



artigo técnico

ABTCP  
Reg 2710

# formação de compostos malcheirosos durante o processo de polpação sulfato

Maria Luitza Otero D'Almeida  
Centro Técnico em Celulose e Papel — IPT

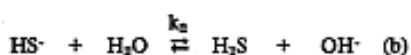
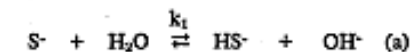
## APRESENTAÇÃO

Neste trabalho serão abordados os fatores que influenciam na formação de compostos malcheirosos durante a polpação sulfato, incluindo matéria-prima, condições de polpação, sulfidez do licor, tempo e temperatura de cozimento.

Este trabalho foi apresentado no seminário "Eliminação de odores em fábricas de papel e celulose" realizado pela ABCP em 21 de março de 1985.

### 1. FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS MALCHEIROSOS

Para o cozimento da matéria-prima lignocelulósica no processo sulfato é empregada uma solução de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. Nesta solução os íons sulfetos encontram-se num equilíbrio hidrolítico correspondente às reações a e b (1).



Estudos evidenciaram que na polpação sulfato o equilíbrio da reação b encontra-se deslocado fortemente para a esquerda. Por outro lado, devido ao valor da constante  $k_1$  ser grande, é elevada a concentração de íons hidrossulfeto ( $HS^-$ ) na solução (1).

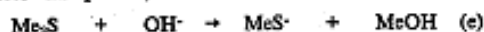
No processo de polpação sulfato, os íons hidrossulfetos e os íons

sulfetos atacam os grupos metoxilas da lignina (reações  $c_1$  e  $c_2$ ), acredita-se através de um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N^2$ ) no átomo de carbono do grupo metila (1,2). Em uma reação bimolecular conseguinte (reação d) o íon metilmercapteto ( $MeS^-$ ) ataca outro grupo metoxila da lignina produzindo dimetilsulfeto (1,2).

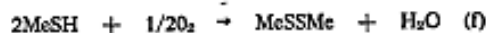


As reações c e d preponderam no processo de polpação sulfato. Há reações secundárias como (1):

- O desproporcionamento do dimetilsulfeto na presença dos



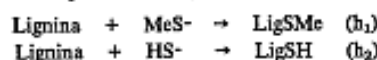
- A oxidação do metilmercaptana a dimetildissulfeto na presença de oxigênio e em meio alcali-



- O desproporcionamento do metilmercaptana (reação g). Esta



- A condensação de íons hidrossulfetos e metilmercaptetos com a lignina (reação h). Vários estudos provaram que ao redor



Dos compostos de enxofre formados, são responsáveis pelo odor: o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), o metilmercaptana ( $\text{MeSH}$ ), o di-

íons hidroxila (reação e), formando metilmercapteto e metanol. A velocidade desta reação é normalmente negligenciável.

no (reação f). Eliminando-se o oxigênio do sistema, esta reação deixa de ocorrer.

reação tem uma velocidade baixa, mas ainda significativa.

de 2% do enxofre da solução de cozimento é fixado pela lignina após o cozimento.

metilsulfeto ( $\text{Me}_2\text{S}$ ) e o dimetildissulfeto ( $\text{MeSSMe}$ ). A Tabela I enfeixa algumas características destes compostos.

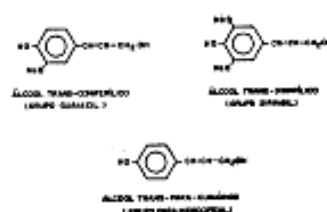


Figura 1 — Precusores primários da lignina (3)

Nas madeiras de coníferas há uma predominância de unidades guaiacil, enquanto que nas madeiras de folhosas, há uma predominância de unidades siringil (3). Deste modo, em uma folhosa haverá relativamente mais grupos metoxilas do que em uma conífera; logo, no processo de polpação sulfato, forma-se maior quantidade de compostos odoríferos com a primeira do que com a segunda, o que ilustra o gráfico 1 (4).

Examinando o Gráfico 1, nota-

Tabela I — Características dos compostos malcheirosos formados durante a polpação sulfato (2)

Composto	Ponto de ebulição	Calor de combustão	Faixa de concentração explosiva no ar, em %	Limite de odor no ar ambiente	Constante de dissociação
$\text{H}_2\text{S}$	- 61,8°C	124kcal/mol	4,3 - 45,5	0,4 - 5 ppb	$K_1 = 2,1 \times 10^{-7}$ $K_2 < 10^{-14}$
$\text{MeSH}$	+ 5,8°C	299kcal/mol	2,2 - 9,2	2 - 3 ppb	$K = 4,3 \times 10^{-11}$
$\text{Me}_2\text{S}$	+ 38 °C	457kcal/mol	3,9 - 21,8	~ 1,0 ppb	não dissocia
$\text{MeSSMe}$	+ 118 °C	530kcal/mol	-	-	não dissocia

## 2. FATORES QUE INFLUENCIAM NA FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS MALCHEIROSOS

Durante a polpação sulfato as condições materiais e operacionais do processo de polpação são fatores que influenciam na formação dos compostos malcheirosos.

