

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

EDUARDO LOPES DE BARROS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA LIXIVIAÇÃO DAS
CINZAS DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO EM INDÚSTRIA DE PAPEL E
CELULOSE**

São Mateus – ES

2018

EDUARDO LOPES DE BARROS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA LIXIVIAÇÃO DAS
CINZAS DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO EM INDÚSTRIA DE PAPEL E
CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energia do Centro Universitário do Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Engenharia Tecnologia e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Bacelos

Coorientador: Prof. Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi

São Mateus – ES

2018

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

B277a Barros, Eduardo Lopes de, 1985-
Avaliação do efeito de variáveis de processo na lixiviação das cinzas de caldeira de recuperação em indústria de papel e celulose / Eduardo Lopes de Barros. – 2018.
82 f.

Orientador: Marcelo Silveira Bacelos.
Coorientador: Yuri Nascimento Nariyoshi.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Indústria de celulose - Reaproveitamento. 2. Lixiviação. I. Bacelos, Marcelo Silveira. II. Nariyoshi, Yuri Nascimento. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

EDUARDO LOPES DE BARROS

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA
LIXIVIAÇÃO DAS CINZAS DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO EM
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 22 de março de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA



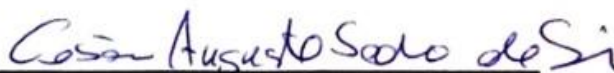
Prof. Dr. Marcelo Silveira Bachelos
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador



Prof. Dr. Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo



Dr. César Augusto Sodré da Silva
Petróleo Brasileiro S.A.

Dedico este trabalho à minha esposa Raissa que em todo tempo me incentivou e me apoiou nos momentos mais críticos. Você tem sido bênção na minha vida e espero ser o mesmo para você meu amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo, por ter me alcançado com teu infinito amor, bondade, graça e misericórdia.

À minha amada e sensível esposa Raissa, que em meio a tantas dificuldades que enfrentei tantos dias ausentes e muitos momentos com vontade de desistir; se mostrou firme para que eu não desanimasse e continuasse nos estudos.

À minha mãe e irmãos que sempre torceram e a todo tempo torcem pelo meu crescimento pessoal.

Aos colegas da indústria de papel e celulose, por toda contribuição e gentileza, demonstrada durante todo período na fábrica para realização das análises.

Sou grato também aos meus colegas de trabalho pelas muitas trocas de horários que permitiram minha presença em sala de aula.

Aos meus colegas de São Mateus, Jonathan Ribeiro Martins e Marcos Luís Silva Ferreira (e família) pela hospitalidade, cordialidade e bondade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação, especialmente à professora Dra. Taisa Shimosakai de Lira pelos conselhos e sugestões que ajudaram tanto no início do curso, como também no final pelas correções e sugestões no alcance dos resultados.

E principalmente ao professor orientador Dr. Marcelo Silveira Bacelos que contribuiu de forma significativa para a escrita da dissertação (e artigo) além da imensa paciência, carinho e boa vontade nas reuniões; e ao coorientador Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi por suas contribuições intelectuais valiosíssimas para a qualidade deste trabalho; amigos que com certeza se estenderão por toda vida.

RESUMO

Os elementos não processáveis (NPE's) na indústria de papel e celulose, particularmente o cloro (Cl^-) e o potássio (K^+), eventualmente se acumulam no ciclo do licor na etapa de recuperação química. Esse acúmulo geralmente leva a incrustação e corrosão dentro da caldeira de recuperação. Para superar tais problemas, um sistema de lixiviação de cinzas é tipicamente empregado para remover Cl^-/K^+ e recuperar $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ das cinzas. Neste contexto, esta pesquisa propõe avaliar os efeitos da temperatura, da concentração da lama e do pH sobre a eficiência de separação em um sistema de lixiviação em escala laboratorial utilizando cinzas de caldeira de recuperação de uma fábrica de celulose e papel. Conforme reportado pela literatura, o resultado revela que a concentração tem o efeito mais significativo sobre as variáveis de resposta, enquanto que o pH - não mencionado na literatura - também tem um efeito significativo. As condições operacionais ótimas (84% de eficiência de recuperação de sulfato e 97% de eficiência de remoção de cloreto) podem ser alcançadas a 60°C , 50% de concentração na lama e pH 9,0.

Palavras chave: Lixiviação das cinzas. Papel e celulose. Remoção de cloreto. Recuperação de sulfato. Planejamento de experimentos.

ABSTRACT

The non-process-elements (NPE's) in the pulp and paper industry, in particular chloride (Cl^-) and potassium (K^+), eventually accumulate in the chemical recovering cycle.

This accumulation often leads to fouling and corrosion inside the recovery boiler. To overcome such problems, an ash leaching system is typically employed in order to remove Cl^-/K^+ and recover $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ from the recovery boiler ashes. In this context, this research proposes to evaluate the effects of temperature, slurry concentration and pH on the separation efficiency of a laboratorial ash leaching system fed with recovery boiler ashes from a pulp and paper mill. As expected from the literature, the result reveals that concentration has the most significant effect on the response variables, whereas pH – not mentioned in the literature – also has a significant effect. The optimum operating conditions (84% sulfate recovery efficiency and 97 % chloride removal efficiency) can be achieved at 60°C, 50% slurry concentration and pH 9.0.

Key words: Ash leaching. Pulp and paper. Chloride removal. Sulfate recovery. Design of experiments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção de celulose em países e anos selecionados	17
Figura 2 -	Representação esquemática simplificada do processo Kraft	19
Figura 3 -	Consumo final de energia por fonte nos anos 2015 (a) e 2016 (b)	22
Figura 4 -	Partículas de poeira e fluxo interno de poeira reciclada	23
Figura 5 -	Representação esquemática simplificada do processo recuperação ..	25
Figura 6 -	Efeito do teor de cloretos na zona de fusão das cinzas	27
Figura 7 -	Diagrama geral das entradas, rotas e saídas de NPE´s	27
Figura 8 -	Principais fontes de entrada Cl ⁻ e K ⁺ na indústria de celulose.....	29
Figura 9 -	Fatores de enriquecimento de cloreto e potássio na recuperação.....	29
Figura 10 -	Custos associados para manutenção de cada processo de remoção .	34
Figura 11 -	Processo de lixiviação das cinzas da Kvaerner	35
Figura 12 -	Composição química inicial e final no processo de Lixiviação	35
Figura 13 -	Componentes nas cinzas de precipitadores de 6 indústrias norte americanas.....	38
Figura 14 -	Processo de Remoção de Cloreto HPD	39
Figura 15 -	Processo de Cristalização Integrada – HPD Veolia	40
Figura 16 -	Representação esquemática da metodologia geral	41
Figura 17 -	Amostra da cinza	42
Figura 18 -	Solubilidade dos sais na água.....	43
Figura 19 -	Equipamentos utilizados na lixiviação	48
Figura 20 -	Obtenção do GSR – grau de separação do rejeito	48
Figura 21 -	Estufa com as amostras	49
Figura 22 -	Amostras filtradas e diluídas em 1 litro de água desmineralizada.....	50
Figura 23 -	Equipamentos utilizados para análise dos componentes	50
Figura 24 -	Gráficos de superfície para as variáveis: GSR (a,b) e GRP (c,d).....	53
Figura 25 -	Probabilidade normal x Resíduos: a) GSR, b) GRP.....	54
Figura 26 -	Valores preditos x Resíduos: a) GSR, b) GRP.	54
Figura 27 -	Gráfico de superfície para as variáveis Cl ⁻ REM (a) e K ⁺ REM (b,c)	57
Figura 28 -	Gráfico de superfície para as eficiências de recuperação: Na ⁺ (a,b) e (SO ₄) ⁻² (c,d)	59
Figura 29 -	Comparação entre GSR, Cl ⁻ /K ⁺ REM.....	61
Figura 30 -	Comparação entre GRP, Na ⁺ / (SO ₄) ⁻² REC	61

