzidos de enxofre – TRS (como H <sub>2</sub> S)	
Caldeira de recuperação (8% O <sub>2</sub> )	5
Forno de cal (10% de O <sub>2</sub> )	10
Ácido clorídrico	400
Cloro e compostos clorados (exceto HCL)	200
Óxidos de nitrogênio como NO <sub>2</sub> (7% O <sub>2</sub> )	500
Opacidade	% obscurecimento
Caldeira de recuperação	35
Outras caldeiras	20
Forno de cal	10
Outros calcinadores	20

Fonte: EPA, 2006.

## Canadá

A tabela 18 a seguir, representa as emissões atmosféricas para novas fábricas de celulose Kraft no Canadá.

Tabela 18: Emissões atmosféricas para novas fábricas de celulose Kraft

Província de British Columbia			
Fonte	Poluente	Unidade	Valor
Caldeira de recuperação	Particulados	Kg/t	2,3
	TRS	Kg/t	0,0073
	SO <sub>2</sub>	ppm	200
Forno de cal	Particulados	Kg/t	0,68
	TRS	Kg/t	0,18
Branqueamento	Cl <sub>2</sub> + ClO <sub>2</sub>	ppm	0,1
Caldeira de biomassa	Particulados	Mg/Nm <sup>3</sup> (12% CO <sub>2</sub> )	230

Fonte: EPA, 2006.

## Portugal

A tabela 19, abaixo, representam as emissões atmosféricas para as fábricas de celulose Kraft em Portugal.

Tabela 19: Emissões atmosféricas para fábricas de celulose Kraft

Fonte	mg/Nm <sup>3</sup>				
	Particulados		H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	
	Kraft	Sulfito	Kraft	Kraft	Sulfito
Caldeira de recuperação	150	150	10	500	
Forno de cal			50		
Caldeira auxiliar				1700	1700

Fonte: EPA, 2006.

## Suécia

A tabela 20 a seguir, representa as emissões atmosféricas para fábricas de celulose na Suécia, vigentes a partir de 1995

Tabela 20: Emissões atmosféricas para fábricas de celulose

<b>Fontes</b>	<b>Particulado mg/Nm<sup>3</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>S mg/Nm<sup>3</sup></b>	<b>SO<sub>2</sub> Kg/t</b>	<b>Cl<sub>2</sub>/ClO<sub>2</sub> KgCL<sub>2</sub>/t</b>
Forno de cal:				
Antigo (média 12 meses)	250	50		
Novo (média mensal)/	150			
Caldeira de recuperação:				
Antiga (Kraft)	250	10 <sup>a</sup>		
Nova (Kraft)	150	10 <sup>b</sup>		
Antiga (Sulfito)		50		
Caldeira auxiliar:	500 (menos			
Biomassa (10% CO <sub>2</sub> )	que 30 Kg/h)			
Branqueamento				0,2 – 0,3
Fábrica total				
Kraft			3 <sup>c</sup>	
Sulfito			5 <sup>c</sup>	

Fonte: EPA, 2006.

Os valores estabelecidos podem:

- (a) Ser excedidos em 10% do tempo de operação, em cada mês.
- (b, c) Ser excedidos em 5% do tempo de operação de cada mês.

### 3.8.1. Valores referenciais Europeus e Norte Americanos

Neste tópico é apresentado o levantamento de valores referenciais de emissão atmosférica, realizado em junho de 1997, em várias fábricas européias e da América do Norte, de acordo com pesquisa realizada por JAAKO POYRY (1997).

Os valores são apresentados nas tabelas 21 a 24 e representam o estado da arte em nível de emissões.

#### a) Celulose Kraft:

Tabela 21: Emissões atmosféricas para unidades Kraft

Poluente	Unidade	Total do processo	Caldeira de recuperação	Forno de cal	Caldeira de casca	Óleo como combustível
Enxofre (como S)	Kg/t	0,5–1,5				
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	Kg/t	1,2–2,0	0,6–1,8	0,3	0,5	1,0
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	Mg/Mj		50-90	140-200	80-100	150-250
Material particulado total	Mg/Nm <sup>3</sup> (gás seco)		100-250	100-250	100-500	1,5g/Kg de óleo

Fonte: JAAKO POYRY, 1997.

#### b) Celulose sulfito:

Tabela 22: Emissões atmosféricas para processo sulfito

Poluente	Unidade	Total do processo	Sistema de recuperação	Caldeira de casca	Óleo como combustível
Enxofre	Kg/t	3 - 5			
NO <sub>x</sub>	Kg/t	1,7 – 2,5			
Material particulado total	Mg/Nm <sup>3</sup> (em ar seco)		50	200	1,5 g/Kg de óleo

Fonte: JAAKO POYRY, 1997.

c) Polpas de alto rendimento (CMP, CTMP e BCTMP):

Tabela 23 : Emissões atmosféricas para pastas de alto rendimento

<b>Poluente</b>	<b>Unidade</b>	<b>Total do processo</b>	<b>Caldeira de casca</b>	<b>Carvão como combustível</b>	<b>Óleo combustível</b>
Enxofre (como S)	-	-	-	-	-
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-
Material particulado total	mg/Nm <sup>3</sup> (em ar seco)	-	500	35	1,5 g/Kg de óleo

Fonte: JAAKO POYRY, 1997.

d) Fábricas de papel não-integradas.

Tabela 24: Emissões atmosféricas para fábrica de papel

<b>Poluente</b>	<b>Unidade</b>	<b>Total do processo</b>	<b>Carvão</b>	<b>Óleo</b>
NO <sub>x</sub> (como NO <sub>2</sub> )	Kg/t	0,5	-	-
Material particulado total	mg/Nm <sup>3</sup> (base seco)	-	35	1g/Kg de óleo

Fonte: JAAKO POYRY, 1997.



### 3.9. REGULAMENTAÇÃO BRASILEIRA PARA EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DO SETOR DE CELULOSE

Apresenta-se a seguir as principais regulamentações nacionais sobre a emissão de compostos odorantes pela atividade de produção de produção de celulose Kraft e os valores que tem orientado o controle desses compostos no Brasil.

Como se verifica da comparação dos valores adotados pela legislação brasileira com aqueles adotados por outros países, os valores nacionais são equivalentes ou até inferiores em alguns processos específicos. A principal referência para comparação da regulamentação nacional (base Estado de São Paulo), é apresentada na tabela 15.

#### 3.9.1. Regulamentação nacional

Não existe nenhuma regulamentação federal específica para as indústrias de celulose e papel. Duas Resoluções do CONAMA estão relacionadas com o setor e são as seguintes:

Resolução n.º 3/80, de 22/06/90, publicada em 22/08/90:

- Estabelece padrões de qualidade do ar e os níveis de concentração para a elaboração de planos de emergência para episódios críticos de poluição do ar.

Resolução n.º 8/90, de 06/12/90, publicada em 28/12/90:

- Estabelece, em nível nacional, limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa em novas fontes estacionárias de poluição, segundo suas capacidades nominais.

A Resolução n.º 8/90 pode afetar os limites de emissão de fontes dentro da indústria de celulose e papel, caso as áreas circunvizinhas tenham sido devidamente classificadas.

### 3.9.2. Regulamentação no Estado de São Paulo

No Brasil, os estados têm procurado exigir o controle das fontes de poluição, com base na aplicação de melhor tecnologia prática disponível.

O Estado de São Paulo estabeleceu padrões de emissão das indústrias de celulose e papel baseado nos padrões americanos de 1978, adotando em alguns casos valores mais restritivos que refletem o avanço tecnológico dos processos produtivos e de controle praticados em nível internacional (para processo Kraft).

Os padrões de emissão são os seguintes

- Compostos reduzidos de enxofre:
  - ✓ Caldeira de recuperação: 5 ppm por volume em base seca, corrigido para 8% de O<sub>2</sub> (média de 12 horas consecutivas).
  - ✓ Tanques de dissolução de fundidos: 0,0084 g/Kg de sólido seco contido no licor negro queimado na caldeira (média de 12 horas consecutivas).
  - ✓ Forno de cal: 8 ppm por volume em base seca, corrigido para 10% de O<sub>2</sub> (média de 12 horas consecutivas).

Os gases com TRS dos digestores, evaporação, tratamento de condensado contaminado, lavagens de polpa e oxidação, de licor negro devem ser coletados e queimados em forno de cal ou incinerador próprio.

- Material particulado:
  - ✓ Caldeira de recuperação: 80 mg/Nm<sup>3</sup> base seca, corrigido para 8% de O<sub>2</sub>.

- ✓ Tanques de dissolução: 0,1 g/Kg de sólido seco contido no licor negro processado nas caldeiras de recuperação.

Forno de cal: 143 mg/Nm<sup>3</sup> base seca, corrigido para 10% de O<sub>2</sub>, utilizando óleo combustível.

### 3.9.3. Valores referenciais nacionais

A Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose, em 1994, realizou um levantamento de valores referenciais de emissão para vários projetos de indústrias de celulose e papel no Brasil, novas e ampliações. (tabela 25). A publicação não fornece o nome das indústrias pesquisadas nem a sua localização. Não obstante, é uma informação importante quando se objetiva demonstrar a diversidade de valores adotados no país.

Tabela 25: Valores referenciais de emissão no Brasil

Fontes	Material particulado	Dióxido de enxofre	TRS
Caldeira de recuperação	125 mg/Nm <sup>3</sup> , 8% O <sub>2</sub>	200 mg/Nm <sup>3</sup> , 8% O <sub>2</sub>	5,0 ppm, 8% O <sub>2</sub>
			3,0 ppm base seca, 8% O <sub>2</sub>
	107 mg/Nm <sup>3</sup> base seca, 8% O <sub>2</sub>		
	100 mg/Nm <sup>3</sup> , 8% O <sub>2</sub>		2,0 ppm base seca, 8% O <sub>2</sub>
	80 mg/Nm <sup>3</sup> base seca, 8% O <sub>2</sub>		1,5 ppm base seca, 8% O <sub>2</sub>
			1,0 ppm base seca, 8% O <sub>2</sub>
Fornos de cal	150 mg/Nm <sup>3</sup> , 10% O <sub>2</sub>		8,0 ppm, b. seca 10% O <sub>2</sub>
	143 mg/Nm <sup>3</sup> , b. seca 10% O <sub>2</sub>		3,0 ppm, b. seca 10% O <sub>2</sub>
	100 mg/Nm <sup>3</sup> , b. seca 10% O <sub>2</sub>		
Tanque de dissolução de sólidos	0,1 g/Kg de sólidos secos do licor negro		0,0084 g/Kg de sólidos secos do licor negro
Caldeira de biomassa	100 – 200 mg/Nm <sup>3</sup>		

Fonte: BRACELPA, 2004.

## 4. METODOLOGIA

Trata-se de pesquisa qualitativa, de caráter exploratório e propositivo. Exploratória pelo levantamento de informações que realiza no campo de práticas para melhoria de desempenho de produção, é propositiva ao consolidar um conjunto de práticas que podem auxiliar no ganho de produtividade e na redução de impactos sócio-ambientais associados à fabricação de celulose.

### 4.1. ESTRUTURAÇÃO DA PESQUISA

A pesquisa foi estruturada em cinco etapas:

- A contextualização do problema a ser explorado,
- Definição dos objetivos,
- Definição do método de pesquisa,
- Levantamento de dados na bibliografia e em campo,
- Discussão, conclusões e recomendações.

### 4.2. MÉTODO

A pesquisa foi baseada em dados bibliográficos e documentais e na visita à empresas fabricantes de celulose Kraft. Os dados bibliográficos foram levantados junto às bases de dados disponíveis no Instituto Mauá de Tecnologia, Associação

Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP, Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB.

A pesquisa documental foi realizada junto à Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP e Companhia Suzano de Papel e Celulose. As empresas visitadas foram Companhia Suzano de Papel e Celulose, Bahia-Sul Papel e Celulose e Votorantin Celulose e Papel.

Durante as visitas foram realizadas entrevistas não estruturadas com os técnicos de fabricação, operação e manutenção e com os responsáveis pelas áreas de meio ambiente, saúde e segurança, comunicação, bem como com os supervisores de produção.

Os dados secundários e os dados de campo foram analisados e consolidados na formulação das boas práticas de produção, operação e manutenção apresentadas. A análise dos dados foi qualitativa, objetivando consolidá-los por atividade poluidora principal: polpação, recuperação do licor e caustificação.

#### 4.3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

O levantamento de dados de campo ficou limitado a três empresas e conseqüentemente à sua cultura técnica e de gestão. Esta limitação foi minimizada em parte pela pesquisa bibliográfica realizada, que considerou de forma intensa os dados colhidos junto à Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, cuja literatura inclui em seu banco de dados os resultados permanentes de experimentação técnica e evolução tecnológica existentes na indústria de papel e celulose do Brasil.

De qualquer forma, os resultados e conclusões gerais devem ser analisados com os devidos cuidados inerentes a um trabalho exploratório e propositivo como é o caso deste estudo e a sua aplicação deverá ser avaliada caso a caso dentro das particularidades e características existentes nos processos de cozimento, recuperação e caustificação.

## 5. RESULTADOS

O controle das emissões provenientes da produção de celulose via Kraft pode ser exercido de duas formas:

- a) Tecnológica: pela modificação do processo de fabricação e/ou com emprego de equipamentos de controle – soluções “end of pipe”.
- b) Gerencial: com a adoção de sistemas de gestão da produção, qualidade e meio ambiente.

Em ambos os casos as boas práticas de produção, operação e manutenção, têm influência decisiva nos resultados obtidos.

### 5.1. MODIFICAÇÃO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO – UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS QUINÔNICOS

Em função das crescentes pressões da sociedade organizada contra o incômodo causado pelo odor oriundo do processo Kraft e também, devido à dificuldade, quase intransponível, em controlar-se as emissões odoríferas da indústria de celulose, inúmeras pesquisas foram conduzidas por todo o mundo, no sentido de obter-se processos de polpação tão eficientes quanto o Kraft e que não produzissem odores desagradáveis. Várias substâncias, principalmente do grupo das aminas, foram testadas como substitutas do sulfeto de sódio no cozimento da madeira, sem entretanto, apresentar resultados econômicos satisfatórios (SPRINGER, 1986).

Na década de setenta, algumas destas pesquisas apontaram para o uso de compostos quinônicos no processo de polpação. Inicialmente foram analisadas apenas as vantagens dessas substâncias como aceleradores de cozimento, sem levar em conta questões ambientais.