### 2.1. Matéria-Prima

A formação de compostos mal-

cheirosos é proporcional à quantidade de grupos metoxilas (ver reações c e d).

Por sua vez, a lignina, presente nas matérias-primas lignocelulósicas, é um polímero natural, proveniente de uma polimerização de hidrogenativa dos precursores mostrados na figura 1 (3). Estes precursores, cujos esqueletos permanecem reconhecíveis na molécula terminal da lignina, possuem grupos e radicais ativos em quantidade relativa diferentes.

se que, no caso das folhosas, a velocidade inicial de formação de compostos malcheirosos é elevada para em seguida aproximar-se de um valor constante, que é ainda quase 10% superior à velocidade com que se formam os compostos malcheirosos para as coníferas (6). Desta forma um cozimento de 4 horas de folhosas produzirá ao redor de quase 30% mais compostos malcheirosos do que um cozimento de 4 horas de coníferas, considerando os dois cozimentos efetuados nas mesmas condições.

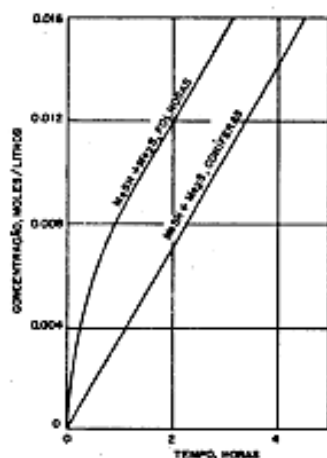


Gráfico 1 — Formação do metilmercaptana (MeSH) e dimetilsulfeto (Me<sub>2</sub>S) em um cozimento sulfato a 30,5% de sulfidez e a 180°C (4).

## 2.2. Condições da polpação

### 2.2.1. Sulfidez do licor de cozimento

Chama-se sulfidez do licor de cozimento o quociente da quantidade de sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) pela soma das quantidades de sul-

feto de sódio e de hidróxido de sódio (Na<sub>2</sub>S + NaOH), todas expressas em Na<sub>2</sub>O (5).

Deste modo, um aumento da sulfidez significa num aumento da quantidade de íons sulfetos e hidrossulfetos no licor de cozimento e, conseqüentemente, num aumento da formação de compostos odoríferos (ver reações a a g). Este fato pode ser constatado nos dados da Tabela II (4).

Estudos evidenciam que uma sulfidez de 20% é satisfatória para muitas pastas para papel (4).

### 2.2.2. Tempo de cozimento

A formação de compostos malcheirosos aumenta com o tempo de cozimento (vide Tabela II).

### 2.2.3. Temperatura de cozimento

As energias de ativação para a formação dos compostos MeSH e Me<sub>2</sub>S são menores do que a energia de ativação para a reação de deslignificação, o que significa que estes compostos serão formados a temperaturas inferiores a temperatura de cozimento, que prevalece por mais tempo (4). Ainda, verifica-se com o aumento da temperatura uma formação mais intensa de compostos malcheirosos, fato mais pronunciado no caso de cozimento

de folhosas, ilustrado pelos gráficos 2 e 3 (4,6).

A cinética de desmetilação no cozimento de coníferas sugere que enquanto se consegue uma redução considerável na formação do dimetilsulfeto (Me<sub>2</sub>S) com o aumento da temperatura de cozimento, o mesmo não é verificado na forma-

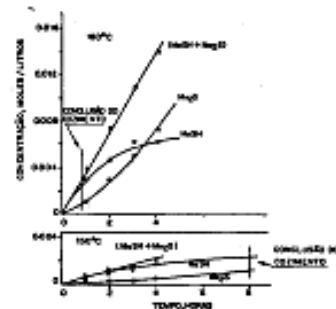


Gráfico 2 — Velocidade de formação de Me<sub>2</sub>S e MeSH durante a polpação de coníferas a 150°C e 180°C e a uma sulfidez de 30,5% (6).

ção do metilmercaptana (MeSH). O gráfico 2 salienta este fato (6). O exame do gráfico permite ainda concluir que se o cozimento for levado a um mesmo grau de deslignificação, a quantidade de metilmercaptana formada é praticamente a mesma, independente da temperatura.