Figura 31 - Gráfico de superfície para o teor de $(\text{CO}_3)^{2-}$ no produto	62
Figura 32 - Eficiência de recuperação do Na_2SO_4	63
Figura 33 - Teor de carbonato e sulfato de sódio pela variação do pH	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Oferta e demanda de energia: Lixívia (licor preto)	21
Tabela 2 -	Diferentes processos para remoção de NPE's na forma de Cl^-/K^+	33
Tabela 3 -	Trabalhos de lixiviação, variáveis analisadas e principais resultados.	37
Tabela 4 -	Limites dos fatores	44
Tabela 5 -	Matriz de Planejamento.....	46
Tabela 6 -	Estimativa dos efeitos para o GSR e GRP	52
Tabela 7 -	Modelos matemáticos utilizando variáveis codificadas: GSR e GRP .	55
Tabela 8 -	Estimativa dos efeitos para Cl^- REM e K^+ REM	55
Tabela 9 -	Modelo matemático usando variáveis codificadas para Cl^- REM e K^+ REM	57
Tabela 10 -	Estimativa dos efeitos para Na^+ REC e $(SO_4)^{-2}$ REC	58
Tabela 11 -	Modelo matemático usando variáveis codificadas para Na^+ REC e $(SO_4)^{-2}$ REC.....	60
Tabela 12 -	Estimativa dos efeitos para $(CO_3)^{-2}$	62
Tabela 13 -	Fatores e condições ótimas das variáveis respostas.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

CaCO_3	Carbonato de cálcio	[-]
CaO	Óxido de cálcio	[-]
Ca(OH)_2	Cal hidratada	[-]
Cl^-	Cloreto	[-]
ClO_2	Dióxido e cloro	[-]
CO_2	Dióxido de carbono	[-]
$(\text{CO}_3)^{-2}$	Carbonato	[-]
H_2O	Água	[-]
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio	[-]
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico	[-]
K^+	Potássio	[-]
KCl	Cloreto de potássio	[-]
K_2CO_3	Carbonato de potássio	[-]
K_2SO_4	Sulfato de potássio	[-]
Na^+	Sódio	[-]
NaCl	Cloreto de sódio	[-]
Na_2CO_3	Carbonato de sódio	[-]
Na_2S	Sulfeto de sódio	[-]
Na_2SO_4	Sulfato de sódio	[-]
NaOH	Hidróxido de sódio	[-]
O_2	Oxigênio	[-]
$(\text{SO}_4)^{-2}$	Sulfato	[-]

Variáveis

C	Concentração das cinzas na lama	[%]
Cl ⁻ REM	Eficiência de remoção e cloreto	[%]
Na ⁺ REC	Eficiência de recuperação de sódio	[%]
GRP	Grau de recuperação do produto	[%]
GSR	Grau de separação do rejeito	[%]
pH	Potencial hidrogeniônico	[-]
T	Temperatura	[°C]
K ⁺ REM	Eficiência de remoção de potássio	[%]
(SO ₄) ⁻² REC	Eficiência de recuperação de sulfato	[%]

Abreviaturas

Cinzas	Cinzas do precipitador eletrostático
Clq	Corrente líquida purgada
Pó	cinzas do precipitador eletrostático
Sd	Sólidos dissolvidos
Ss	sólidos suspensos
St	sólidos totais
Statistica	Programa computacional para análise estatística dos dados

Siglas

CRP	Processo de remoção de cloreto
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
PE	Precipitador eletrostático
LBF	Licor branco fraco
LPF	Licor preto fraco

NPE's Elementos não processáveis

Termos

Grits Impurezas presentes na cal

Lama Sólidos suspensos junto com sólidos diluídos

Recirculado Rejeito recuperado ao processo

Rejeito Solução rica em cloreto e potássio

Smelt Fundido resultante do processo de queima do licor preto na caldeira de recuperação

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	PROCESSO KRAFT DE PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA	17
2.2	PROCESSO DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA	20
2.2.1	LICOR PRETO.....	20
2.2.2	PRODUÇÃO E CONSUMO DO LICOR PRETO NO BRASIL.....	20
2.2.3	CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO	23
2.2.4	CAUSTIFICAÇÃO E FORNO DE CAL	24
2.3	NPE'S NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO	25
2.4	PROCESSOS DE REMOÇÃO DO CL ⁻ DAS CINZAS	30
2.4.1	PURGA	30
2.4.2	TROCA IÔNICA	31
2.4.3	LIXIVIAÇÃO	31
2.4.4	CRISTALIZAÇÃO/EVAPORAÇÃO.....	31
2.4.5	CRISTALIZAÇÃO CONGELADA	32
2.5	LIXIVIAÇÃO DAS CINZAS.....	34
2.6	EVAPORAÇÃO / CRISTALIZAÇÃO.....	39
3.	METODOLOGIA.....	41
3.1	COLETA DAS CINZAS INDUSTRIAIS	42
3.2	FATORES INVESTIGADOS.....	43
3.2.1	CONCENTRAÇÃO	43
3.2.2	TEMPERATURA.....	43
3.2.3	PH	44
3.3	VARIÁVEIS RESPOSTAS.....	44
3.4	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	45

3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL NA LIXIVIAÇÃO DAS CINZAS	47
3.6	ANÁLISE DOS COMPONENTES NA CINZA, REJEITO E PRODUTO	49
3.7	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO.....	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	EFEITO DOS FATORES SOBRE AS VARIÁVEIS RESPOSTAS: GSR E GRP	52
4.2	EFEITO DOS FATORES SOBRE AS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO	55
4.3	EFEITOS DOS FATORES SOBRE AS EFICIÊNCIAS DE RECUPERAÇÃO .	58
4.4	COMPARAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA	60
4.5	EFEITO DO PH SOBRE O TEOR DE $(CO_3)^{-2}$ EM SOLUÇÃO E SOBRE A EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE NA_2SO_4	62
4.6	CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO.....	64
5.	CONCLUSÃO.....	65
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICE A	72
	APÊNDICE B	73
	APÊNDICE C	75
	APÊNDICE D	82

1. INTRODUÇÃO

A redução de custos e impactos ambientais ainda tem sido um grande desafio a ser superado na indústria. Muitos pesquisadores têm investigado o tratamento e a reutilização de resíduos industriais como insumos químicos ou produtos para fins comerciais (MAEDA *et al*, 2010; STEEN, 2016). A produção de papel e celulose pelo processo Kraft incorpora a fase de recuperação química (TRAN e VAKKILAINNEN, 2008), e a implantação de unidades de recuperação química representa um passo à frente nesse sentido. Os resíduos sólidos inorgânicos, por exemplo, resíduos da caustificação do licor e cinzas das caldeiras de recuperação se destacam devido ao seu grande volume produzido (KINNARINEN *et al*, 2016), e existem várias possibilidades para serem recuperados e reutilizados, aliados aos recentes avanços tecnológicos.

As cinzas coletadas em precipitadores eletrostáticos das caldeiras de recuperação são constituídas principalmente de compostos inorgânicos, especialmente carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Os elementos não processados (NPE's), incluindo cloreto (Cl^-) e potássio (K^+), se acumulam no ciclo de recuperação e esse acúmulo geralmente leva a incrustação e corrosão (SATURNINO *et al.*, 2002; DOLDÁN *et al.*, 2011; EMUNDS *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2003; JORDAN e BRYANT, 1996). Conseqüentemente, pode comprometer as condições operacionais dos equipamentos (JARETUN e ALY, 2000; EMUNDS *et al.*, 2006; TRAN e VAKKILAINNEN, 2008). Para superar esses problemas, a lixiviação das cinzas (GONÇALVES *et al.*, 2008) ou a cristalização (TRAN e EARL, 2004) são técnicas tipicamente escolhidas para atingir a especificação dos NPE's.

Considerando a solubilidade de compostos inorgânicos na cinza e as condições operacionais para a lixiviação, os parâmetros tais como: concentração da cinza na lama e temperatura da lama são fatores cruciais para se levar em consideração. Estes podem afetar diretamente os graus de separação do rejeito (sobrenadante líquido rico em cloreto e potássio dissolvido) e recuperação do produto (restante sólido rico em sulfato não dissolvido) (SATURNINO *et al.*, 2001; SATURNINO *et al.*, 2006; LARSSON, 2012).

Como observado, a suspensão da lixiviação das cinzas é constituída principalmente de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 e tem um pH alcalino na faixa de 10 a 12. Para recuperação sólida (como Na_2CO_3 e Na_2SO_4), o valor do pH se torna um parâmetro importante, pois pode afetar o tempo de sedimentação e a solubilidade de Na_2CO_3 na pasta (SHI e ROUSSEAU, 2001). É importante salientar que o pH ainda não foi totalmente explorado neste contexto – poucos trabalhos foram encontrados na literatura (KINNARINEN *et al.*, 2017).