Esta nova tecnologia difundiu-se principalmente no Japão, país carente de recursos naturais, onde um rendimento maior de polpação é imprescindível, devido ao alto custo da madeira, do óleo combustível, da energia elétrica, etc (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

#### Principais aditivos quinônicos

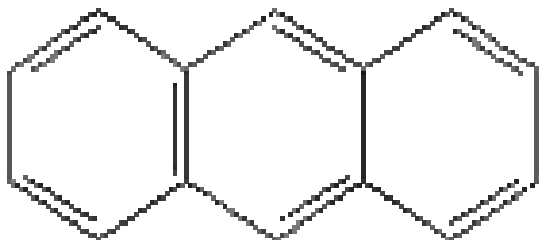
Os aditivos quinônicos que se mostraram mais eficientes – e que são atualmente mais usados em indústrias de celulose por todo o mundo – foram a antraquinona (AQ) e o sal dissódico de 1,4 – dihidro – 9,10 – dihidroxiantraceno (DDA), patenteados no Japão em 1974 e 1976, respectivamente (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

A antraquinona, também conhecida como dioxo – dihidroxiantraceno, não é encontrada na natureza. É um sólido cristalino de cor levemente amarelada, que é insolúvel em água e possui baixa solubilidade aos principais solventes. Não é volátil com o vapor d'água e não tem poder oxidante, sendo usada principalmente na produção de compostos intermediários para a manufatura de corantes (GRAYSON, 2007).

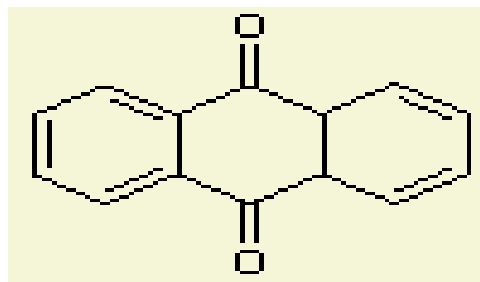
A obtenção da antraquinona pode se dar através da oxidação do antraceno com anidrido crômico ou com clorato de sódio na presença de pentóxido de vanádio como catalizador. Em escala industrial, a oxidação do antraceno é feita com dicromato de potássio e, principalmente, com dicromato sódico (GRAYSON, 2007). A antraquinona também pode ser obtida pela reação de anidrido ftálico com benzeno, na presença de cloreto de alumínio (GRAYSON, 2007).

A figura 07, a seguir, apresenta a estrutura química do antraceno e da antraquinona

Figura 07: Estrutura química do antraceno e da antraquinona



ANTRACENO



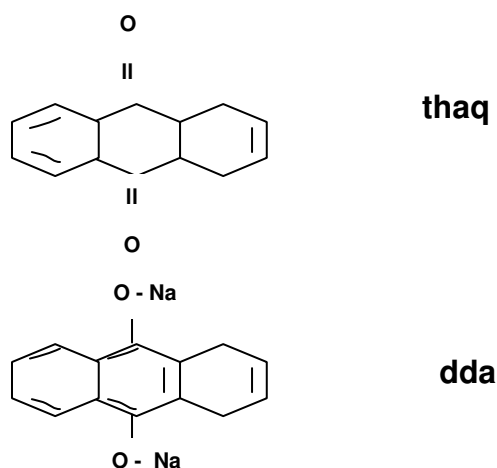
ANTRAQUINONA

Fonte: GRAYSON, 2007.

O sal dissódico de 1,4 – dihidro – 9,10 – dihidroxiantraceno (DDA) é uma substância avermelhada, inodora, que se oxida lentamente na presença do ar. É obtido através da neutralização da tetrahydroquinona (THAQ) com hidróxido de sódio (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007). A tetrahydroquinona, por sua vez, pode ser obtida por condensação da naftoquinona com butadieno (GRAYSON, 2007).

A figura 08 apresenta a estrutura química da THAQ e do DDA.

Figura 08: Estrutura química do THAQ e do DDA



Fonte: KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007.

### Mecanismos de reação

Um dos aspectos químicos peculiares dos compostos quinônicos é seu potencial redox, fazendo com que os mesmos, quando envolvidos em certos sistemas reativos, possam trabalhar como catalizadores redox (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

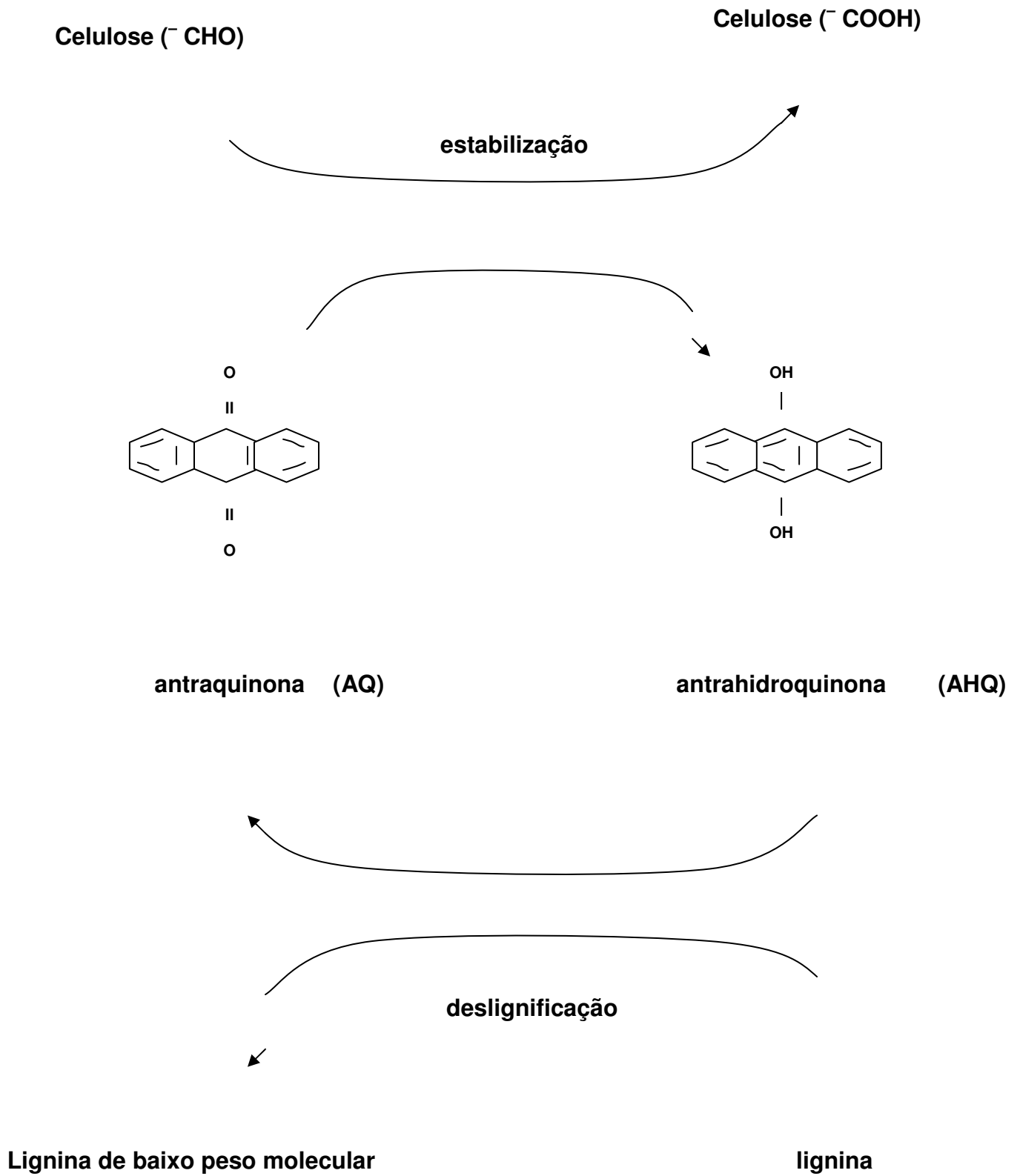
O mecanismo de reação da antraquinona no processo alcalino de cozimento é representado na figura 08. A antraquinona promove a oxidação do terminal redutor da cadeia de celulose até a formação de ácido aldônico e, como consequência, a antraquinona reduz-se à antrahidroquinona (AHQ). O ácido aldônico impede o processo de “peeling” (quebra da cadeia de celulose), proporcionando portanto, um rendimento maior na polpação e a produção de fibras mais resistentes (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

Por outro lado, a antrahidroquinona atua sobre a extremidade B – O – 4 – éter do modelo de lignina comumente aceito, acelerando o processo de deslignificação e produzindo polpas com Número Kappa menor. Essa reação faz com que a antrahidroquinona oxide-se à antraquinona. Esse ciclo se repetirá indefinidamente, enquanto as condições permitirem (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

É reportado que a antraquinona reduz-se à antrahidroquinona somente a temperaturas superiores a 100 °C. A ocorrência deste ciclo de oxidação – redução faz com que uma quantidade muito pequena de AQ seja suficiente, diferentemente de outros aditivos (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

A figura 09 apresenta o mecanismo de reação da antraquinona no cozimento.

Figura 09: Mecanismo de reação da antraquinona no cozimento



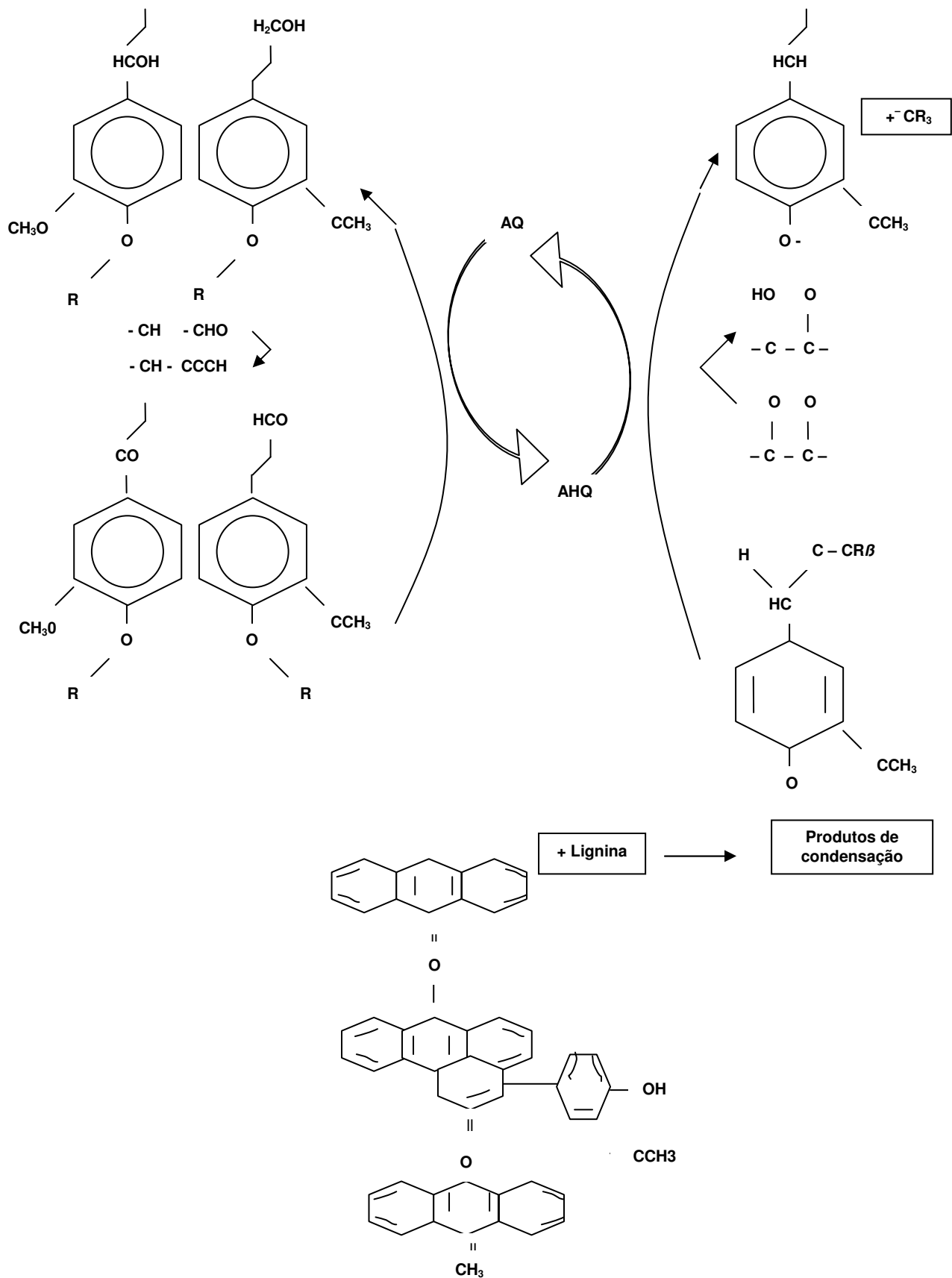
Apesar da existência de muitos compostos reduzidos de antraquinona, como trihidroxidihidroantraceno, oxantrona, antrahidroquinona, antrona, antranol, dihidroantranol e antraceno, nas condições de cozimento praticamente só agem a antraquinona e a antrahidroquinona (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

Estima-se que 95% da antraquinona inicialmente aplicada vai para o licor negro. Desses 95%, 20% somente permanece como AQ ou antraquinona reduzida, 60% fica unida à lignina e 15% como produtos solúveis em clorofórmio.

O mecanismo de reação durante o cozimento é aquele representado na figura 09. Neste ciclo redox tanto os derivados da celulose como os derivados da lignina podem tornar-se agentes redutores para AQ e agentes oxidantes para AHQ (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

A figura 10 a seguir apresenta o mecanismo redox proposto para a antraquinona.