Tabela II — Formação do metilmercaptana e metilssulfeto em cozimentos experimentais (4)

Condições da polpação e tipos de madeira	2 hr		3 hr		4 hr	
	MeSH	Me <sub>2</sub> S	MeSH	Me <sub>2</sub> S	MeSH	Me <sub>2</sub> S
Sulfidez: 15%						
Temperatura: 170°C						
Coníferas	1,06	0,71	1,55	1,29	1,86	2,18
Folhosas	2,70	2,00	3,11	2,97	3,24	4,08
Sulfidez: 15%						
Temperatura: 180°C						
Coníferas	2,04	2,08	2,57	3,37	2,84	4,93
Folhosas	3,22	3,77	3,32	5,55	3,33	7,11
Sulfidez: 30%						
Temperatura: 170°C						
Coníferas	2,75	1,29	3,55	2,22	4,17	3,06
Folhosas	5,15	2,80	5,78	4,10	5,74	5,20
Sulfidez: 30%						
Temperatura: 180°C						
Coníferas	4,17	3,46	5,12	5,55	5,65	6,70
Folhosas	5,78	5,55	6,32	8,70	6,45	11,10

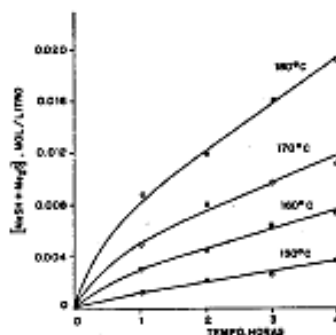


Gráfico 3 — Velocidade de formação de Me<sub>2</sub>S e MeSH durante a polpação de folhosas a várias temperaturas e a uma sulfidez de 30,5% (6).

A cinética de desmetilação no cozimento das folhosas é mais complicada e a formação de compostos malcheirosos à temperaturas mais altas é mais pronunciada do que no caso das coníferas, o que mostra o gráfico 3 (6).

#### 2.2.4. pH

Quanto maior o pH menor a formação de metilmercaptana (MeSH). Por outro lado um pH mais alto favorece a ionização deste composto (ver reação c<sub>3</sub>) e, conseqüentemente, sua conversão para dimetilsulfeto (Me<sub>2</sub>S). O gráfico 4 ilustra este comportamento (4).

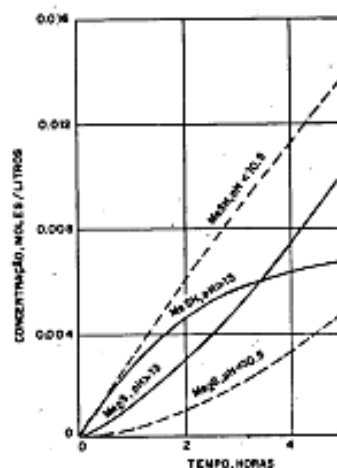


Gráfico 4 — Formação do Metilmercaptana e dimetilsulfeto com o pH (4).

Ainda, quanto maior o pH, menor é a quantidade de metilmercaptana liberada da solução, uma vez

que a tensão de vapor deste depende da concentração do composto não ionizado (6).

#### 2.2.5. Cozimento contínuo versus descontínuo

Digestores contínuos apresentam certas vantagens em relação aos digestores descontínuos. A

temperatura em um digestor contínuo pode ser elevada rapidamente à temperatura de cozimento e baixada rapidamente no final do cozimento. Em digestores descontínuos estas operações são lentas e o processo de cozimento não é uniforme, resultando provavelmente na formação adicional de compostos malcheirosos (1).

Tabela III — Ocorrência e concentrações dos compostos malcheirosos em digestor descontínuo e contínuo (7)

Área de Emissão	Concentração, em ppm, no volume			
	H <sub>2</sub> S	MeSH	Me <sub>2</sub> S	Me <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Digestor descontínuo				
gases de descarga	0-1000	0-10000	100-45000	10-10000
gases de degasagem	0-2000	10-5000	100-60000	100-60000
Digestor contínuo	10-300	500-10000	1500-7500	500-3000

#### 3. Referências

1. MCKEAN JR., W. T.; HRUTFIORD, B. F.; SARKANEN, K. V. Kinetic analysis of odor formation in the kraft pulping process. *Tappi*, 48 (12): 699-704, 1965.
2. DOUGLASS, I. B. & PRICE, L. A study of methyl mercaptan and dimethyl sulfite formation in kraft pulping. *Tappi*, 49 (8): 335 — 42, 1966.
3. D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais. In: coord. *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo, SENAI/IPT, 1981. v. 1, cap. 3, p. 76.
4. SARKANEN, K. V. et alii. Kraft odor. *Tappi*, 53 (5): 766-83, 1970.
5. PINHO, M. R. R. & CAHEN, R. Polpação química. In: D'ALMEIDA, M. L. O., coord. *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo, SENAI/IPT, 1981. v. 1, cap. 6, p. 165.
6. MCKEAN JR., W. T. et alii. Effect of Kraft pulping conditions on the formation of methyl mercaptan and dimethyl sulfide. *Tappi*, 50 (8): 400-5, 1967.
7. DANILAS, R. M. Aplicação de cromatografia para determinação de TRS e SO<sub>2</sub> em emissões gasosas. *O Papel*, 45: 101-5, dez. 1984.