A fim de investigar a condição ideal para o processo de lixiviação de cinzas, um planejamento de experimentos é aconselhado. Essa investigação não só permite obter modelos empíricos estatísticos, mas também avaliar a eficiência do processo. Portanto, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da temperatura, da concentração de lama e do pH sobre a eficiência de separação de um sistema de lixiviação em escala laboratorial utilizando as cinzas de caldeira de recuperação de uma fábrica de celulose e papel. Esta pesquisa está dividida em duas etapas. A primeira visa investigar o efeito da concentração da lama, pH e temperatura no grau de separação do rejeito (GSR) e no grau de recuperação do produto (GRP). A segunda está focada na determinação de um modelo estatístico para representar as eficiências de remoção do cloreto e recuperação de sulfato na lixiviação das cinzas. As implicações dessas descobertas sobre o funcionamento de uma caldeira de recuperação também foram analisadas e discutidas.

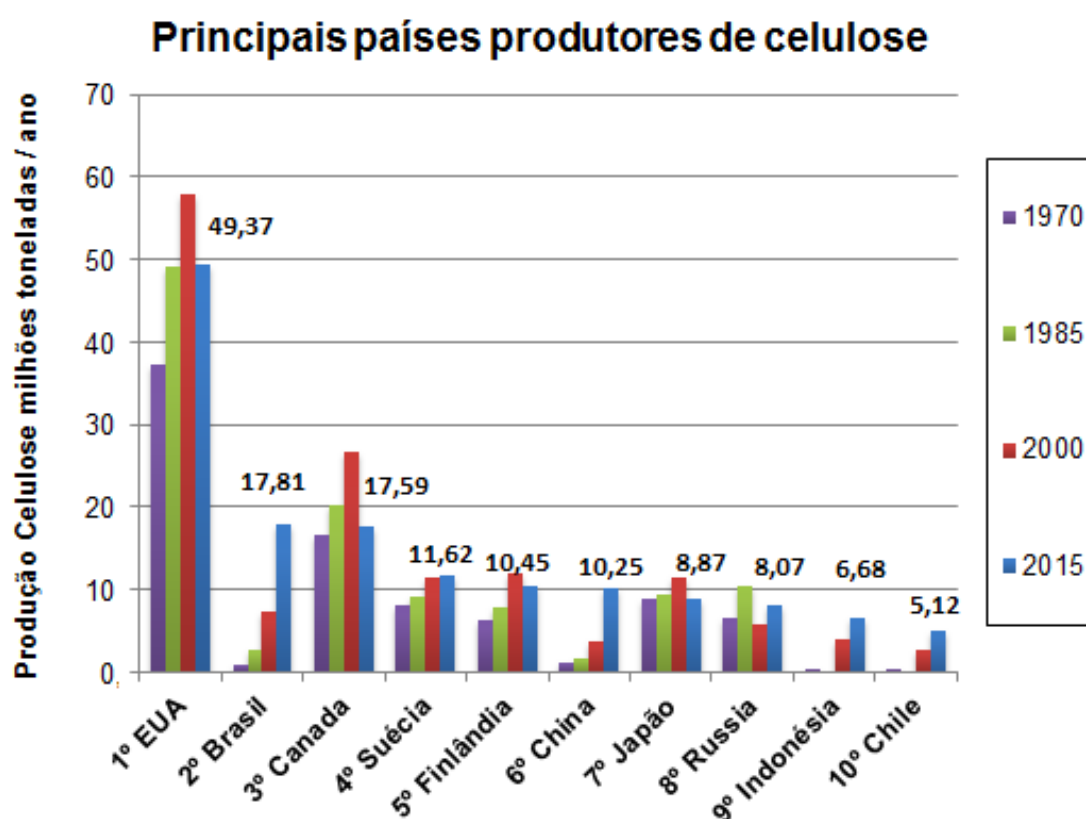
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo Kraft de produção de polpa celulósica

A produção mundial de celulose em meados da década de 70 se concentrava quase que em sua totalidade em países do hemisfério norte. O destaque se dava principalmente em países desenvolvidos como EUA, Canadá, Suécia, Finlândia e Japão. A partir de 2012, tem sido percebido um crescimento da capacidade produtiva de celulose também em países do hemisfério sul, tais como: Indonésia, Austrália, África do Sul, Chile e Brasil (SPEROTTO, 2014).

A Figura 1 descreve o ranking dos dez países que mais produzem celulose no mundo, suas produções no ano de 2015 e suas trajetórias desde o ano de 1970.

Figura 1 - Produção de celulose em países e anos seleccionados



Fonte: Dados brutos (FAO, 2017), adaptado pelo autor.

Apesar da grande diferença entre os Estados Unidos (maior produtor: 49,37 milhões de toneladas em 2015) e o Brasil (segundo maior produtor: 17,81 milhões de toneladas em 2015), pode-se perceber que o Brasil mostrou um elevado crescimento nas últimas décadas, juntamente com a Indonésia (9º colocado como maior produtor) e o Chile (10º colocado como maior produtor). Em contrapartida, considerando o período entre 1970 a 2015, os Estados Unidos, o Canadá e a Finlândia apresentaram decréscimo em sua produção nos últimos anos.

As indústrias de polpa celulósica espalhadas no todo território nacional utilizam em sua grande totalidade o processo “*Kraft*”. Esse método se destaca por ser mais eficiente do que o processo soda. O termo “*Kraft*” significa “forte” e se caracteriza pela utilização de uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) chamada de licor branco. A presença do sulfeto no licor contribui para a deslignificação, possibilitando a exposição dos cavacos da madeira ao álcali por um período mais curto que no processo soda. De acordo com Oliveira (2014), praticamente todas as indústrias que utilizam o processo soda incorporam pelo menos uma pequena quantidade de sulfeto ao licor de cozimento.

As madeiras provenientes principalmente de árvores de eucalipto são descascadas, lavadas e picadas, transformando-se em cavacos. Seguem para um processo de seleção de tamanho em peneiras vibratórias para então prosseguir ao estágio de deslignificação.

Nos processos contínuos, os cavacos juntamente com o licor branco são introduzidos no digestor e submetidos a crescentes temperaturas até atingir a temperatura máxima na zona de cozimento. Após essa etapa, obtêm-se então a pasta celulósica que é encaminhada ao setor de lavagem, depuração e pré-branqueamento.

Nesta fase do processo, caracterizada entre a fase do cozimento e do branqueamento ocorre a remoção de produtos orgânicos e inorgânicos resultantes do cozimento da pasta. A pasta é submetida também a operações de filtração onde há remoção de partículas mal cozidas e outras impurezas, como nós e palitos, e pré-branqueada usualmente com a utilização de oxigênio (O₂). A pasta pré-branqueada contém compostos residuais oriundos da decomposição da lignina que lhe conferem

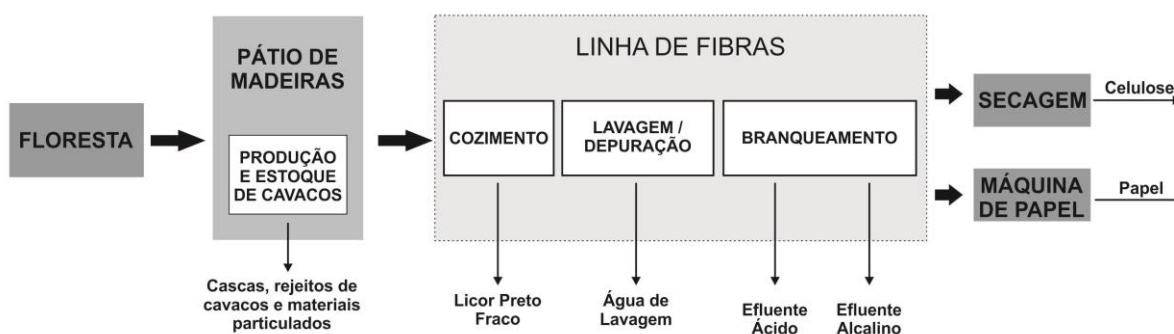
uma tonalidade castanha. Nesta fase a pasta apresenta alvura, contudo, precisamente na fase do branqueamento é onde ocorre o aumento de alvura em patamares comerciais.

Migueis (2013) e Oliveira (2014) descrevem o processo do branqueamento como uma sucessão de estágios de tratamentos químicos, com lavagens intercalares tanto em meio ácido (utilizando H_2SO_4 e ClO_2) quanto em meio alcalino (utilizando $NaOH$ e H_2O_2).

A polpa de celulose é então encaminhada para secagem, e por meio de troca térmica com vapor terá um aumento na sua consistência. Nas fábricas de papel a máquina de papel, bombinadeira e adição de químicos (para controle da qualidade) são incorporadas no processo. Para concluir, a celulose se submete ao setor de corte, enfardamento e expedição.

A Figura 2 descreve na forma de diagrama de blocos as principais etapas de produção da celulose Kraft, desde o campo onde a madeira é introduzida na indústria até a forma como é expedida como celulose ou papel.