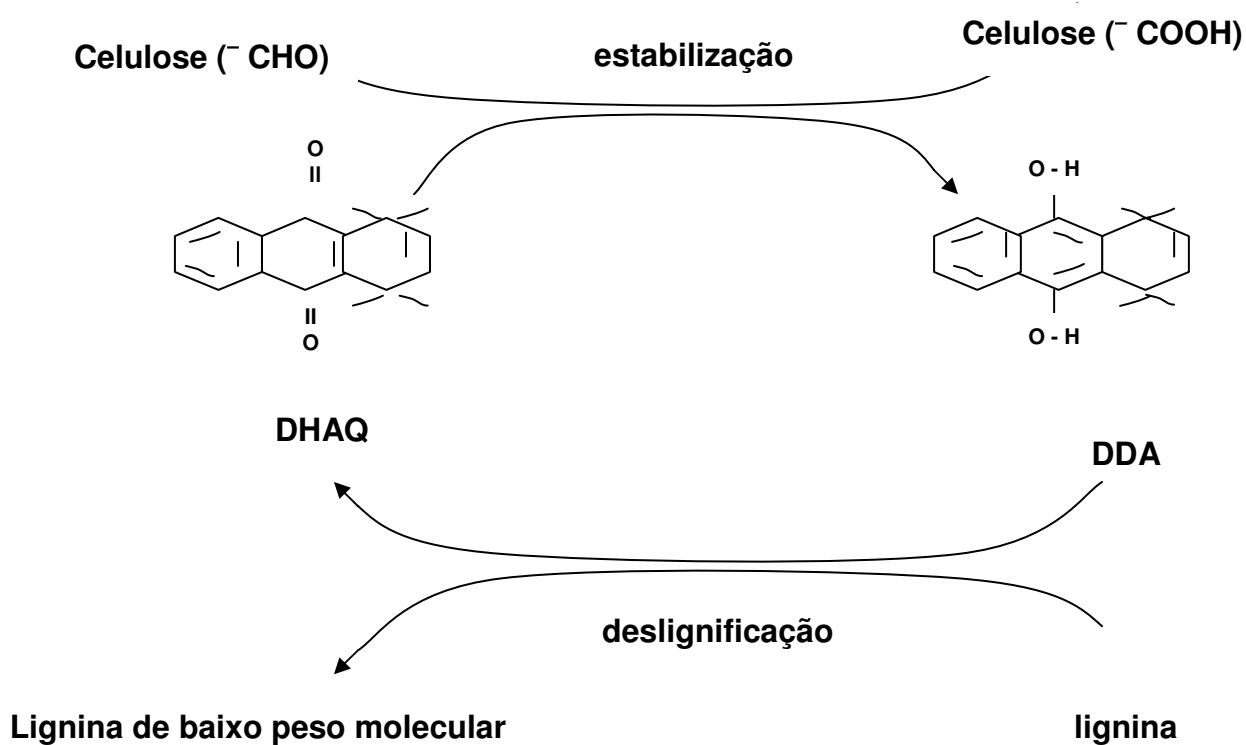
Figura 10: Mecanismo redox proposto para antraquinona



No uso de DDA, as reações no cozimento são as mesmas da antraquinona, ou seja, há um ciclo redox entre DDA e DHAQ.

A figura 11 a seguir, apresenta o mecanismo de reação do DDA no cozimento.

Figura 11: Mecanismo de reação do DDA no cozimento



Fonte: KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007.



### Vantagens Econômicas:

Devido as duas reações básicas dos aditivos quinônicos no processo de polpação, ou seja, a aceleração da deslignificação e a estabilização do material celulósico, o emprego desses compostos se mostra bastante vantajoso sob o ponto de vista econômico. Ao estabelecer-se um paralelo com o processo Kraft tradicional, observa-se que, com o uso de aditivos quinônicos obtém-se uma diminuição do tempo e da temperatura de cozimento, uma economia de álcali ativo (AA) e consegue-se uma polpa com Número Kappa menor, em função da aceleração da deslignificação alcançada. Além disso, consegue-se um aumento na produção de polpa, bem como um aumento na resistência das fibras, devido à estabilização da celulose e a manutenção de condições mais brandas no cozimento que o novo processo proporciona (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

A tabela 26 a seguir, apresenta os efeitos advindos do uso dos aditivos quinônicos e as vantagens econômicas decorrentes.

Tabela 26: Principais efeitos e vantagens econômicas dos aditivos quinônicos

EFEITOS	VANTAGENS ECONÔMICAS
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Economia de álcali alvo;</li> <li>• Queda na temperatura de cozimento;</li> <li>• Diminuição do tempo de cozimento;</li> <li>• Obtenção de polpa com número Kappa menor;</li> <li>• Melhoria na produção de polpa;</li> <li>• Aumento da resistência das fibras.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Economia de madeira;</li> <li>• Aumento de produtividade;</li> <li>• Economia de energia;</li> <li>• Economia de produtos químicos;</li> <li>• Melhoria na qualidade do papel;</li> <li>• Redução da carga de oxidantes no branqueamento.</li> </ul>

Fonte: KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007.

### Redução de odor

Não obstante as notórias vantagens econômicas obtidas, o emprego de aditivos quinônicos pode representar uma diminuição sensível ou até a eliminação do odor no processo de polpação Kraft, uma vez que são substituídos os íons hidrossulfeto, responsáveis pela formação dos compostos odoríferos. Apesar disto, raros são os estudos existentes, principalmente no Brasil, abordando as vantagens ambientais do uso das quinonas.

Um dos fatores que mais interferem na geração de odor nas indústrias de celulose é a sulfidez da polpa, que é o quociente da quantidade de sulfeto de sódio pela soma das quantidades de sulfeto de sódio e de hidróxido de sódio no licor de cozimento. Quanto maior a sulfidez maior a concentração das substâncias odoríferas. Por exemplo, mantidas as outras variáveis de cozimento, uma polpação com sulfidez de 30% produz cerca de 90% mais de odor do que com uma sulfidez de 15% (D'ALMEIDA, 1985).

Deste modo, a manutenção de uma baixa sulfidez é uma forma eficiente de controle de odor. Entretanto, sem o uso de aditivos, isso acarretaria uma perda de qualidade no produto final.

O estudo para avaliação técnica do uso de antraquinona na polpação Kraft e suas perspectivas econômicas demonstrou que com o uso de aditivos quinônicos pode-se obter uma polpa semelhante a Kraft, mesmo mantendo-se uma baixa sulfidez. É possível, inclusive, eliminar totalmente o odor e manter a qualidade da polpa, substituindo-se todo o sulfeto de sódio empregado por quinona (TAPPI, 1994 *apud* KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

A tabela 27 abaixo, apresenta a redução de odor com o uso de DDA.

Tabela 27: Redução de odor com o uso de DDA

Processo de Cozimento	H <sub>2</sub> S + CH <sub>3</sub> SH (g / Kg de celulose absolutamente seca)	Redução (% )
Kraft – sulfidez 30%	34,09	-
Kraft – sulfidez 5%, DDA 0,02%	1,53	95,5
Soda – sulfidez 0, DDA 0,05%	0	100,0

Fonte: KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007.

Há a possibilidade, também, de empregar-se aditivos quinônicos para controle de odor de forma apenas esporádica, por exemplo, em épocas de condições ruins para dispersão dos gases ou nos períodos em que os ventos conduzem a pluma em direção à áreas habitadas (KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD, 2007).

## 5.2. SOLUÇÕES “END OF PIPE”

As soluções ‘End of Pipe’ são técnicas de proteção ambiental. Atualmente, estas técnicas têm sido questionadas devido ao seu caráter limitado no que se refere à sustentabilidade. Neste contexto, o limitado efeito de proteção ambiental oferecido pelas denominadas técnicas de ‘End Of Pipe’, aliados aos custos por estas agregados a produção, tem levado o pensamento ambiental no setor produtivo na direção da solução dos problemas na fonte. Isto é, privilegiar as medidas de prevenção da poluição e minimização de resíduos àquelas que apenas visam transformar os resíduos gerados para facilitar a sua disposição no meio ambiente. A seguir comentamos algumas dessas medidas.

As medidas principais de controle de poluentes na solução “fim de linha” são:

- Compostos Reduzidos de Enxofre:

Para minimizar seus efeitos, os gases odoríferos contendo TRS são coletados e tratados em condensadores e os gases não-condensáveis queimados em incinerador específico ou no forno de cal. Nas fontes mais importantes, ou seja, caldeira de recuperação e forno de cal, deve haver monitoramento contínuo com registrador gráfico para medir as concentrações e acionar sistemas de alarme no caso de locais muito sensíveis. A adoção destas medidas aliadas à adequada operação e manutenção dos equipamentos, permite atingir eficiências de remoção em torno de 95%.

- Material Particulado:

As principais fontes de emissão de particulados são a caldeira de recuperação, o forno de cal, a caldeira de geração de vapor e o tanque de dissolução.

A tecnologia de controle mais recomendada é o precipitador eletrostático com vários campos (pelo menos 3), possibilitando eficiências de remoção da ordem de 99,5% e bastante usada nas caldeiras de recuperação, forno de cal e caldeira de geração de vapor. Ciclones e lavadores Venturi também são usados, podendo chegar a eficiências acima de 90%.

- Controle de Dióxido de Enxofre:

O SO<sub>2</sub> pode ser gerado nas caldeiras de geração de vapor (no caso de óleo ou carvão), na caldeira de recuperação e nas demais fontes de uso de combustíveis que contenham enxofre.

A solução primeira seria substituir o óleo de alto teor de enxofre pelo de baixo teor, por biomassa ou por gás natural.

### 5.3. BOAS PRÁTICAS DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO

#### 5.3.1. O que são boas práticas

A expressão “*Boas Práticas*” é por vezes utilizada de forma análoga à “melhores práticas”, significando um ou mais procedimentos específicos utilizados em determinadas situações pontualmente estudadas. As boas práticas também se incluem entre as diversas ferramentas abrangidas pelo processo de “Benchmarking”, palavra originária do idioma inglês, que não tem tradução direta para o português. A definição mais usual para o conceito de benchmarking vem de SPENDOLINI (1992): “*Benchmarking é um processo contínuo e sistemático para avaliar produtos e processos de trabalho de organizações que são reconhecidas como representantes das melhores práticas, com a finalidade de melhoria organizacional*”.

A seguir, algumas definições de Boas Práticas:

“A BPL (Boas Práticas de Laboratório) é um sistema de qualidade, que abrange o processo organizacional e as condições em que os estudos são planejados, gerenciados, desenvolvidos, monitorados, registrados, arquivados e relatados” (INMETRO, 2003).

*“As Boas Práticas de Fabricação (BPF) ou Good Manufacturing Practices (GMP), são definidas como o conjunto de princípios e procedimentos estabelecidos para o correto manuseio de alimentos, abrangendo desde a matéria prima até o produto final, contemplando os controles de processos, produtos, higiene pessoal e sanitização, para garantir segurança e integridade do consumidor”. (LOPES, 1999)*

*“A expressão “Boas Práticas de Fabricação” (BPF) é utilizada para indicar um conjunto de ações aplicadas à produção de alimentos, medicamentos e instrumentos médicos, com a finalidade de assegurar a qualidade dos produtos e prevenir riscos à saúde do consumidor” (HOOTEN, 1996 apud TAVOLARO et al., 2006)*

*“Melhores Práticas são formas ótimas para executar um processo ou operação. São os meios pelos quais organizações e empresas líderes alcançam alto desempenho e também servem como metas para organizações que almejam atingir níveis de excelência”. (FUNBIO, 2007).*

Dessa forma, entendendo que a integração dos conceitos acima permitirá expressar mais precisamente, o que são boas práticas para redução de odores no processo de fabricação de celulose Kraft, a seguinte definição é adotada neste estudo:

*“Conjunto de critérios e ações que compatibilizam processos, equipamentos, práticas operacionais, matérias primas e produtos, evitando, reduzindo ou controlando a poluição, garantindo o uso eficiente dos recursos utilizados e a preservação de condições adequadas de segurança, saúde e meio ambiente para a empresa, funcionários e comunidade”.*

### 5.3.2. O que envolvem as boas práticas

As boas práticas, envolvem respostas a comparações entre situações atuais e situações futuras desejáveis. Essas situações são comparadas com o objetivo de demonstrar as melhores opções para um determinado processo e para tanto se faz necessário adotar parâmetros de medição e interpretação para as variáveis estabelecidas .

### 5.3.3. Onde se aplicam as boas práticas

As boas práticas se aplicam a qualquer área da atuação humana. Sempre que determinada situação puder ser aperfeiçoada, existirá oportunidade para aplicação de boas práticas. Uma boa maneira de validar essa afirmação é buscar no mercado de trabalho alguma evidência nesse sentido.

Um exemplo é o da empresa Votorantim que em seu site, na área de Boas Práticas, apresenta e descreve diversas iniciativas nesse sentido (Votorantin, 2006).

## 5.4. AS BOAS PRÁTICAS NA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT

Na fabricação de celulose Kraft destacam-se alguns processos por seu potencial poluidor elevado. São eles o processo de cozimento, o processo de recuperação química do licor negro e o sistema de caustificação (Figura 06). Considerando o foco deste estudo nas boas práticas nos processos, apresenta-se a seguir a discussão de cada um deles, destacando as boas práticas de operação e manutenção aplicáveis.

### 5.4.1. Processo de cozimento

No processo de cozimento três boas práticas de processo podem ser apresentadas para redução de odores:

- Controle da Sulfidez
- Controle do Número Kappa
- Adição de Antraquinona

Estas práticas foram observadas em todas as empresas visitadas e estão sugeridas na literatura.

#### 5.4.1.1. Controle da sulfidez

As modernas tecnologias dos processos kraft modificados não eliminam e nem mesmo diminuem uma das suas principais desvantagens, a inevitável formação dos compostos reduzidos de enxofre (TRS), como a metilmercaptana ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), o dimetilssulfeto ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) e o dimetildissulfeto ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), que são corrosivos e responsáveis pelo odor característico do processo.

Aumentos da sulfidez, do tempo ou da temperatura de cozimento resultam em aumento na formação de TRS. Além disso, as energias de ativação para



formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  são menores que as das reações de deslignificação, o que significa que estes compostos são formados em temperaturas inferiores à de cozimento.

Segundo BLAIN (1992), reduções nas emissões dos compostos reduzidos de enxofre foram alcançadas mediante a prática de redução de sulfidez. LIMA *et al.* (1993) relatam que uma redução na sulfidez de 16 a 18% para cerca de 8% possibilitou reduzir as emissões totais de TRS (provenientes da caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%.

Segundo CHAI *et al.* (1998), utilizando-se baixos níveis de sulfidez, foi possível reduzir as concentrações de  $\text{CH}_3\text{SH}$  no licor kraft. A adição de Antraquinona também reduziu significativamente a formação de  $\text{CH}_3\text{SH}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ , para um dado número kappa, devido à aceleração na taxa de deslignificação.

De acordo com a Figura 12, a redução da sulfidez resultou no decréscimo da concentração de TRS nos condensados. Os TRS's interferem nas análises de DQO e DBO, contribuindo para o aumento das mesmas. Portanto, uma diminuição na formação de TRS deve resultar em uma diminuição na quantidade desses gases dissolvidos nos condensados.