Figura 2 - Representação esquemática simplificada do processo de celulose Kraft



Fonte: Elaborado pelo autor.

As três principais fases do processo Kraft, ou seja, o cozimento, a depuração e o branqueamento são conhecidos como Linha de Fibras, conforme ilustrado na Figura 2. O papel e a celulose têm mostrado boa aceitação no mercado interno, mas grande parte da celulose produzida é exportada para os países europeus e asiáticos. A China é atualmente a maior importadora de celulose.

2.2 Processo de recuperação química

2.2.1 Licor Preto

O processo de recuperação química se inicia com a extração do licor resultante do cozimento dos cavacos. O licor branco (lixívia branca), após a reação com a madeira, converte-se em uma solução com coloração escura, denominada de licor preto fraco (LPF), também conhecido como licor negro fraco ou lixívia negra.

Para cada tonelada de polpa produzida, o processo de fabricação de pasta Kraft produz cerca de 10 toneladas de licor preto fraco, ou cerca de 1,5 toneladas de sólidos secos de licor preto, através do processo de recuperação química (TRAN e VAKKILAINNEN, 2008).

A composição química desse licor preto é extremamente complexa. Possui tanto compostos inorgânicos residuais resultantes da reação, como também compostos orgânicos, oriundos da madeira e dissolvidos durante a deslignificação. Os principais constituintes do licor preto são: lignina e carboidratos dissolvidos em uma solução aquosa alcalina (FREDERICK, 1997).

O licor preto fraco é separado da polpa e submetido a um processo de evaporação. Seu teor de sólidos aumenta de 15% (variando a cada unidade industrial) para 75% ou mais; e segue para a caldeira de recuperação como licor preto forte (MIGUEIS, 2013). Neste contexto, Souza (2008) explica que o processo citado é realizado por uma sequência de evaporadores em série, aquecidos a vapor, que removem o excesso de água aumentando a concentração de sólidos da mistura.

2.2.2 Produção e consumo do licor preto no Brasil

Na Tabela 1, obtida a partir do relatório final do balanço energético nacional, é descrito a evolução da produção do licor preto (lixívia) e do consumo final ao longo dos seis últimos anos.

Tabela 1 - Oferta e demanda de energia: Lixívia (licor preto)

Fluxo (10³ t)	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Produção	21625	21443	22681	25818	27608	29499
Consumo total	21625	21443	22681	25818	27608	29499
Transformação ¹	5138	5238	5276	6848	7223	7686
Consumo Final Energético	16487	16205	17404	18970	20386	21813
Papel e Celulose	16487	16205	17404	18970	20386	21813

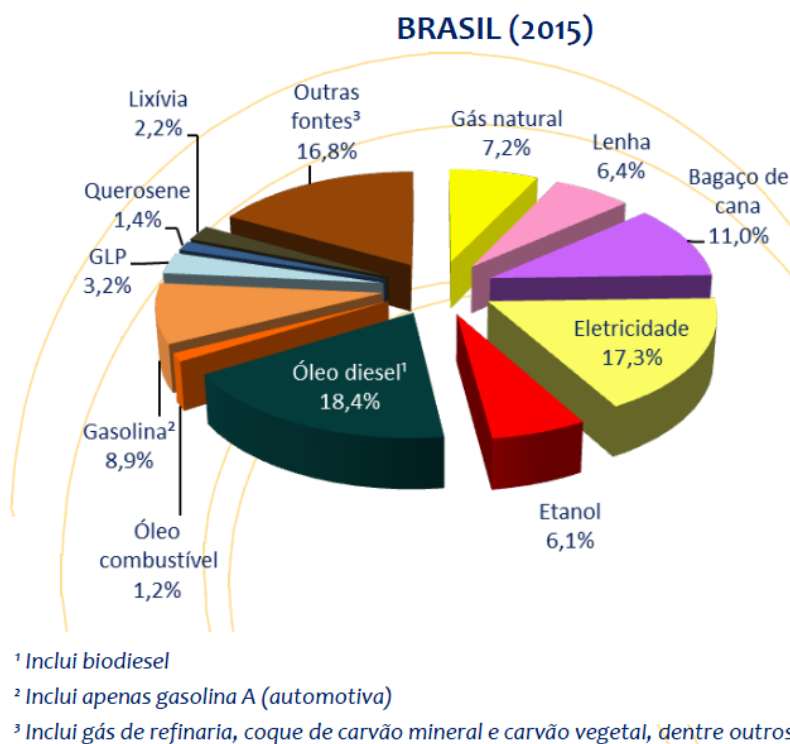
Fonte: EPE – Relatório final, 2017.

Nota: ¹ Geração de energia elétrica.

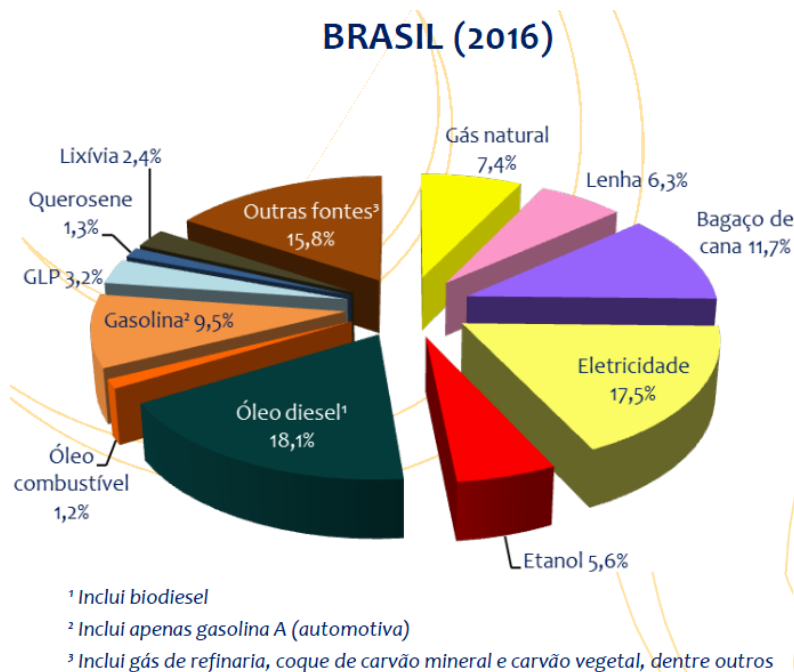
De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, no ano de 2015 foram processados no Brasil 27 bilhões de toneladas de licor negro. Pode ser evidenciado que toda a produção está sendo efetivamente consumida. O consumo total é a soma do que foi destinado para geração de energia elétrica (transformação¹) com o consumo final energético, este último inserido no segmento industrial de papel e celulose.

Na Figura 3, é mostrada a relação das principais fontes de energia mais consumidas no Brasil nos anos de 2015 e 2016.

Figura 3 - Consumo final de energia por fonte nos anos 2015 (a) e 2016 (b)



(a)



(b)

Fonte: EPE – Relatório síntese, 2017.

É possível perceber um pequeno crescimento no consumo da lixívia para a geração de energia. De toda oferta interna de energia, 43,5% são provenientes de fontes

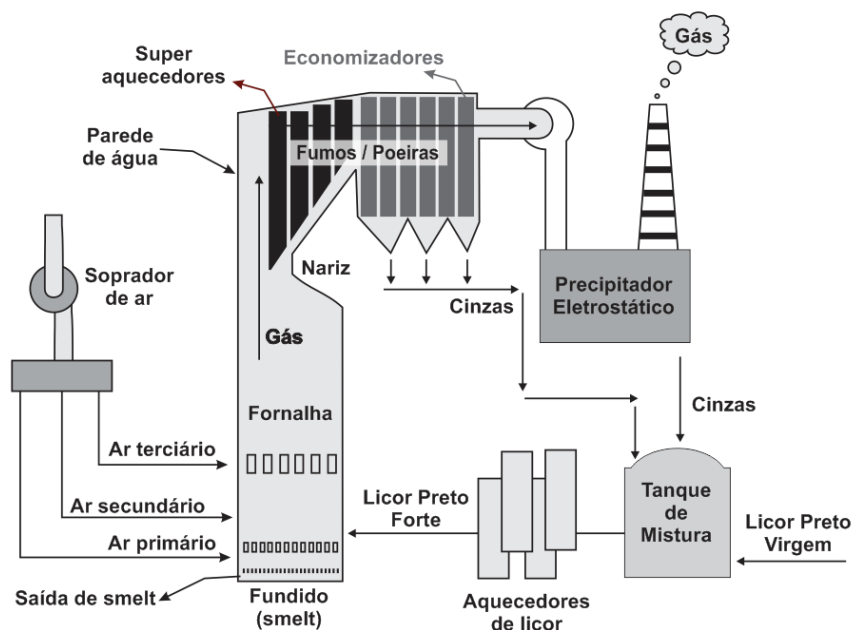
renováveis, das quais 17,5 % são de biomassa da cana, 12,6% hidráulica, 8,0 % lenha e carvão vegetal e 5,4 % da lixívia e outras renováveis (EPE, 2017). Isso torna o licor negro ou lixívia negra a 5ª maior fonte interna de combustível renovável.

2.2.3 Caldeira de Recuperação

Na caldeira de recuperação, precisamente na parte inferior do forno onde o licor preto forte é queimado, forma-se um leito de fundição constituído principalmente por Na_2CO_3 e Na_2S (JOHANSSON, 2005). Na fornalha, uma fração das espécies inorgânicas presente no licor é volatilizada. Esses elementos incluem entre outros o Na, K, S, Cl e C, que formam compostos condensáveis no gás de exaustão. De todos os compostos formados, o principal é o sulfato de sódio. Outros compostos tipicamente presentes são carbonatos e cloretos de sódio e potássio (GUIMARÃES, 2013).

Os gases produzidos no processo de combustão do licor negro trocam calor ao passarem por uma série de tubos nas áreas superiores para produção de vapor, Figura 4.

Figura 4 - Partículas de poeira e fluxo interno de poeira reciclada



Fonte: Elaborado pelo autor.

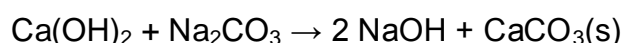
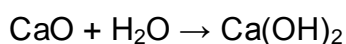
O resfriamento dos gases faz com que fumos de compostos alcalinos presentes se condensem. Esses materiais condensados juntamente com o material particulado arrastado, (“*carryover*”) formam as cinzas / pó. Essas cinzas serão coletadas por sistemas dedicados no interior da caldeira ou pelos precipitadores eletrostáticos. Uma pequena fração se deposita na superfície dos tubos e outra pequena quantidade (<0,5%) é perdida pela emissão nas chaminés (TRAN, 1986).

Então, após o processo de evaporação, o licor negro fraco, agora chamado de licor negro forte é enviado à caldeira de recuperação onde é queimado formando um fundido, (“*smelt*”) que logo após a dissolução forma o chamado licor verde gerado na Caustificação (ALMEIDA apud PORTO, 2015).

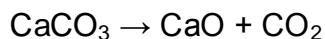
2.2.4 Caustificação e Forno de Cal

A próxima etapa do ciclo de recuperação química é a caustificação. O “*smelt*”, - fundido da caldeira – é direcionado a um tanque juntamente com o licor branco fraco (LBF). A junção do *smelt* com o LBF formam o licor verde que é constituído basicamente de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio (Na₂S).

Como o carbonato de sódio não é ativo no cozimento, então na caustificação ocorre a conversão do carbonato de sódio (Na₂CO₃) em carbonato de cálcio (CaCO₃) e hidróxido de sódio (NaOH). Este último, componente do licor branco, é produzido pela reação do licor verde com o óxido de cálcio (CaO) que deve primeiramente ser tratado com água para a formação do hidróxido de cálcio (CARDOSO, 1998). As reações químicas que ocorrem na caustificação são:



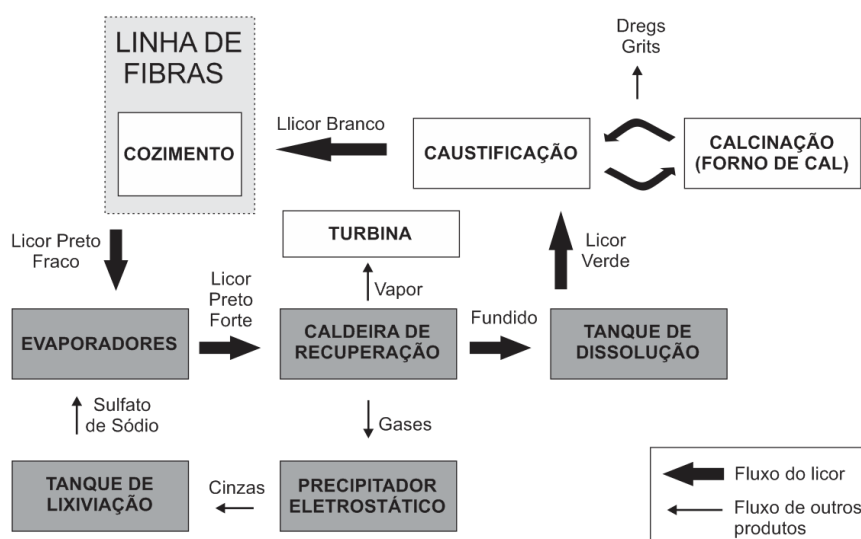
O carbonato de cálcio formado possui solubilidade baixa em meio aquoso, sendo separado por filtração do licor branco produzido. A produção de carbonato de cálcio precipitado inicia-se com a extração do calcário (CaCO₃) que em seguida é calcinado em um forno onde se decompõe em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂), segundo a reação abaixo (Porto, 2015):



Com a ocorrência das reações acima descritas, o licor branco é produzido e o ciclo de recuperação química se completa. A viabilidade deste processo é satisfatória, visto que além de promover certa economia com relação aos produtos químicos utilizados possibilita também a geração de energia.

A Figura 5 descreve de forma simplificada todo o processo de recuperação química em uma indústria de celulose Kraft.

Figura 5 - Representação esquemática simplificada do processo de recuperação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como é possível perceber na Figura 5, os “dreggs” e “grits” não são aproveitados em nenhuma etapa sendo então descartados em aterros industriais. As cinzas, entretanto, recebem tratamento e retornam ao ciclo como sulfato de sódio compondo uma parcela do licor a ser novamente queimado na caldeira.

2.3 NPE's na Unidade de Recuperação

Os elementos não processáveis (do inglês, NPE's - “*Non Process Elements*”) são definidos como elementos químicos cujos compostos não são necessários nas distintas etapas de produção de celulose, porém cujo acúmulo ocasiona distúrbios comprometendo a continuidade operacional das plantas que constituem uma fábrica produtora de celulose (EMUNDS *et al.*, 2006; TRAN e VAKKILAINNEN, 2008).

Tran e Vakkilainen (2008) classificam os elementos não processáveis em três tipos:

- Aqueles com alta solubilidade no álcali e que podem acumular sem limitação (K^+ e Cl^-);
- Aqueles com solubilidade parcial no álcali e que podem acumular com níveis significativos antes de serem purgados naturalmente por precipitação (Al, Si, P);
- Aqueles com alta insolubilidade no álcali e que são removidos com os “dreggs” do licor verde e que não se acumulam. (Ca, Mg, Ba, Fe).

Já para Keitaanniemi e Virkola (1982) seu entendimento se dá através da divisão dos dois principais ciclos em todo o processo Kraft: o ciclo do cálcio, no qual inserido no processo de caustificação e calcinação ou forno de cal do carbonado de cálcio; e o ciclo do sódio, inserido na deslignificação ou polpação e recuperação.

Emunds *et al.* (2006) identificaram os principais elementos não processáveis na unidade de recuperação química e seus impactos causados pelo seu acúmulo. Em quatro períodos distintos coletaram amostras do licor em três locais diferentes (dois antes e dois depois da expansão da Ripasa S.A. Celulose). Os autores concluíram que as concentrações de NPE's aumentaram com a expansão da unidade. O seu acúmulo é um problema, pois leva a formação e crescimento de depósitos em caldeiras de recuperação, corrosão e incrustação em equipamentos.

Doldan *et al.* (2011) também avaliaram as rotas de NPE's em uma moderna fábrica de celulose Kraft. Os autores coletaram 70 amostras em 35 diferentes pontos do fluxo de processamento chegando à constatação de que a madeira é a principal fonte de elementos não processáveis, rica em potássio, cloro e cálcio. Também acrescentam que a corrosão, detectada nos aquecedores da caldeira de recuperação, é devida à alta concentração de cloreto e potássio no sistema. Estes elementos, mesmo em pequenas quantidades podem diminuir consideravelmente a temperatura de fusão pelo depósito de cinzas, e contribuir com grave incrustação e corrosão nos tubos de transferência de calor nas caldeiras de recuperação (KNUTSOON *et al.*, 2002; TRAN e EARL, 2004).

Devido à alta solubilidade desses elementos químicos nos licores alcalinos, os trabalhos desenvolvidos têm como foco a redução da concentração de cloreto e potássio pela sua remoção nas cinzas dos precipitadores eletrostáticos das caldeiras de recuperação (EMUNDS *et al.*, 2006).