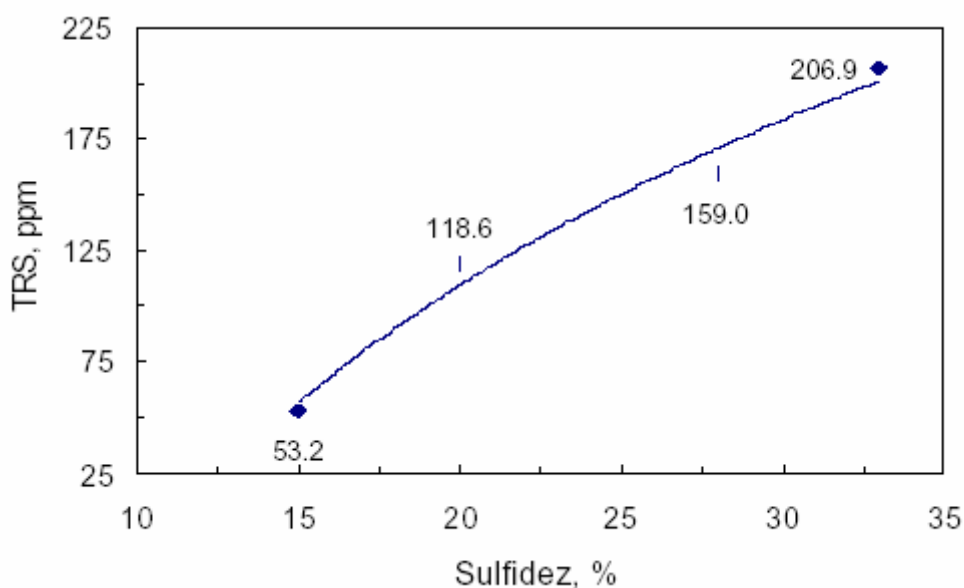


Figura 12 – Relação entre Sulfidez e TRS

Fonte: ABTCP, 2001

#### 5.4.1.2. Controle do número Kappa

Os benefícios da otimização do número kappa do cozimento como recurso para aumentar o rendimento da polpa foram identificados e realizados em escala comercial. Parece haver também tendência para a utilização do conceito de nível de Kappa ótimo para melhorar o desempenho financeiro das fábricas. A fábrica Norrsundet na Suécia relata como financeiramente atraente a polpação em níveis mais altos de número kappa de cozimento.

Segundo FORSSTROM *et al.* (2006), o nível de Kappa ótimo apresenta resultados de ensaios de laboratório nos quais cavacos de eucaliptos (*Eucalyptus grandis saligna*) foram cozidos a diferentes números kappa e submetidos a pré-branqueamento por  $O_2$ . Os efeitos das variações no número kappa do cozimento foram avaliados quanto a rendimento e qualidade da polpa, consumo de químicos de branqueamento e teores de DQO e AOX nos efluentes do branqueamento. Além disso, efetuaram-se simulações na Universidade de Tecnologia / SciTech de Helsinque, na Finlândia, para avaliar o potencial e as conseqüências da elevação da

produção de polpa quando do aumento do número kappa do cozimento em uma fábrica imaginária de polpa de eucalipto.

Os resultados do experimento mostraram que, em termos gerais, o cozimento com número kappa mais alto fornece maior rendimento de polpa que pode portanto ser um meio para economia de madeira. Além disso, maior rendimento de polpa após o cozimento significa presença de menos sólidos secos para a caldeira de recuperação e, conseqüentemente, maior produção de polpa caso a intenção seja operar a caldeira de recuperação a plena carga.

A tabela 28 mostra o aumento de rendimento de cerca de 1,5% associado a elevação do número kappa, após cozimento, de 14 para 18.

Tabela 28: Rendimento da polpa e propriedades ao longo da linha de fibras

	Número Kappa		Deslinificação O <sub>2</sub>		Branqueamento ECF	
Número Kappa	14,3	18,2	9,6	11,6	n.d	n.d
Rendimento total	52,0	53,5	50,4	52,3	50,0	51,0
Hex (µmol/g)	83	77	76	74	28	<5
Hemicelulose (rel.%)	19,5	20,5	19,0	19,9	17,1	18,0
Carga de fibra (µeq/g)	154	180	154	178	116	121

n.d. = não determinado

Fonte: FORSSTROM *et al.*, 2006.

A tabela 29 mostra que os níveis de AOX e DQO no efluente do branqueamento aumentam com a elevação do número kappa do cozimento. A redução obtida mediante o tratamento do efluente pode variar consideravelmente a depender do tipo de polpa de eucalipto do equipamento disponível e da composição química do efluente do branqueamento.

Tabela 29: Níveis de AOX e de DQO nos efluentes do branqueamento total

Número kappa do cozimento	14,3	18,2
Número kappa do pré-branqueamento O <sub>2</sub>	9,6	11,6
AOX no branqueamento (Kg/t)	0,40	0,65
Níveis estimados de AOX após tratamento do efluente (kg/t)	0,08	0,11
DQO no branqueamento (kg/t)	16,2	23,7
Níveis estimados de DQO após tratamento do efluente (Kg/t)	4,8	7,1

Fonte: FORSSTROM *et al.*, 2006.

Resultados de simulação com polpas escandinavas de coníferas indicam que, em regime constante de produção de polpa, cozimento a número kappa mais alto significa menor necessidade de licor branco para a polpação, algo que resulta em menor fluxo de licor negro para os evaporadores, menor carga de sólidos para a caldeira de recuperação.

A tabela 30 demonstra que aumento do número kappa no cozimento leva a menos licor branco de polpação, maior rendimento de polpa e menor concentração de sólidos secos para a recuperação.

Tabela 30: Dados do processo simulado, produção de polpa e sólidos secos para a recuperação a diferentes números kappa de cozimento

Número kappa após cozimento	12	16	20
Carga de álcali na madeira seca (% NaOH – AE)	19,4	18,8	16,0
Rendimento total do cozimento (%)	51,3	53,5	55,1
Sólidos secos para recuperação (t/d)	1.999	2.000	1.999
Sólidos secos para recuperação (t/t polpa seca estufa)	1,67	1,34	1,23
Produção de polpa (t. polpa seca estufa/dia)	1.198	1.497	1.626

Fonte: FORSSTROM *et al.*, 2006.

#### 5.4.1.3. Antraquinona para redução das emissões de TRS

Os compostos reduzidos de enxofre (TRS) podem ser reduzidos pelo abaixamento da sulfidez do processo que, por outro lado, pode vir a comprometer negativamente a reação de deslignificação no digestor causando perdas de rendimento da polpação e na qualidade da celulose produzida.

Na pesquisa realizada por LIMA *et al.* (1993), com a utilização da antraquinona como aditivo ao cozimento Kraft com baixa sulfidez, foi possível reduzir as emissões atmosféricas em cerca de 50% operando-se com sulfidez na faixa de 9% ou menos, com a manutenção da qualidade da polpa.

Com a finalidade de embasar o delineamento e a realização do teste industrial foram executados, inicialmente, testes em escala de laboratório utilizando amostras de cavacos industriais. No estudo em comento foram avaliados diversos níveis de sulfidez entre 17 e zero % e três níveis de cargas de antraquinona: zero, 0,05 e 0,1% base madeira seca. Os demais parâmetros de cozimento foram mantidos constantes: álcali efetivo – 17% como NaOH, temperatura – 175°C, tempo de

cozimento – 60 minutos e relação licor: madeira – 3:1. Para os testes foi utilizada antraquinona DAQ-NS.

Os resultados mostraram que para operar a uma sulfidez de 7%, sem perda da qualidade do produto, seria necessário uma dosagem de antraquinona na ordem de 0,05% base madeira seca alimentada ao digestor.

Quanto ao teste realizado na Riocell, ao final do estudo, LIMA *et al.* (1993), concluíram que com a utilização de Antraquinona em processo Kraft contínuo operando a sulfidez reduzida é possível:

- Com redução da sulfidez de 16-18% para cerca de 8% reduzir as emissões totais de TRS (caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%.
- Trabalhando com níveis mais altos de sulfidez (acima de 10%) reduzir a carga alcalina aplicada ao digestor sem prejudicar o grau de deslignificação da polpa produzida, obtendo-se ainda elevação da relação viscosidade-kappa.
- Mesmo operando a sulfidez da ordem de 8% ou menos, e com o uso de AQ em cargas da ordem de 0,05%, obter polpa solúvel para papel com qualidade semelhante ao obtido via processamento normal, evidenciando o seu efeito como protetora da fração de carboidratos.

Ademais,

- Para um mesmo grau de deslignificação (número kappa) e com sulfidez de 8% não foi observado aumento do teor de rejeitos ou queda do rendimento da etapa de polpação, evidenciando o efeito catalítico da AQ na delignificação;
- A branqueabilidade da polpa não foi alterada;

- As propriedades físico, mecânicas e óticas da polpa branqueada foram mantidas, sendo notada pequena redução da energia de refino para atingir determinado grau de refinação;
- Com a diminuição da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}$  no licor negro foi possível reduzir consideravelmente (cerca de 50%) o consumo de oxigênio para a oxidação do licor;
- Durante o período de teste não foi identificado aumento de incrustação que causasse problemas operacionais no sistema de evaporação e que pudesse ser atribuído à utilização de AQ.
- A instalação para preparo e dosagem de AQ é simples e não apresentou nenhum problema operacional de entupimento na tubulação ou de deposição no fundo dos tanques.
- O desenvolvimento junto à Petrobrás para fornecimento de um óleo combustível, com baixo teor de enxofre e a um custo compatível, foi de extrema importância para a realização do teste industrial e continuação da utilização da AQ visando a redução das emissões de enxofre.
- O emprego da AQ levou a um acréscimo no custo de produção de celulose da ordem de US\$2,00 a US\$3,00 por tonelada de polpa.
- Foi possível reduzir a formação de TRS pela redução da sulfidez e adição de AQ, tendo sido atingida uma redução na formação de metilmercaptana de até 63%. A DQO e a DBO dos condensados contaminados também foram reduzidas.

#### 5.4.2. Processo de recuperação (caldeira de recuperação)

A caldeira de recuperação é fundamentalmente uma unidade do processo de recuperação química onde os materiais orgânicos do licor preto são queimados enquanto os compostos oxidados de sulfeto de sódio e potássio são reduzidos e drenados como sais fundidos no fundo da fornalha. Ao mesmo tempo, o calor liberado da combustão do licor negro é usado para geração de vapor para energia e aquecimento de diferentes etapas do processo.

Os gases não condensáveis (GNC), que contém compostos de enxofre reduzidos provenientes das operações de cozimento e evaporação constituem-se em fontes primárias de odor.

A tabela 31 resume as principais fontes de compostos odorantes na caldeira de recuperação.



Tabela 31: Principais fontes de compostos odorantes na caldeira de Recuperação

<b>Gases Não-Condensáveis Concentrados (GNCC)</b>	Gás contendo uma concentração de compostos de enxofre e/ou terebentina, metanol e outros hidrocarbonetos que encontram-se acima do limite superior de explosividade (LSE), freqüentemente chamados de gases de alta concentração e baixo volume (low volume high concentration gases – LVHC).
<b>Sistema de Coleta de GNCC</b>	É o sistema de coleta e transporte usado para transportar gases das fontes geradoras de GNCC até a fornalha da caldeira de recuperação, ou outra unidade de combustão
<b>Sistema de GNCC</b>	São os equipamentos de coleta de gases incluindo o digestor, recuperação de terebentina, evaporadores e sistemas de coluna de destilação (Stripper) e coleta e tratamento de gases e condensados.
<b>Gases Não-Condensáveis Diluídos (GNCD)</b>	Gás contendo uma concentração de compostos de enxofre que encontra-se abaixo do limite inferior de explosividade (LIE) freqüentemente chamado de gas de alto volume e baixa concentração (high volume, low concentration gases – HVLC).
<b>Sistema de Coleta de GNCD</b>	É o sistema de coleta e transporte usado para transportar gases das fontes geradoras de GNCD até a caldeira de recuperação, ou outra unidade de combustão.
<b>Sistema de GNCD</b>	São os equipamentos de coleta de gases incluindo os filtros lavadores de polpa, o refinador de nós, telas e sistemas de deslignificação de oxigênio, tanques de estocagem de licor e tanques de mistura de licor (localizados na área da caldeira).
<b>Gases Não-Condensáveis (GNC)</b>	Se refere a todos os gases que contém enxofre e/ou compostos orgânicos em sua composição tais como GNCC, GNCD e gases de saída da coluna de destilação (GSCD). Algumas fábricas se referem a GNC como “TRS”.
<b>Gases de Saída da Coluna de Destilação (GSCD)</b>	São formados pelo metanol, gases reduzidos de enxofre e outros gases voláteis que são removidos através dos processos de destilação e tratamentos de gases e condensados, sendo provenientes de fontes como digestor e evaporação.
<b>Enxofre Reduzido (Total Reduced Sulfur – TRS)</b>	São os compostos totais de enxofre presentes nas emissões de sulfatos gasosos condensados e águas contaminadas sendo resultantes das reações de redução do enxofre ocorridas no processo de cozimento da celulose. O TRS é tipicamente constituído pelos seguintes compostos de enxofre: Sulfeto de Hidrogênio ( $H_2S$ ) Metil Mercaptana ( $CH_3SH$ ) DimetilSulfeto ( $CH_3SCH_3$ ) DimetilDissulfeto $CH_3SSCH_3$

Fonte: CSCRB, 1999

No processo de recuperação, três boas práticas podem ser recomendadas para redução de odores, baseadas nos dados levantados nas empresas e na literatura:

- Controle das emissões de enxôfre,
- Controle da oxidação térmica dos gases não condensáveis diluídos (GNCD),
- Controle da oxidação térmica dos Gases Não Condensáveis Concentrados (GNCC) e dos Gases de Saída da Coluna de Destilação (GSCD).

#### 5.4.2.1. Controle das emissões de enxôfre

- Introdução de gases na zona de queima: O “Cluster Rule” (Norma de Combustão Norte Americana) exige que a incineração dos GNC’s numa caldeira seja feita através da introdução de gases na zona de queima de tal forma a permitir a completa destruição destes gases via oxidação, produzindo dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Este por sua vez é lavado/reduzido pela ação da corrente de álcalis, gerando o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sendo posteriormente capturado pelos precipitadores eletrostáticos.
- Alta temperatura no fundo da fornalha: Em geral, caldeiras que trabalham com altas temperaturas no fundo da fornalha (aquelas com alta concentração de sólidos) irão volatilizar mais facilmente as partículas de sódio e assim ter maior eficiência de captação de enxofre. Há casos de caldeiras de recuperação que operam com baixas ou não detectadas taxas de emissões de  $\text{SO}_2$ . (CSCRB, 1999)

- Captação do enxofre: A alta eficiência de captação do enxofre nas fornalhas das caldeiras de recuperação torna a incineração de GNC's uma alternativa desejável. O impacto das emissões formadas é menor quando comparado à outras unidades de incineração (tais como caldeiras auxiliares e incineradores dedicados) e o enxofre é mantido no ciclo de licor. Por exemplo se uma fábrica queima cerca de 230kg/h de enxofre extraído dos compostos de GNC's que entram na caldeira de recuperação apresentando uma eficiência de captação de 98%, obterá como resposta 225kg/h de enxofre que será recuperado sob forma de sulfato de sódio (saltcake) (equivalente a 10,3 ton/dia de NaHS ou 26,1 ton/dia de  $\text{NaSO}_4$  ).

A análise de cinzas extraídas da caldeira de recuperação podem dar uma indicação de sua capacidade de controle do enxofre. Se as cinzas coletadas no precipitador eletrostático contiverem grandes quantidades de partículas de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) significa que existem partículas de sódio disponíveis para absorver mais partículas de enxofre proporcionais ao conteúdo presente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Investigações conduzidas pela Universidade de Toronto demonstraram que o licor negro contendo concentrações acima de 70%ss(sólidos secos) tem uma maior capacidade de formação de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos gases de saída, indicando maior eficiência de absorção das partículas de enxofre.