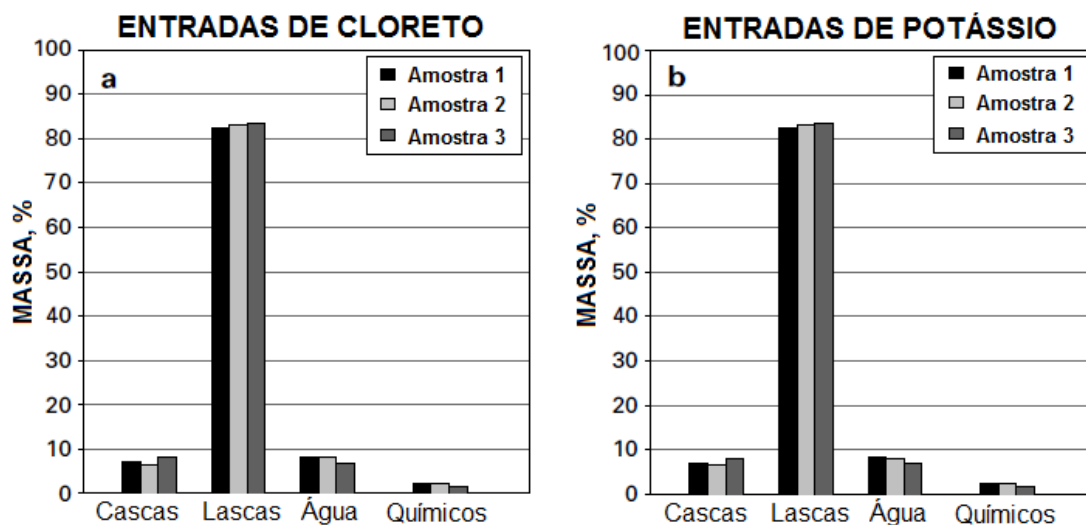
A inviabilidade de se destinar as cinzas em aterros é evidenciada tanto pelo volume de resíduos gerados, que requerem grandes áreas; como também a perda de seu valor químico, ou seja, os benefícios que seus componentes químicos poderiam fornecer não seriam usufruídos. Então o desafio imposto na redução da concentração de cloreto e potássio está em fazê-lo no tratamento das cinzas sem acarretar perda de sulfato de sódio.

Compostos contendo cloreto (Cl^-) e potássio (K^+) estão presentes na composição das principais matérias-primas do processo “Kraft”. Devido à natureza cíclica deste processo, há um acúmulo destes compostos na unidade de recuperação, ocorre a deposição das cinzas, aumentando assim a incrustação e corrosão nos economizadores, superaquecedores e dessuperaquecedores (SATURNINO *et al.*, 2002).

A principal fonte de potássio (K^+) vem da madeira contribuindo para a formação de depósitos em caldeiras de recuperação e formação de anéis em fornos de cal. A principal fonte de cloro é a madeira e também da soda cáustica, e este promove a corrosão em equipamentos de uma maneira geral e depósitos em caldeiras de recuperação (DOLDÁN *et al.*, 2011; EMUNDS *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2003; JORDAN e BRYANT, 1996).

Emunds *et al.* (2006) complementam que plantações de árvores localizadas mais próximas à região costeira contribuem para maiores concentrações de cloreto na madeira. As principais entradas de cloreto e potássio no ciclo do licor são mostradas na Figura 8.

Figura 8 - Principais fontes de entrada de cloreto e potássio na indústria de celulose

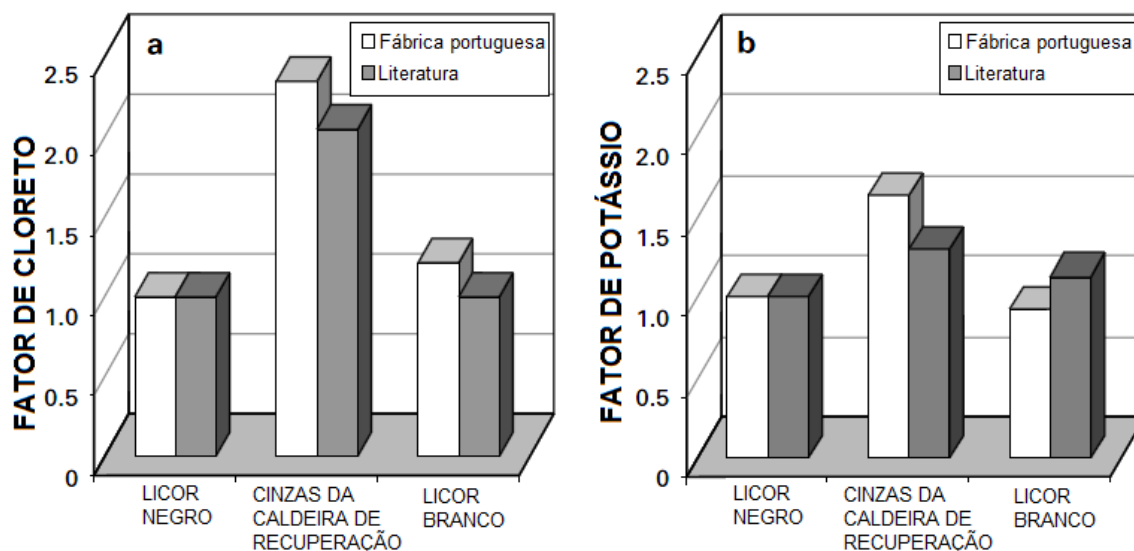


Fonte: FERREIRA *et al.*, 2003.

De acordo com a Figura 8 as maiores entradas de cloreto e potássio são provenientes das lascas da madeira. Outras entradas são percebidas nas cascas, na água e em pequenas proporções nos produtos químicos.

Uma vez que a celulose da madeira é o produto final da indústria e que o acúmulo dos NPE's são evidenciados no ciclo do licor (Figura 7) então, estes elementos devem ser retirados do ciclo onde há uma maior quantidade acumulada. A Figura 9 mostra os fatores onde há maiores concentrações destes elementos no ciclo do licor.

Figura 9 - Fatores de enriquecimento de cloreto e potássio na recuperação



Fonte: FERREIRA *et al.*, 2003.

De acordo com a Figura 9, Ferreira *et al.* (2003) ao analisarem os teores de cloreto e potássio em uma indústria portuguesa evidenciaram que a maior parcela não se encontra no licor branco nem no licor preto, mas sim nas cinzas da caldeira de recuperação.

De modo geral, pode-se afirmar que é na caldeira, ou precisamente nas cinzas dos precipitadores eletrostáticos após tratamento dos gases, o melhor local para ocorrer a remoção dos elementos. Evitando assim, conseqüentemente, a formação e crescimento de depósitos, corrosão e incrustação em equipamentos (EMUNDS *et al.*, 2006).

2.4 Processos de remoção do Cl⁻ das cinzas

Segundo Tran e Earl (2004), vários processos estão disponíveis para a seletiva remoção de íons de cloreto e potássio do ciclo de recuperação Kraft; e podem diminuir significativamente a concentração de cloreto (Cl⁻) no ciclo de licor, permitindo melhorar a operação da caldeira de recuperação. Os níveis de potássio (K⁺) para os autores também são diminuídos, porém em menor grau.

Mediante busca na literatura os processos de tratamento das cinzas de precipitadores para remoção destes íons mais conhecidos são: purga, lixiviação, troca iônica, cristalização por evaporação e a cristalização por congelamento. Os vários autores não entram em consenso quanto ao processo mais eficiente, porém afirmam que todos possibilitam a redução de tais componentes indesejáveis no sistema.

2.4.1 Purga

A purga para Emunds *et al.* (2006) consiste na maneira mais simples existente, se trata apenas do descarte de parte das cinzas dos precipitadores eletrostáticos para o tratamento de efluentes. Esse método, embora praticamente não envolva custos de implantação, causa significativa perda de sulfato de sódio e carbonato de sódio (BLACKWELL E HITZROTH apud FERREIRA *et al.*, 2003). O resultado decorre em custos adicionais de reposição seja como sulfato de sódio, sulfeto de sódio, ou outra

maneira para recompor os níveis de sódio e enxofre do processo (JORDAN e BRYANT, 1996).

2.4.2 Troca iônica

Neste processo, resinas especializadas de permuta iônica contendo grupos de permuta catiônica e aniônica em cada partícula podem remover simultaneamente ambos os íons. Uma vez que os íons de cloreto são os únicos ânions monovalentes na mistura de conduto precipitador estas resinas irão adsorver preferencialmente cloreto de sódio sobre sulfato e carbonato de sódio (TRAN e EARL, 2004).