Outra observação que se faz é que para níveis de sulfidez na faixa de 40%, são requeridas altas concentrações de sólidos afim de se eliminar as concentrações de  $\text{SO}_2$  nos gases residuais. Alta concentração de sólidos significa que menos água será introduzida na fornalha afim de absorver calor por evaporação resultando em altas temperaturas na zona inferior da fornalha.

#### 5.4.2.2. Controle da oxidação térmica dos gases não condensáveis diluídos (GNCD)

Segundo LOPES e TAMMINEM (1998) os GNCD são provenientes dos sistemas de lavagem de polpa, respiro dos tanques de licores preto fraco e concentrado, respiro dos tanques de condensado contaminado das evaporações, respiros da planta de “Tall Oil” e de outros pontos cujas concentrações estão abaixo do limite inferior de explosividade.

Devem ser seguidas as seguintes práticas para introduzir o ar com odor dentro da fornalha considerando o fluxo volumétrico dos GNCD e a concentração do gás nos possíveis pontos de injeção:

- Quanto aos pontos de introdução de GNCD na caldeira de recuperação
  - Sucção dos ventiladores primário, secundário e terciário;
  - Dutos de ar primário, secundário e terciário antes ou após o aquecimento do ar;
  - Múltiplas entradas na região de entrada de ar de combustão do licor da fornalha.
- Quanto ao Projeto do sistema:

Deve prever o potencial de odores de gases que serão introduzidos no duto de ar, considerando possíveis vazamentos na área da caldeira através dos dutos, portas etc. Um sistema utilizando múltiplas entradas independentes reduz a possibilidade de odores desagradáveis. O projeto deve considerar também o impacto potencial na chaminé da caldeira principalmente com respeito ao “TRS”, observando o controle da combustão e picos de “TRS” que podem ocorrer em condições adversas de operação. O método exato para introduzir o gás dentro da caldeira é definido com a concordância do fabricante da caldeira, recursos de segurança do processo e seguradoras.

A coleta do GNCD das várias fontes geradoras é feita geralmente através de ventiladores / exaustores instalados em cada fonte. Durante o transporte dos GNCD deve ser reduzida a umidade por condensação, removendo assim a água, vapores e outros gases condensáveis. É sugerido, segundo o CSCRB (1999), temperatura máxima de 43°C. Um condensador de gás seguido de um eliminador de gotículas devem ser instalados para condicionar os GNCD quanto à umidade e temperatura.

Abaixo os principais pontos de emissão de GNCD:

- Respiros do silo de cavacos
  - Respiros dos tanques de descarga e tanque pulmão
  - Respiros da tubulação do digestor
  - Respiros da estocagem de massa marrom e do lavador de deslignificação pós-oxigênio
  - Respiros da coifa dos cilindros lavadores
  - Respiros do reator de oxigênio e tanque de descarga
  - Respiros do depurador e peneira de cavacos
  - Restante dos respiros da linha de fibras e tanques de estocagem
  - Respiros dos tanques de licor negro fraco, forte e tanque de mistura
  - Respiros do tanque de separação de sabão de “Tall oil”
  - Respiros dos tanques de condensado limpo da evaporação
- Outra prática para redução de odores diz respeito ao emprego do GNCD substituindo parte do ar de combustão:

Esta substituição deve ser avaliada de acordo com as condições de pressão e temperatura dos gases no ponto de injeção. A relação de vazão do ar a ser substituído é um fator a ser observado, sendo que alguns fabricantes de caldeiras

de recuperação consideram que um máximo de 1/3 do total do ar pode ser substituído por GNCD. Devem ser consideradas as condições de cada instalação para definir o percentual de ar substituído e ar de combustão do licor. Quando os gases são introduzidos na área do ar terciário acima dos queimadores de licor, recomenda-se que o limite seja a quantidade de ar terciário utilizada, podendo neste caso todo o ar terciário ser substituído.

Atualmente, a oxidação térmica dos GNC é uma alternativa bastante utilizada no controle das emissões de TRS, exigindo três condições para ser efetiva (VILLARROEL, 2002):

- Temperatura mínima de 870 °C
- Tempo de residência mínimo de 0,75 segundos
- Excesso de oxigênio entre 3 e 4%.

Em casos onde se tem temperatura mais elevada o tempo de residência e o excesso de oxigênio podem ser reduzidos.

#### 5.4.2.3. Controle da oxidação térmica dos gases não condensáveis concentrados (GNCC) e dos gases de saída da coluna de destilação (GSCD)

Segundo LOPES e TAMMINEM (1998) os gases coletados do sistema de cozimento de cavacos, do sistema de evaporação de licor preto, das colunas de destilação (stripper) do condensado contaminado das evaporações e de outros pontos com grande concentração de TRS, são classificados como gases não condensáveis concentrados (GNCC).

A seguinte prática é adotada para o controle dos GNCC e GSCD:

1. Identificação das fontes de GNCC

Fazer o levantamento dos pontos de emissão, especialmente:

- Os gases não condensáveis da evaporação de licor preto
- Os respiros do tanque de condensado sujo, decantador de terebentina, tanque de terebentina, tanque de metanol e vários tanques pulmão
- Os respiros de tanques de expansão, condensadores e equipamentos de processos específicos, os quais necessitam ser avaliados de modo individual, considerando classificação como GNC concentrados ou diluídos.

2. Coleta dos GNCC e GSCD:

Realizar completa amostragem e estudo de avaliação de todos os componentes de GNCC e GSCD para determinar temperatura, fluxo volumétrico, e conteúdo de umidade, contemplando as condições normais de operação e máxima com as condições de limite.

3. Transferência de GNCC e GSCD:

Do ponto de coleta para o queimador de gases contaminados a transferência pode ocorrer de duas diferentes formas: sistema de transferência de fase vapor (não envolvendo condicionamento de gás e sem mudança na concentração dos componentes) e sistema de transferência de gás condicionado. Após o ponto de coleta comum os gases são transportados usando um ejetor de vapor ou soprador de anel líquido diretamente para o sistema do queimador de gases contaminados.

#### 4. Controle de ar falso:

A conexão de gases do sistema de GNCC deve impedir a entrada de ar, bem como os gases do respiro do silo de cavacos do disgestor não podem ser incluídos no sistema de GNCC em função de conterem alta concentração de ar.

#### 5. Uso de sistema independente para o GSCD:

O GSCD proveniente de condensado contaminado da coluna de destilação deve ser tratado em um sistema separado e independente para a introdução dentro da fornalha de recuperação para oxidação térmica. Estes gases geralmente são os produtos gasosos do refluxo do condensador da coluna de destilação e refluxo do tanque e consistem principalmente de vapor d'água, metanol, compostos reduzidos de enxofre e potencialmente pequenas quantidades de terebentina e outros hidrocarbonos. Uma etapa adicional de processo é incorporada em algumas fábricas para condensar o metanol vindo dos gases e tratando o metanol líquido separadamente.

Observa-se que o manejo do GSCD deve ser realizado em linhas separadas de outros GNCC, para prevenir condensação dos constituintes dos GSCD no sistema de coleta e para manusear as diferenças na pressão. O sistema de manejo do GSCD não realiza nenhum condicionamento envolvendo qualquer mudança na concentração dos componentes, com exceção do sistema de coluna de destilação onde o metanol é condensado e recuperado como líquido.

A tubulação de GSCD deve ser adequadamente isolada da fonte para o queimador de vapores contaminados para minimizar formação de condensado na linha.



Condições limite causadas pelo arraste de licor negro ou lavagem da evaporação podem resultar na geração de espuma no condensado da coluna de destilação. Esta espuma pode então ser transportada com o GSCD para a fornalha de recuperação. Precauções devem ser tomadas para evitar arraste de espuma no GSCD para prevenir introdução de espuma na fornalha.

Assim como os GNCD, os GNCC também necessitam de três condições para sua oxidação térmica (VILLARROEL, 2002):

- Temperatura mínima de 870°C;
- Excesso de oxigênio entre 3 e 4%;
- Tempo de residência mínimo de 0,75 segundos.

Caso a temperatura seja mais alta, o tempo de residência e o excesso de oxigênio podem ser reduzidos. Os gases poderão ser enviados à atmosfera, ou ainda enviados a um lavador de gases com solução alcalina, caso o teor de SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre) esteja acima dos limites ambientais. Nas fábricas de produção de celulose pelo processo “Kraft”, os GNC podem ser incinerados e conseqüentemente oxidados termicamente na Caldeira de Biomassa, Caldeira de Recuperação, no Forno de Cal ou ainda em um Incinerador Dedicado, exclusivo para queima de GNC.

Um queimador dedicado deverá ser usado para oxidação térmica de GCNC e GSCD na caldeira de recuperação. O queimador deverá ser equipado de um ignitor contínuo e detector de chama ignitora. Este arranjo vai prover uma queima mais estável e segura dos gases em relação aos arranjos que dependem do calor da combustão do licor negro para manter a oxidação térmica do GNC. Este arranjo considera que não existe um meio viável de detectar a perda da chama do licor negro para cortar os fluxos de GNC para a caldeira de recuperação. O queimador

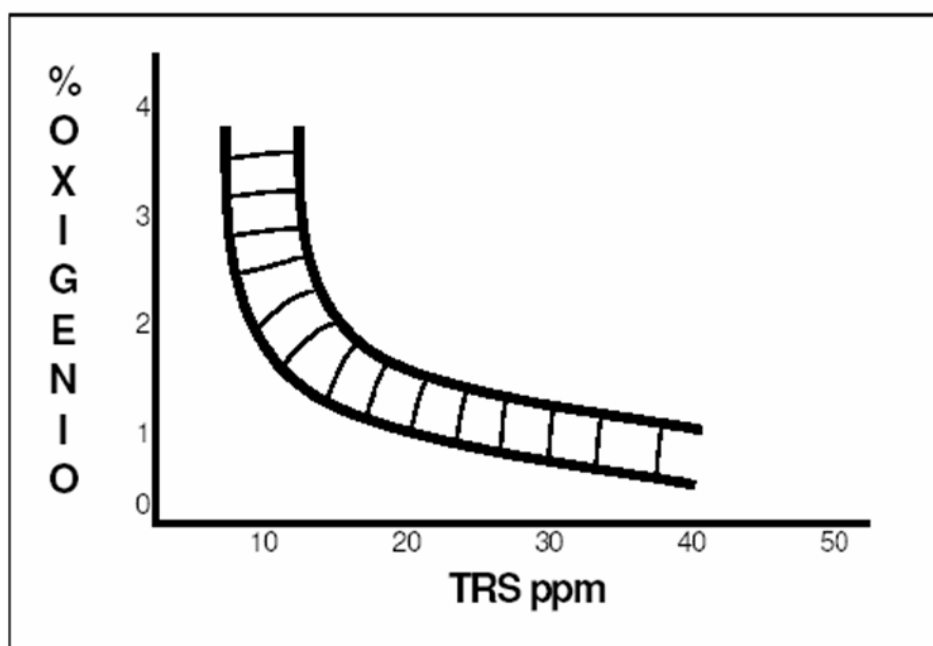
dedicado pode também ser usado para a oxidação térmica do metanol e terebentina na fornalha de recuperação.

#### 5.4.3. Processo de caustificação (forno de cal)

Tradicionalmente o forno de cal é a principal opção utilizada pelas indústrias de celulose para queima de GNCC. A principal vantagem é que o  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxôfre) formado é absorvido pela lama de cal e volta ao ciclo de recuperação de álcalis. Também a natureza econômica é vantajosa, pois o custo de adaptação do forno de cal já existente para incinerar o GNCC é pequeno. E em caso de aquisição de um novo forno a inclusão do queimador necessário não altera o seu custo.

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 TRS dentro dos limites desejados (BURGESS, 2002). A figura 13 mostra o efeito do excesso de oxigênio no forno e a emissão de TRS.

Figura 13 – Efeito do excesso de oxigênio no forno de cal e a emissão de TRS



Fonte: BURGESS, 2002

De acordo com FOELKEL *et al.* (1983), o controle das emissões de TRS do forno de cal pode ser conseguido em grande parte pela operação do mesmo. Toda empresa que dispuser de fornos de cal com problemas de altas emissões deve, antes de investir em esquemas complicados e onerosos de tratamento dos gases de exaustão, devotar especial esforço para a minimização da carga poluente por otimização operacional.

Fornos de cal para a indústria de celulose variam de 2 a 4 m de diâmetro, 30 a 120 m de comprimento e são economicamente viáveis para queimar de 30 a 400 toneladas de CaO por dia. Por serem intimamente associados ao sistema de caustificação, os fornos de cal sofrem interferência de equipamentos auxiliares como lavadores de lama, alimentadores de lama e calcáreo, sistema de injeção de ar, exaustão e lavagem dos gases, sistema de rotação e instrumentação, afetando sua performance. É comum, em muitas fábricas, o forno de cal trabalhar acima de sua capacidade e com baixos níveis de excesso de oxigênio. Com isso a queima efetiva de GNCC resultará na emissão de CaO (óxido de cálcio).

No processo de caustificação, três boas práticas podem ser recomendadas para redução de odores, conforme se observa nas empresas fabricantes e na literatura.

- Controle da lavagem de lama.
- Controle da queima de GNCC
- Orientações para controle de problemas específicos

#### 5.4.3.1. Controle da lavagem de lama

Na caustificação do licor verde, que constitui-se basicamente na reação de cal com o licor verde, formando o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio, um clarificador separa a lama contendo carbonato de cálcio do clarificado (hidróxido de sódio). A lavagem da lama acontece com água fresca, água dos condensadores da evaporação ou água de lavagem dos Dregs e se constitui no licor branco fraco. Os sólidos aqui retidos são chamados de *Grits*, formando-se também gases malcheirosos (TRS).

Na recuperação da cal, a lama de cal é adensada em filtros a vácuo e calcinada no forno de cal, transformando-se em óxido de cálcio, que retorna ao processo, sendo o forno de cal uma grande fonte de emissão de material particulado e compostos reduzidos de enxofre.

O forno deve ser mantido em operação uniforme, sem alterações bruscas e sem sobrecarga. Quando o problema de emissões altas persistir mesmo após as medidas operacionais normais, resta como alternativa proceder a uma alcalinização com NaOH da água de lavagem dos gases, o que evita a hidrólise do  $\text{Na}_2\text{S}$  e absorve parte dos compostos de enxofre.

#### 5.4.3.2. Controle da queima de GNCC

Para transferir os GNCC das suas fontes até a incineração, o sistema deve prever alguns equipamentos e características:

- Tubulações e equipamentos devem ser preferencialmente em aço inoxidável;
- Dispositivos para quebra de chama próximos aos pontos de incineração do GNCC;

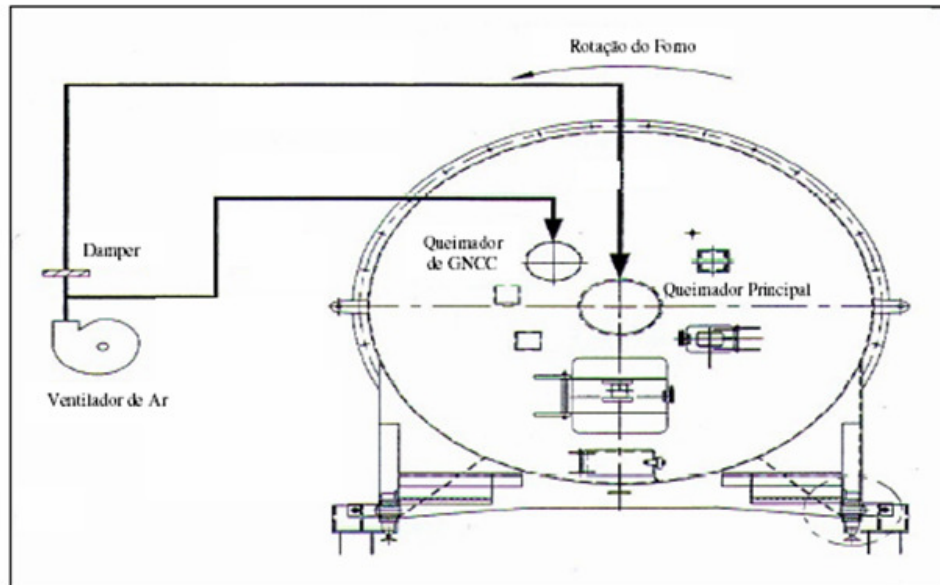
- Eliminadores de gotas (condensados), que retiram do sistema o condensado proveniente do vapor e dos gases, são indispensáveis;
- Drenos nos pontos mais baixos;
- Ejetor de vácuo;
- Disco de ruptura;
- Interligação para alterar ponto de incineração dos GNCC;
- Isolamento da tubulação de GNCC, minimizando a formação de condensados.

A intenção do projeto do sistema de GNCC é garantir que nenhum condensado dos componentes condensáveis como metanol, água ou terebintina possam acumular e causar distúrbios para o sistema de queima dos GNCC ou até mesmo uma explosão na operação de queima destes gases.

Após o ponto de coleta comum, de onde são coletados os gases de mais de uma fonte, para uma única tubulação, os GNCC são transportados usando um ejedor de vapor. É possível coletar individualmente os GNCC de cada fonte utilizando-se ejedores de vapor para cada uma das fontes, porém isso acarretará num aumento de custo.

A injeção dos GNCC no forno de cal pode ser realizada de duas maneiras: injetar os gases diretamente no queimador principal ou através de um queimador separado, porém sem chama suporte ao lado do queimador principal como é mostrado no esquema da figura 14. A segunda opção é mais adequada, pois permite manter a injeção de GNCC fixa, controlando-se a vazão de combustível e o excesso de oxigênio no queimador principal.

Figura 14 – Vista frontal do forno de cal



Fonte: ALLEN, 2001

Em nenhuma hipótese deve-se usar ventiladores devido ao risco de faiscamento por atrito entre as pás e a carcaça do ventilador, que poderiam provocar explosões. Também pode ocorrer entrada de ar e consequentemente oxigênio no sistema onde os GNCC poderiam chegar a zona de explosão.

Uma completa amostragem e estudo de avaliação de todos os componentes de GNCC deverá ser realizado para determinar temperatura, vazão volumétrica, umidade e percentagem do LSE (Limite Superior de Explosividade) de cada fonte individual. Este estudo deve ser previsto nas condições normais e máxima de operação.

A principal diferença entre o transporte de GNCC e GNCD está no uso de ventiladores. Como os GNCD tem baixo limite de explosividade, eles não oferecem riscos de explosões, o que já não ocorre com os GNCC onde é imprescindível o uso de ejetores a vapor. É preciso porém, no dimensionamento destes ejetores levar em consideração a velocidade de transporte para os GNCC (HEDENHAG e DAN, 1999).

Assim como os GNCD, os GNCC também necessitam das três condições para oxidação térmica (VILLARROEL, 2002), descritas anteriormente:

Com a redução dos compostos de TRS em  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre), os gases poderão ser enviados à atmosfera, ou ainda enviados a um lavador de gases com solução alcalina, caso o teor de  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) esteja acima dos limites ambientais.

Adicionalmente, é importante realizar a medição de álcali em alguns pontos numa planta de caustificação. Identificando o valor do álcali nesses pontos, pode-se melhorar a eficiência do processo, incluindo a redução de TRS (ABTCP, 2003).

Importância da medição de Alkali na Caustificação:

Na figura 15, os pontos em vermelho indicam os locais de fundamental importância para medição de álcali em uma planta de caustificação.





Possíveis ações decorrentes da medição de álcali no processo de caustificação:

**Pontos 1 e 2:**

- Após a identificação da taxa de sulfididade do licor verde proveniente da caldeira de recuperação, pode-se controlar a injeção do sulfato de sódio na caldeira de recuperação e a dosagem de licor branco fraco para o tanque de dissolução.
- Redução de incrustações nas linhas de licor verde pelo excesso de Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

**Ponto 3**

- Através da medição de álcali neste ponto, pode-se desenvolver controles para dosagens de licor verde e cal ao extintor. Estas dosagens definirão o grau de eficiência da caustificação. No extintor de cal, acontece a reação do hidróxido de cálcio ( $\text{CaOH}$ ), com o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), formando  $\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ , devendo ter uma eficiência mínima de 80% nesta etapa.

**Ponto 4**

- Nos caustificadores acontece a redução do hidróxido de cálcio ( $\text{CaOH}$ ),. Este quando em excesso prejudica a clarificação do licor branco, provoca entupimento nas telas dos filtros de licor, incrustações nas peneiras internas do digestor, e aumenta a necessidade de injeção de químicos no branqueamento. A eficiência neste ponto deve ser controlada em aproximadamente 84%.

**Ponto 5**

- Com esta medição, pode-se controlar a densidade no tanque de dissolução na caldeira de recuperação, através do licor branco fraco do lavador de lama.

## Ponto 6

- O controle do alcali total da lama que é alimentada ao forno de cal, através da vazão de água ao filtro de lama, reduz a formação de anéis no forno.

Atualmente as medições nestes pontos são feitas em laboratório, demandando um número elevado de amostras como mostra a figura 16.

Figura 16: Número de amostragens pontuais.

<b>Pontos de Amostragem</b>	<b>N. mostras por Dia</b>
Ponto 1-RB1	3
Ponto 1-RB2	3
Ponto 2-C/F1	3
Ponto 2-C/F2	3
Ponto 3-C/F1	12
Ponto 3-C/F2	12
Ponto 4-C/F1	1
Ponto 4-C/F2	1
Ponto 5-C/F1	1
Ponto 5-C/F2	1
Ponto 6	1
<b>Total</b>	<b>41</b>

Fonte: ABTCP, 2003

#### 5.4.3.3. Orientações para controle de problemas específicos

Conforme comentado anteriormente, fornos de cal sofrem interferência de equipamentos auxiliares como lavadores de lama, alimentadores de lama e calcáreo, sistema de injeção de ar, exaustão e lavagem dos gases, sistema de rotação e instrumentação, representando possibilidades adicionais de geração de odores.

Algumas orientações podem contribuir evitando problemas relacionados ao processo de caustificação, reduzindo a geração de resíduos e emissões atmosféricas e aumentando a eficiência do processo. A seguir, apresentam-se essas orientações e respectivos problemas a evitar:

##### 5.4.3.3.1. Controlar o processo evitando o uso de licor verde sujo:

- Entupimento do meio filtrante nos filtros pressurizados, levando à frequentes lavagens ácidas
- Redução na densidade da lama de fundo dos clarificadores de licor branco e lavadores de lama de cal
- Redução dos sólidos na lama dos filtros revestidos de lama de cal
- Redução na qualidade do licor branco
- Redução na disponibilidade da cal

##### 5.4.3.3.2. Estabelecer controle de temperatura, evitando baixas temperaturas da água de lavagem da camada no filtro de dregs:

- Redução da eficiência de lavagem
- Aumento da perda de soda para a célula de aterro sanitário

#### 5.4.3.3.3. Assegurar que o filtro de dregs não possua a lâmina do raspador cega

- Redução da capacidade de filtração
- Redução da eficiência de lavagem
- Aumento da umidade da camada de descarga

#### 5.4.3.3.4 Assegurar que não ocorra alimentação de cal em excesso.

- Saturação do meio filtrante nos filtros pressurizados
- Redução dos sólidos na lama dos filtros pressurizados
- Turvação no transbordo dos clarificadores por sedimentação do licor branco
- Redução da densidade da lama dos clarificadores por sedimentação de licor branco e lavadores de lama de cal
- Problemas no filtro revestido com lama de cal

#### 5.4.3.3.5. Aumentar a eficiência na caustificação

- Aumento na carga morta de químicos para evaporadores e consequentemente redução na sua eficiência
- Aumento do make-up de soda no digestor
- Aumento de licor branco necessário no digestor para atingir a carga de ATT necessária. (Alcali total titulável: medida de concentração de todos os compostos de sódio, seja no licor verde ou no licor branco. Em ambos, estes compostos podem ser:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

#### 5.4.3.3.6. Controlar a temperatura evitando ebulição no slaker

- Riscos com a segurança – os grits serão carregados para fora do classificador e no final causará problemas com sedimentação no agitador do filtro de lama de cal.
- Sobrecarga no respiro do depurador do slaker
- Geração de partículas finas de lama reduzindo a densidade da camada de fundo e taxas de filtração.

#### 5.4.3.3.7. Controlar o processo evitando a baixa quantidade de sólidos na lama do clarificador de licor branco

- Aumento no fluxo de licor verde necessário ao Slaker
- Problemas com lavagem de lama
- Aumento desnecessário de ATT no licor branco fraco
- Aumento de carga morta no circuito do licor

#### 5.4.3.3.8. Controlar o processo evitando o licor branco sujo

- Enchimento dos tanques de estocagem com partículas finas, resultando em perda de licor branco na etapa de clareamento
- Lavagens ácidas mais frequentes das peneiras do disgestor e entupimento das linhas do disgestor
- Aumento do custo de químicos no branqueamento em função do cálcio carregado com as fibras, “blue pulp”.

#### 5.4.3.3.9. Controlar o processo evitando o licor de lavagem sujo

- Entupimento nos chuveiros de dissolução de smelt
- Torque elevado no clarificador de licor verde

#### 5.4.3.3.10. Controlar o processo evitando o baixo conteúdo de sólidos no lavador de lama de cal

- Aumento de soda no filtro de pré-camada de lama de cal
- Se estiver abaixo de 25% de sólidos em peso causará problemas de decantação ou lixamento no tanque de estocagem de lama de cal

#### 5.4.3.3.11. Controlar o processo evitando baixa descarga de sólidos no filtro de pré-camada de lama

- Aumento no consumo de combustível
- Aumento da perda de soda
- Aumento nas emissões de TRS

#### 5.4.3.3.12. Controlar o processo evitando alta quantidade de soda oriunda do filtro de pré-camada para o forno

- Emissão elevada de TRS no forno de cal
- Formação de anéis ou bolas no forno de cal rotativo

#### 5.4.3.3.13. Controlar o processo evitando a baixa temperatura nos chuveiros do filtro de pré-lama

- Fraca lavagem da camada
- Baixa quantidade de sólidos na lama descarregada pelo filtro

5.4.3.3.14. Assegurar que a lâmina do raspador no filtro de pré-camada não esteja cega

- Queda de capacidade
- Entupimento da parte superior do pré-revestimento causará selagem, dando efeito de saturação e diminuindo a quantidade de sólidos na lama

5.4.3.3.15. Assegurar que não ocorra variação na taxa de lama de cal e porcentagem de sólidos no forno

- Aumento no consumo de combustível no forno
- Aumento de emissão de TRS no forno
- Diminuição na qualidade da cal produzida no forno
- Interferência na operação do slaker e de todo o resto da planta de caustificação

5.4.4. Capacitação da mão de obra

A capacitação de mão de obra é fator fundamental para o bom desempenho das organizações. Na fabricação da celulose a presença desta capacitação é destacada nos processos de cozimento, recuperação e caustificação, requerendo o entendimento das diversas variáveis para controle fino de cada processo. No caso das caldeiras de recuperação, por exemplo, o processo envolve o controle das variáveis como pressão, temperatura e tempo, exigindo conhecimento técnico e discernimento para tomada de decisão em situações não repetitivas e com elevado risco de acidentes e prejuízos, que podem aumentar as emissões de compostos odorantes, entre outros efeitos.

Na maioria dos casos os operadores de caldeiras de recuperação dependem muito da abrangência e qualificação de seus treinamentos técnicos, de seu bom

senso, de atitudes pessoais e da instrumentação instalada (intertravamentos), a fim de se obter uma operação segura do equipamento.

Em muitas situações os operadores são forçados a avaliar e decidir rapidamente sobre a operação a executar, mesmo não possuindo todos os dados em mãos para tomada de decisão. A responsabilidade sobre a atitude operacional dos operadores de caldeiras de recuperação é muito grande e é por isso que a indústria deve oferecer a eles as melhores condições de apoio, orientação e treinamento associados às ferramentas adequadas para promover condições de segurança e disponibilidade ao equipamento. Estas condições se tornam ainda mais relevantes em fábricas que queimam gases não condensáveis em caldeiras de recuperação, como é o caso dos fabricantes de papel e celulose.

De forma geral, pode-se dizer que a capacitação de mão de obra envolve, no ponto de vista do autor, os elementos que se seguem:

#### Competências Individuais

O objetivo é proporcionar às pessoas conhecimentos e habilidades que, em conjunto com a experiência, melhorem sua competência. Como elementos gerais aplicáveis a todos os processos de fabricação de celulose, convém assegurar que as competências necessárias estejam disponíveis para a operação eficaz e eficiente de cada processo, incluindo a capacidade de alterar processos, escolher as ferramentas e equipamentos de monitoramento adequados e avaliar competências individuais das pessoas para realizar atividades definidas.

No planejamento das necessidades de educação e treinamento, convém que sejam consideradas as alterações causadas pela natureza dos processos organizacionais, os estágios de desenvolvimento das pessoas e cultura da organização.



### Educação e o treinamento

Deve-se enfatizar a importância de atender requisitos e necessidades pré-estabelecidas, devendo ser considerados especialmente a experiência das pessoas, capacidade para solução de problemas, tomada rápida de decisão, habilidades de comunicação, conhecimento das características do processo, criatividade e inovação.