Uma diferença entre a troca iônica e demais processos de remoção é que o sulfato de sódio recuperado retorna ao ciclo de licor na forma de solução e não como cristal ou lama em suspensão.

2.4.3 Lixiviação

No processo de lixiviação a diferença na solubilidade dos sais na água é utilizada para separar os íons Cl^- e K^+ das cinzas. Esta separação leva à recuperação de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e à remoção dos elementos não processados na forma de cloreto e potássio (TRAN e EARL apud LARSSON, 2012).

O sistema de lixiviação de cinzas reduz as concentrações de potássio e cloreto na cinza de precipitadores em mais de 50%, mantendo um alto nível de recuperação de soda (HART *et al.*, 2010).

2.4.4 Cristalização/evaporação

O pó (cinza) do precipitador é primeiramente dissolvido em água ou condensado de processo. Ao adicionar vapor na solução parte é evaporada e o sulfato de sódio (Na_2SO_4) se cristaliza. A presença de íons Cl^- ajudam a diminuir ainda mais a solubilidade do Na_2SO_4 . O sulfato purificado é filtrado ou centrifugado e retorna como um sólido para o ciclo do licor. A maior parte do licor-mãe (rico em Cl^- e K^+) é

recirculado ao cristalizador, e uma pequena parte é descartada em sistema de efluente para purgar o cloreto e potássio (TRAN e EARL, 2004).

2.4.5 Cristalização congelada

A cristalização congelada depende da diminuição dramática da solubilidade do decahidrato de sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a baixas temperaturas de funcionamento. Abaixo de 30°C o Na_2SO_4 se precipita subitamente na forma de cristais de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, deixando Cl^- e K^+ em solução. As duas fases podem então ser separadas. Os cristais purificados de sulfato de sódio retornam ao ciclo de licor kraft, e a solução é purgada para remover cloreto e potássio (TRAN e EARL, 2004).

No passado, outras tecnologias também foram propostas para remoção de Cl^- e K^+ incluindo a eletrodialise (THOMPSON *et al.*, 1997) e extração líquida de líquidos (PRAKASH e MOUDGIL, 1994); contudo nenhum deles progrediram além da planta piloto ou em nível de escala laboratorial.

Em comparação com as técnicas utilizadas mais recentes, a Tabela 2 mostra alguns trabalhos encontrados na literatura referente aos diferentes processos para remoção de íons cloreto/potássio das cinzas, os fatores analisados e os principais resultados encontrados.

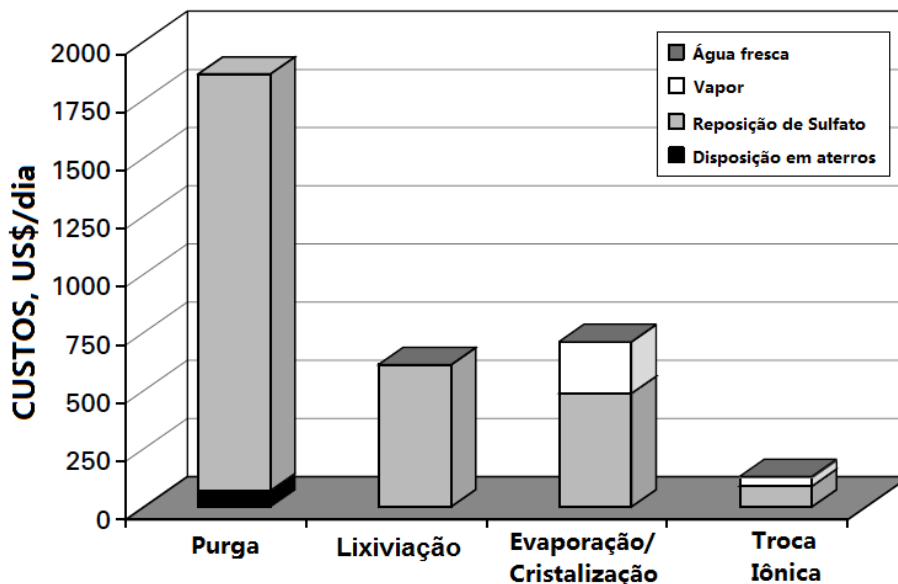
Tabela 2 - Diferentes processos para remoção de NPE's na forma de íons cloreto/potássio

Referência	Fatores analisados	Processos de remoção	Principais resultados
DOLDAN <i>et al.</i> , (2011)	Concentração de Al, Ca, Cl, P, Mg, K, Si, Mn.	Lixiviação das cinzas.	Níveis de potássio e cloreto anteriores correspondendo a 8,2% e 5%, respectivamente e 3 meses depois reduziram para 3% e 1,4 %.
EMUNDS <i>et al.</i> , (2006)	Concentração de Al, Ca, Cl, P, Mg, K, Si.	Purga, troca iônica, lixiviação e evaporação.	Aumento das concentrações de NPE's com a expansão da Ripasa S.A. Celulose.
FERREIRA <i>et al.</i> , (2003)	Concentração de Cl e K na madeira, água e Planta Química.	Purga direta, troca iônica, lixiviação, evaporação / cristalização.	Lixiviação e troca iônica são técnicas com custos de manutenção mais atraentes e a purga, a técnica mais cara (ambos por meio de análise econômica preliminar).
FERREIRA e MACHADO, (2004)	Composição das cinzas, equilíbrio de adsorção em leito fixo.	Troca iônica.	Eficiência de remoção de Cl ⁻ superior a 89%, recuperação de (SO ₄) ⁻² de 67 a 74%.
JARETUN e ALY, (2000)	Limites de solubilidade e grau de evaporação do licor verde.	Cristalização congelada.	Cl ⁻ e o K ⁺ podem ser removidos do licor verde dependendo das concentrações dos íons, enquanto os produtos químicos úteis são recuperados.
TRAN e EARL, (2004)	Concentração de Cl ⁻ e K ⁺ nas cinzas.	Lixiviação, cristalização, cristalização congelada e troca iônica.	A troca iônica requer maior reposição alcalina devido a sua maior recuperação de Na ⁺ e S ⁻² e menor necessidade de consumo do (SO ₄) ⁻² proveniente da planta de ClO ₂ .

Conforme mostrado no Quadro 1, estudos tem sido realizado na busca de reduzir os elementos não processáveis pela análise de dos principais processos de remoção, e muitos atingindo resultados satisfatórios. Para averiguar qual processo seria o mais atrativo financeiramente, Ferreira *et al.* (2003), em seu artigo mediante uma análise econômica preliminar, evidencia a purga como a solução mais cara. Ela apresenta um custo de aproximadamente U\$ 1800/dia, devido principalmente pela reposição

de sulfato e a troca iônica como a solução que menos exige reposição de sulfato, pois consegue repor mais de 90 %, Figura 10.

Figura 10 - Custos associados para manutenção de cada processo de remoção



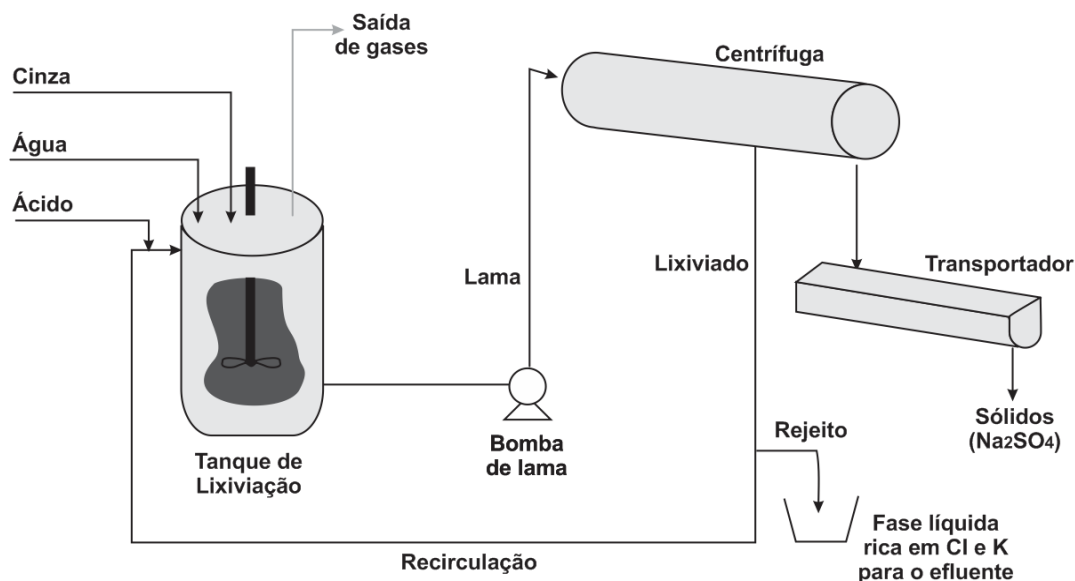
Fonte: Adaptado de FERREIRA *et al.*, 2003.