Para estímulo e desenvolvimento das pessoas é necessário que os planos de treinamento incluam a iniciação e implementação dos processos de melhoria, programas de integração para pessoas recém admitidas e programas periódicos de reciclagem para pessoas já treinadas, definição de objetivos e metas, identificação de apoio interno necessário, avaliação para aumento de competência das pessoas e estratégias de monitoramento da eficácia do treinamento e dos resultados atingidos.

### Infra-estrutura

É necessário definir a infraestrutura para realização dos trabalhos, considerando necessidades e expectativas existentes. A infraestrutura inclui recursos como instalações, espaço de trabalho, ferramentas e equipamentos, serviços de apoio, tecnologia de informação e de comunicação.

Para alcançar a realização eficaz dos processos, é preciso identificar os seguintes elementos: provisão inicial de infraestrutura, desenvolvimento de métodos de manutenção e avaliação da infraestrutura em relação às expectativas dos processos existentes.

### Ambiente de trabalho

O ambiente de trabalho deve exercer influência positiva na motivação, satisfação e desempenho das pessoas contribuindo para melhoria do processo. De modo geral, devem ser considerados: existência de métodos criativos de trabalho,

uso de regras e orientações de segurança, de equipamentos de proteção, ergonomia adequada, localização do espaço de trabalho, instalações de apoio para as pessoas, higiene industrial observando fatores como calor, umidade, luminosidade, ventilação, limpeza, ruído, vibração e poluição.

Finalizando, a base de dados para controle e acompanhamento do desempenho individual no processo de capacitação mão de obra deve ser tratada como um recurso fundamental para a diminuição da emissão de odores.

## 6. DISCUSSÃO

O presente estudo considera que a redução de odores na fabricação de celulose está relacionada à utilização de boas práticas em três processos característicos principais, possuindo cada um deles os seguintes elementos de controle:

### Processo de cozimento:

A redução da sulfidez, em conjunto com o controle otimizado do número Kappa e a utilização de antraquinona como aditivo no processo de cozimento representam os principais fatores a considerar para manutenção das das emissões de TRS em níveis adequados.

A redução da sulfidez em conjunto com a utilização de antraquinona como aditivo no processo de cozimento reduzem a formação de TRS nos condensados, constituindo uma alternativa para redução da carga poluente.

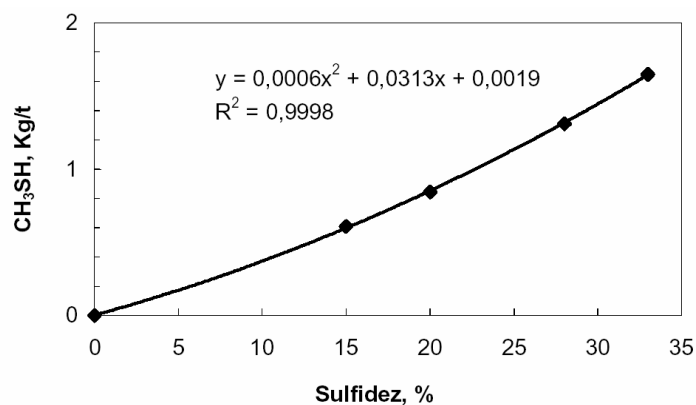
O uso de aditivos capazes de possibilitar a diminuição da sulfidez pode ser uma solução para minimização dos compostos de enxôfre. A antraquinona tem sido usada pela indústria de celulose como aditivo no processo de polpação, obtendo-se vantagens relacionadas com o aumento da taxa de deslignificação e menor consumo de reagentes químicos .

A redução da sulfidez como recurso para decréscimo na concentração de TRS é amparada por BLAIN (1992), mencionando as reduções nas emissões dos compostos reduzidos de enxofre alcançadas mediante a prática de redução de sulfidez. LIMA *et al.* (1993) relatam que uma redução na sulfidez de 16 a 18% para cerca de 8% possibilitou reduzir as emissões totais de TRS (provenientes da caldeira de recuperação, tanque de dissolução e forno de cal) em até 50%, reforçando a importância do controle da sulfidez na redução de emissões odorantes.

CHAI *et al.*(1998) corroboram com a posição deste estudo ao comprovarem que utilizando-se baixos níveis de sulfidez, foi possível reduzir as concentrações de CH<sub>3</sub>SH no licor kraft. A adição de Antraquinona também reduziu significativamente a formação de CH<sub>3</sub>SH e (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SH, para um dado número kappa, devido à aceleração na taxa de deslignificação.

Na figura 17 é apresentada a relação entre sulfidez e formação de metilmercaptana. Observa-se que a redução da sulfidez de 33% para 15%, com adição de AQ, reduziu a formação de CH<sub>3</sub>SH em até 63%.

Figura 17: Redução da sulfidez e adição de AQ na formação metilmercaptana



Fonte: DA SILVA, 2000

### Processo de recuperação:

As informações referentes ao processo de recuperação fundamentam-se principalmente nas práticas recomendadas pelo Comitê de Segurança em Caldeiras de Recuperação do Brasil (CSCRB,1999), que substitui o manual de recomendações do “Black Licor Recovery Boiler Advisory Committee” (BLRBAC,1990).

Considerando a grande quantidade de orientações técnicas e operacionais que envolvem o processo de recuperação e a frequente necessidade de rápidas decisões operacionais sob responsabilidade dos operadores de caldeiras, é de fundamental importância assegurar-lhes completa e detalhada capacitação sobre o processo produtivo, garantindo assim o domínio dos controles operacionais e conhecimento sobre regulação e/ou necessidade de manutenção de equipamentos.

Reciclagens de conhecimentos, discussão de ações e técnicas que proporcionem melhorias no rendimento e a revisão diária da correta utilização dos equipamentos, garantem níveis adequados de emissões, otimizando também o consumo energético e de matérias primas.

O nível de experiência da indústria com queima de gases não condensáveis tem evoluído de poucas instalações queimando apenas GNCD em caldeiras de recuperação em 1986 até um substancial número de caldeiras de recuperação queimando tanto GNCD como GNCC nas fornalhas atuais, como se pode constatar pela publicação da CSCRB (CSCRB,1999).

A considerável experiência com a queima de gases não condensáveis em outras unidades de controle, como as utilizadas em caldeiras auxiliares, tem também contribuído positivamente para as otimizações em tecnologia e operações da indústria relativos aos sistemas de coleta e combustão de GNC (CSCRB,1999).

O uso da oxidação de licor preto é um método provado para redução de emissões de TRS das caldeiras de recuperação de contato direto. Ar e oxigênio tem sido utilizados em diversos tipos de sistemas. Muitos destes não são capazes de recuperar o calor gerado pela reação de oxidação. Inicialmente, a oxidação de licor preto foi desenvolvida pelas fábricas kraft para controle de perdas de enxofre no ciclo de recuperação. Nos últimos anos o processo de oxidação tem sido empregado na tarefa de controle de odor pela redução das emissões de TRS das caldeiras de recuperação de contato direto. MARQUES (2000) evidencia este uso.

Enquanto alguns dos compostos que representam TRS podem ser formados na caldeira, a maioria, principalmente o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), é gerada pelo contato direto dos gases de exaustão da caldeira com o sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) presente no licor preto.

O sistema STHR (Super total heat recovery) foi pioneiro na Ripasa em uma caldeira “Low Odor” objetivando o aumento de capacidade produtiva. Adicionalmente, as taxas de emissões de TRS das caldeiras de recuperação, conforme demonstrado nas figuras 18 e 19, mostraram uma redução de aproximadamente 18% na caldeira A e 32% na caldeira B. Mais uma vez MARQUES, (2000) evidencia o fato.

Figura 18: Comparativo - emissões de TRS - caldeira de recuperação A por período

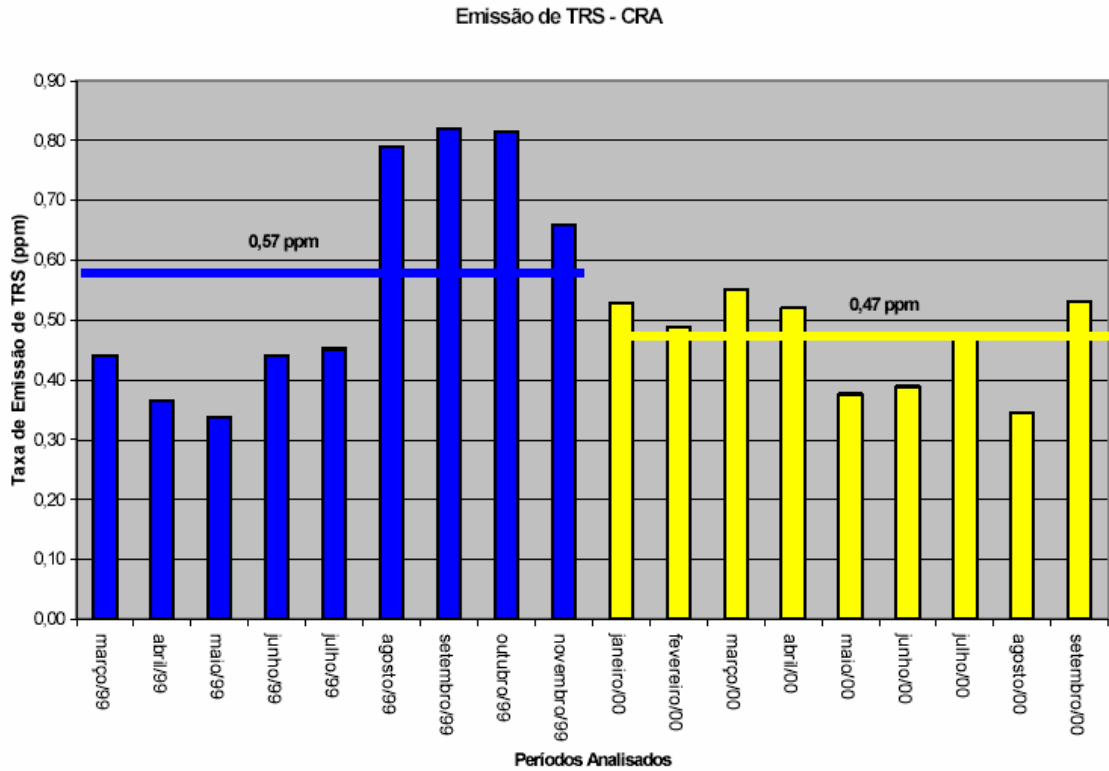
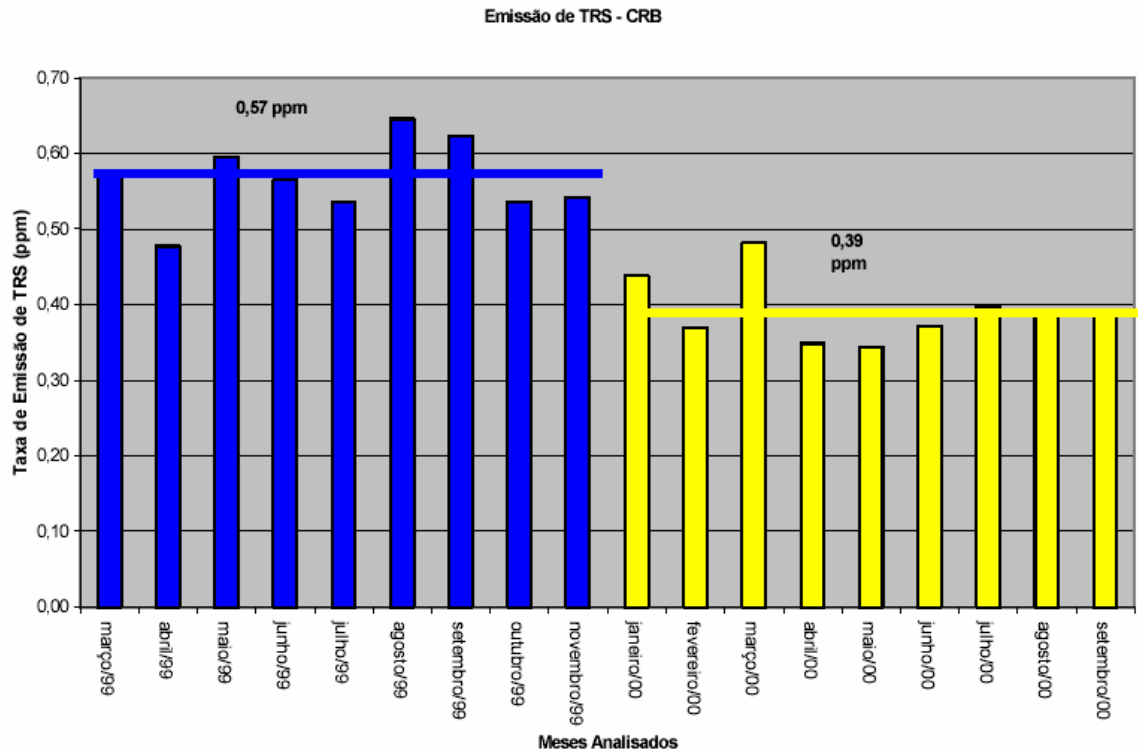


Figura 19: Comparativo - emissões de TRS - caldeira de recuperação B por período



Fonte: AIR PRODUCTS, 2000

O maior volume de combustíveis residuais disponíveis para disposição/descarte são os gases não condensáveis diluídos (GNCD) provenientes de várias origens do processo fabril. O principal benefício para a oxidação térmica dos combustíveis residuais em caldeiras de recuperação é que os compostos sulfurosos presentes nesses gases podem ser retidos no processo ao invés de serem descarregados para a atmosfera.

Enquanto a maior parte do calor referente ao processo de recuperação química é devido à queima do licor negro, os gases combustíveis podem introduzir calor adicional ao processo através de sua incineração e mistura dentro da fornalha. Com respeito a oxidação térmica dos GNC's nas caldeiras de recuperação é que a concentração de queima do licor negro deverá ser suficientemente elevada (preferencialmente acima de 70% de sólidos secos) para fornecer condições químicas à fornalha (incluindo alta temperatura na sua parte inferior) de tal forma a possibilitar o controle a baixos níveis das emissões de SO<sub>2</sub>.



### Processo de caustificação:

Os fornos de cal assim como os demais equipamentos auxiliares utilizados do processo de caustificação possuem características construtivas independentes que podem ser observadas e controladas de forma isolada, permitindo estabelecer controles pontuais para variáveis como temperatura, quantidade de sólidos e produtos químicos, alimentação de cal e filtragem que, direta ou indiretamente influenciem a queima e emissão de gases. Essas variáveis são observadas por exemplo quando da lavagem da lama que acontece com água fresca, água dos condensadores da evaporação ou água de lavagem dos dregs; aqui são retidos os sólidos (grits), formando-se também os gases malcheirosos (TRS).

O  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxôfre) formado é absorvido pela lama de cal e volta ao ciclo de recuperação de álcalis. 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 TRS dentro dos limites desejados. O controle das emissões de TRS do forno de cal pode ser conseguido em grande parte pela operação do mesmo.

Utilizado para otimizar o processo de calcinação, o enriquecimento do ar do forno de cal com oxigênio propicia, dentre outras vantagens, economia de 5% a 12% no consumo de óleo, aumento de 10% a 20% na produção de  $\text{CaO}$  e redução na emissão de compostos de enxôfre. A figura 20 apresenta um esquema de enriquecimento do ar com oxigênio, em forno de cal.



## 7. CONCLUSÃO

1. A emissão de odor na fabricação de celulose é um problema de ordem social junto às populações vizinhas, e o seu controle em níveis aceitáveis justifica a implementação de ações corretivas pela indústria de celulose.

2. Apesar da evolução no controle da emissão de odor, obtida através da modernização de equipamentos, estudo de matérias primas e ajustes operacionais, a fabricação de celulose continua sendo um processo complexo e a redução dos compostos odorantes depende de inúmeras variáveis.

3. Não há desempenho de tecnologia sem adequada operação e manutenção. Todas as atividades de produção desenvolvidas devem primar pela otimização dos recursos disponíveis, buscando atenuar eventuais impactos advindos de alterações em processos, com garantia de manutenção adequada e conseqüente aumento de confiabilidade.

4. Nesse cenário, a utilização de boas práticas operacionais nas diversas etapas de produção de celulose kraft, demonstrou ser um importante aspecto para a redução das emissões de compostos odorantes.

Neste contexto, é possível concluir que:

### 1. Quanto ao Processo de Cozimento:

- A redução da sulfidez na polpação resulta no decréscimo da concentração de TRS nos condensados. Os TRS's interferem nas análises de DQO e DBO, contribuindo para o aumento das mesmas. Portanto, uma diminuição na formação de TRS deve resultar em uma diminuição na quantidade desses gases dissolvidos nos condensados.
- De modo geral o cozimento com número kappa mais alto fornece maior rendimento de polpa. O maior rendimento de polpa após o cozimento significa

presença de menos sólidos secos para a caldeira de recuperação e, conseqüentemente, maior produção de polpa caso a intenção seja operar a caldeira de recuperação a plena carga. Existe aumento de rendimento de cerca de 1,5% associado a elevação do número kappa, após cozimento, de 14 para 18.

- A utilização da antraquinona como aditivo ao cozimento Kraft com baixa sulfidez, reduz as emissões atmosféricas em cerca de 50% operando-se com sulfidez na faixa de 9% ou menos com a manutenção da qualidade da polpa.
- A adoção destas práticas é eficiente para a redução de odores fora da empresa.

## 2. Quanto ao Processo de Recuperação:

- A utilização de mão de obra especializada, acompanhada da utilização de listas de verificação (check lists) para controle das emissões de enxôfre, controle da oxidação térmica dos gases não condensáveis diluídos (GNCD) e controle da oxidação térmica dos gases não condensáveis concentrados (GNCC) / gases de saída da coluna de destilação (GSCD) são práticas que efetivamente auxiliam na redução da percepção de odores fora da empresa.

As listas de verificação devem considerar basicamente elementos como fluxo de vapor e de gases, ventilador de ar de combustão para o queimador de gases, fluxo de ar de combustão normal, velocidade, temperatura e pressão dos gases, intertravamentos de ignição, chaveamento do queimador, ignitor em operação estável e desarme do sistema de combustível

- As boas práticas formalizam os controles oficiais e permanentes de variáveis de processo como tempo, temperatura e substâncias químicas, apresentando como principal benefício a retenção dos compostos sulfurosos no próprio processo, ao

invés de descarregá-los na atmosfera, introduzindo calor adicional ao processo pela sua incineração na fornalha.

### 3. Quanto ao Processo de Caustificação:

- As boas práticas para controle da lavagem de lama e queima de gases não condensáveis concentrados, aumentam a eficiência do processo, permitindo estabelecer controles de temperatura, filtragem, descarga de sólidos e emissões de compostos reduzidos de enxôfre. As práticas adicionais aplicáveis aos equipamentos auxiliares do sistema de caustificação, representam ações complementares para controle de problemas potenciais, sendo também direcionadas para a redução das emissões de compostos odorante.

Considerando o amplo espectro dos problemas envolvendo substâncias odorantes, com particularidades sociais, econômicas e ambientais e considerando também as orientações já mencionadas neste trabalho, recomenda-se em trabalhos futuros estudar detalhadamente, além dos parâmetros dos processos de cozimento, recuperação e caustificação utilizados pela indústria de celulose, novas tecnologias de produção, uso de aditivos e a adoção de equipamentos de controle que permitam ampliar a capacidade de produção sem afetar negativamente o meio ambiente e as populações vizinhas às fábricas.

## REFERÊNCIAS

ALLEN, T., "NCG Handling, Incineration Concerns Drive Need for Safe System Design", Pulp & Paper Magazine, April 2001. Disponível em: <[http://www.paperloop.com/db\\_area/archive/p\\_pmag/2001/00004/envirotech.htm](http://www.paperloop.com/db_area/archive/p_pmag/2001/00004/envirotech.htm)>. Acesso em: 21 Julho 2003.

AIR PRODUCTS DO BRASIL. Enriquecimento com oxigênio em forno de cal. Disponível em <<http://www.airproducts.com.br/pulp/LKE.htm>> acessado em 22/10/2007.

ARACRUZ CELULOSE. **Mercado global de celulose**. Disponível em <<http://www.aracruzcelulose.com.br>>. Acesso em 23/11/2007.

ABTCP. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. Pasta celulósica e papel. São Paulo, 2003. <Disponível em: [www.abtcp.org.br](http://www.abtcp.org.br)>. Acesso em: 08/11/05.

BODIG, J.; JAYNE, B.A. **Mechanics of wood and wood composites**. Malabar: Krieger, 1993. 712 p.

BLAIN, T.J. **Anthraquinone Pulping**: fifteen years after In.1992 pulping conference Proceedings... Tappi Press: Atlanta, 1992 p.1005

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Evolução histórica da produção de celulose**. Disponível em: <[http://www.bracelpa.org.br/Estatisticas/pasta/historico\\_celulose.htm](http://www.bracelpa.org.br/Estatisticas/pasta/historico_celulose.htm)>. Acesso em: 10 dez. 2004.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Relatório estatístico da BRACELPA**. São Paulo, 2005.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Desempenho do setor em 2006 e projeção para 2007**. Disponível em: <[http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/desempenho\\_2006.pdf](http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/desempenho_2006.pdf)>. Acesso em: 22 nov. 2007.

BURGESS, T., **Collecting and Burning Noncondesible Gases**. Curso de Recuperação de Produtos Químicos, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, Jul. 29/Ago. 02, 2002.

CARVALHO, R.M.M.A.; SOARES, T.S.; VALVERDE, S.R. Caracterização do Setor Florestal: uma abordagem comparativa com outros setores da economia. **Ciência Florestal** i.V.15, n.1. Rio Grande do Sul. 105-118, 2005.

CHAI, X.S., DHASMANA, B. and ZHU, J.Y. Determination of volatile organic compounds contents in kraft-mills streams using head space gas chromatography. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.24, n2, p.50-54, 1998

CSCRB – COMITÊ DE SEGURANÇA EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO DO BRASIL. Práticas recomendadas para oxidação térmica de gases não condensáveis em caldeiras de recuperação. Mai., 1999.

D'ALMEIDA, M. L. O. Formação de compostos malcheirosos durante o processo de polpação sulfato. **Revista O Papel**, São Paulo. p. 65 – 68, ago. 1985

DA SILVA F.J.; GOMIDE J.L.; OLIVEIRA A.O.; FANTUZZI H. Adição de antraquinona e redução de sulfidez para redução de emissões atmosféricas. In. CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL 2000. disponível em:

<<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc069.pdf>>

Acesso em: 11 out. 2007

EDDINGER, James A. Source control. Forest products. USEPA. North Carolina, Chapter 27. p. 719 – 744, 1982

EPA.U.S.Environmental Protection Agency. Clean Air Act. Disponível em <[http://www.epa.gov/air/oaq\\_caa.html](http://www.epa.gov/air/oaq_caa.html)> Acessado em 29 jul.2006.

EPA. U.S.Environmental Protection Agency. Federal Register Standards of Performance for New Stationary Sources (NSPS) standards of performance for New Stationary. Disponível em:

<<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2001/October/Day-02/a24599.htm>>. Acesso em 27 nov.2006.

FAGUNDES, V. Revista Minas Faz Ciência. n.27, set./nov.2006. Disponível em: <<http://revista.fapemig.br/expediente.php>>. Acesso em 21 nov.2006

FOELKEL,C. Linhas de fibras de celulose kraft branqueada. **Celulose on Line**. <<http://www.celuloseonline.com.br/Colunista/colunista.asp?IDAssuntoMateria=509&iditem=>>>. Acesso em 15 jun. 2006

FOELKEL, C.; HERRERA E.B.; VESZ J., MORA J.B.;BORSSATTO E.; BUSNARDO M.F.B. **Adição de Antraquinona na polpação alcalina de eucalyptos Saligna** In. CONGRESSO ANUAL DA ABCP,16. São Paulo, 1983. p. 959-970.

FORSSTROM, Annbritt; BASTA, Jiri; BLOM, Christian. Kappa ótimo de cozimento: uma ferramenta versátil para a melhoria do desempenho financeiro de uma planta de celulose de eucaliptos. Artigo Técnico, **O Papel**, jun., 2006.

FUNBIO, Programas de melhores práticas para o ecoturismo. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer/ecoturismo/programas/mpfunbio.html>> Acesso em 27 mai. 2007.

GRAYSON J.I. Synthesis, 10, 753-786; Rhoune-Poulenc S.A.French Patent 1436568, 1966 ; **Chemical Abstracts**, 1967, 66, 1874. Disponível em : <[www.bdtf.ufscar.br/tde\\_busca/processaArquivo.php?codArquivo=496](http://www.bdtf.ufscar.br/tde_busca/processaArquivo.php?codArquivo=496)> Acesso em 23 nov. 2007

HEDENHAG, J. G. & DAN, B., "NCG Incinerators Work But Site Specific Problems Often Need To Be Solved", Pulp & Paper magazine, October, 1999. Disponível em: [http://www.paperloop.com/db\\_area/archive/p\\_pmag/1999/9910/feat3.htm](http://www.paperloop.com/db_area/archive/p_pmag/1999/9910/feat3.htm) Acesso em: 22 Jul. 2003.

HENDRICKSON, AIR POLLUTION ASPECTS OF EMISSION SOURCES by Air Pollution Technical Information Center – 1971 Offensive odor as a public nuisance can be classified according to its composition in the 21385 Hendrickson, ER, JE Roberson, and JB Koogler CONTROL OF; s.d.

HOOTEN, F. W. **A brief history of FDA good manufacturing practices**. Disponível em: <<http://www.devicelink.com/mddi/archive/96/05/015.html>>. Acesso em: 02 abr. 2004.

INMETRO, 2003. Critérios para o credenciamento de laboratórios de ensaios segundo os princípios BPL – Boas Práticas de Laboratório. Norma No. NIT-DICLA-028, aprovada em set. 2003.

Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/kits/nitdicla028r01.doc>> Acesso em 12 mai. 2007.

INTERNATIONAL PAPER, 2004. Revista Cavacos 409 Novembro / Dezembro 2004 Comunicação Interna – International Paper do Brasil Ltda.

IPT. Celulose e papel. São Paulo: IPT,1998. v.2: tecnologia de fabricação de pasta celulósica.

JAAKO POYRY ENGENHARIA. Apostila do curso de efluentes líquidos nas indústrias de celulose e papel. Curitiba: SUREHMA,1992

JERONIMO L.H. **Adição de antraquinona na polpação alcalina e sua influência na branqueabilidade de celulose de Eucalyptus saligna smith**. 2000. Disponível em

<<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc067.pdf>> acesso em 21 nov. 2006.

KAWASAKI KASEI CHEMICALS LTD. Research and Development Dept. Functional products information. Disponível em <[http://www.kk-chem.co.jp/e\\_index.html](http://www.kk-chem.co.jp/e_index.html)> Acesso em 24 mar. 2007.

LIMA, A.F., *et al.* Antraquinona para redução das emissões de TRS: A experiência da RIOCELL. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 26. **Anais...**São Paulo: ABTCP, nov. 1993. p. 777.

LOPES JUNIOR, J.E.F.; PINTO, C.L.O; VILELE, M.A P. Proposta de um Manual de Boas Práticas de Fabricação (BPF) aplicado à elaboração de queijo minas frescal. In. CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIO, 16, 1999. **Anais**. Paraná. p. 04-05.

LOPES, P. H. C; TAMMINEM, A. Incineração de GNC na Caldeira de Recuperação. In. CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 31. São Paulo. Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP), 1988. 19/23 out, 1998.



MARQUES, G.; *et al* Oxidação de licor preto forte. In. SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO E UTILIDADE, 9. São Paulo. ABTCP – Mai. 2000.

MORAES, R.: PAPEL E CELULOSE - **Fibra curta em alta garante crescimento Química e Derivados**.2006.

Disponível em <<http://www.quimica.com.br/revista/qd445/perspectiva3.html>>. Acesso em 21 nov. 2007

SANJUAN, D. R. Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, 1997. 293 p.

SHREVE, R. N. ;BRINK JR. ;JOSEPH.A., **Indústrias de Processos Químicos**, 4ªed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1997.

SMOOK, G. A. **Manual para técnicos de pulpa y papel**. Vancouver: A. Wilde, 1990. 397 p.

SPENDOLINI, M. J. (1992). Benchmarking, São Paulo: Makron Books. Disponível em <[http://www.rits.org.br/gestao\\_teste/ge\\_testes/ge\\_tmes\\_marco2002.cfm](http://www.rits.org.br/gestao_teste/ge_testes/ge_tmes_marco2002.cfm)> Acesso em 21 nov. 2007

SPRINGER, A. S. **Industrial environmental control pulp and paper industry**. USA: TAPPI Press, 1981.

TAPPI.-TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. Test methods: 1994 -1995. Atlanta: TAPPI Press.1994.

TAVOLARO, P. ET AL. Evaluación del conocimiento en prácticas de higiene: un análisis cualitativo. Interface - **Comunic., Saúde, Educ.**, v.10, n.19, p.243-54, jan/jun 2006.

VILLARROEL, R., “Tratamento de Gases Não Condensáveis”, Curso de Recuperação de Produtos Químicos, Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, Jul. 29/Ago. 02, 2002.

VOTORANTIN–Práticas de Sucesso. Disponível em <http://www.institutovotorantin.org.br/RSC/Praticasdesucesso/Paginas/Identidadevotorantin.aspx>> acesso em 29/11/2006

WALKER, J. C. F. **Primary wood processing**: principles and practice. London: Chapman & Hall, 1993. 595 p.