Com respeito ao custo de manutenção, Ferreira *et al.* (2003) concluíram que a troca iônica e a lixiviação (Quadro 1) apresentaram os processos menos dispendiosos de recursos financeiros. A lixiviação tem se mostrado uma técnica de remoção interessante, pois não exige grandes investimentos de implantação.

2.5 Lixiviação das cinzas

O processo de lixiviação consiste em duas unidades de operações. Na primeira fase, a cinza do precipitador é combinada com água em um tanque para formar uma pasta ou lama. Na segunda fase, a suspensão é enviada a um filtro ou centrífuga. A Figura 11 ilustra um processo de lixiviação das cinzas.

Figura 11 - Processo de lixiviação das cinzas da Kvaerner

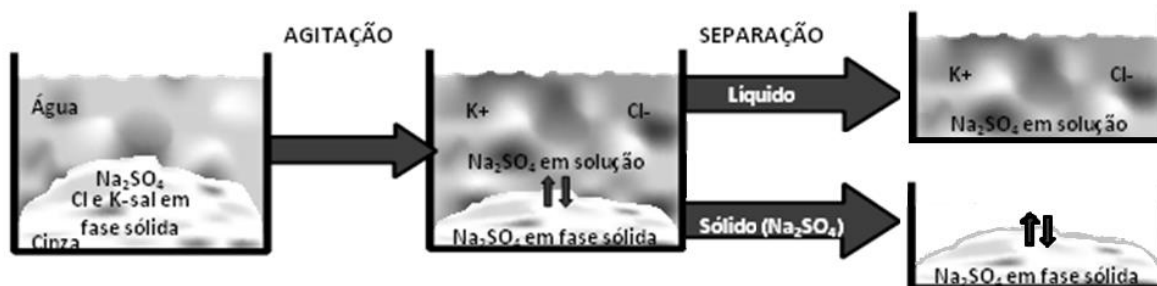


Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme mostrado na Figura 11, os sólidos são separados e “devolvidos” então ao ciclo de licor kraft, enquanto que a solução filtrada ou lixiviado (rico em Cl⁻ e K⁺) é recirculado de volta para o primeiro tanque. Uma porção do lixiviado, conhecido como rejeito, é purgada do sistema como meio de remoção de Cl e K, (TRAN e EARL, 2004).

A quantidade de água e cinzas utilizadas deve ser cuidadosamente controlada para promover a dissolução dos sais de cloreto e potássio sem dissolver o sulfato de sódio. Uma temperatura mais elevada também melhora a seletividade do processo, à medida que mais sais de Cl⁻ e menos sais de (SO₄)⁻² se dissolvem no sistema. A Figura 12 ilustra a composição química inicial e final do processo.

Figura 12 - Composição química inicial e final no processo de Lixiviação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após agitação, a suspensão segue para a fase de separação, onde se tem a parte líquida rica em cloreto e potássio e a parte sólida rica em sulfato de sódio.

Jaretun e Aly apud Saturnino *et al.* (2002) estudaram a influência da relação massa de cinzas pelo volume de água. Eles encontraram resultados de remoção na faixa de 80 a 100% dos sais de cloreto e potássio trabalhando com temperatura de 70 a 75 °C e relação de 1,2 a 1,4 kg de cinzas por litro de água.

Na Tabela 3, são descritos os principais trabalhos encontrados na literatura referente ao tratamento das cinzas por lixiviação para a remoção de Cl^- e K^+ .

Tabela 3 - Trabalhos sobre Lixiviação, as variáveis analisadas e principais resultados.

Referência	Objeto de Estudo	Variáveis analisadas	Principais resultados
FREITAS <i>et al.</i> , (2014)	Grau de separação; NPE's: Cl ⁻ e K ⁺ .	Densidade, pH e temperatura da lama.	Densidade e pH interferem no grau de separação das fases.
SATURNINO <i>et al.</i> , (2000)	Eficiência de remoção de Cl ⁻ , K ⁺ ; eficiência de recuperação de Na ⁺ , (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² .	Temperatura, tempo de residência, relação: massa de cinzas/volume de água.	Altas temperaturas e altas concentrações de sólido maximizam a lixiviação do Cl ⁻ e K ⁺ e minimizam (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² .
SATURNINO <i>et al.</i> , (2001)	Eficiência de remoção de Cl ⁻ , K ⁺ ; eficiência de recuperação de Na ⁺ , (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² .	Temperatura, tempo de residência, relação: massa de cinzas/volume de água.	Altas temperaturas e altas concentrações de sólido maximizam a lixiviação do Cl ⁻ e K ⁺ e minimizam (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² para a indústria A, e baixas concentrações e altas temperaturas para indústria B.
SATURNINO <i>et al.</i> , (2006)	Eficiência de remoção de Cl ⁻ , K ⁺ ; eficiência de recuperação de Na ⁺ , (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² .	Temperatura e concentração da lama.	Desempenho melhorado na extração quando alterado a concentração de 1.91 Kg/l para 1.4 kg/l de cinzas na fábrica B.
GONÇALVES <i>et al.</i> , (2008)	Eficiência de remoção de Cl ⁻ , K ⁺ ; eficiência de recuperação de Na ⁺ , (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² .	Concentração de Cl ⁻ e K ⁺ na lama, no rejeito e no produto.	Redução dos níveis de Cl ⁻ no ciclo do licor e poucas diferenças nos níveis de K ⁺ .
LARSSON, (2012)	Eficiência de remoção de Cl ⁻ , K ⁺ ; eficiência de recuperação de Na ⁺ , (SO ₄) ⁻² .	Concentração de Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² nas cinzas; temperatura e concentração de sólidos na lixiviação.	A temperatura afeta as concentrações de (SO ₄) ⁻² e (CO ₃) ⁻² (discordando de Gonçalves).

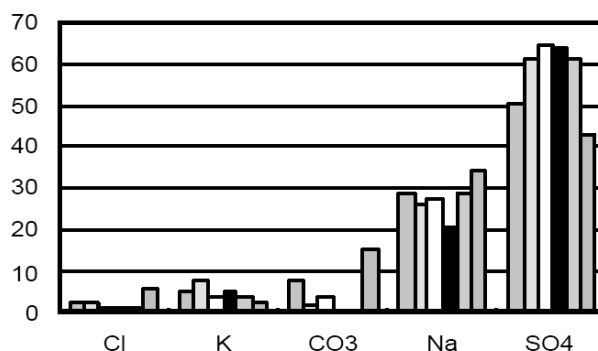
Frente ao que já foi investigado, pode-se perceber que as variáveis pH, temperatura e concentração das cinzas na lama tem efeito sobre a separação dos químicos na

lixiviação. Desse modo é interessante pensar em um planejamento estatístico de experimentos para encontrar um modelo que possa representar bem o percentual de recuperação de Cl^- e K^+ em função das variáveis de processo (temperatura, pH e concentração da lama).

Gonçalves *et al.* (2008) apontam uma proporção de 2,5 % de Cl^- e 1,5 % de K^+ e segundo os mesmos autores a eficiência de remoção depende de 3 fatores principais: a concentração de cinza na lama, a solubilidade de sais individuais na lama e o grau de separação do sólido-líquido na lama. Ferreira *et al.* (2003) todavia, aponta uma proporção de 2,4 % de Cl^- e 3,6 % de K^+ em seu artigo analisando cinzas de uma indústria em Portugal.

No entanto, sulfato de sódio (Na_2SO_4) e o cloreto de sódio (NaCl) não são os únicos constituintes nas cinzas dos precipitadores. O sulfato de potássio (K_2SO_4), cloreto de potássio (KCl), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o carbonato de potássio (K_2CO_3) estão também presentes, o que complica ainda mais a solubilidade do sistema (SEIDELL e LINKE, 1965; ADAMS *et al.*, 1997; SATURNINO *et al.*, 2006). Minday *et al.* (1997) após analisar as cinzas de 6 indústrias norte americanas demonstram na Figura 13 os cinco maiores componentes, que são: sódio, sulfato, carbonato, cloreto e potássio.

Figura 13 - Componentes nas cinzas de precipitadores em seis indústrias norte americanas



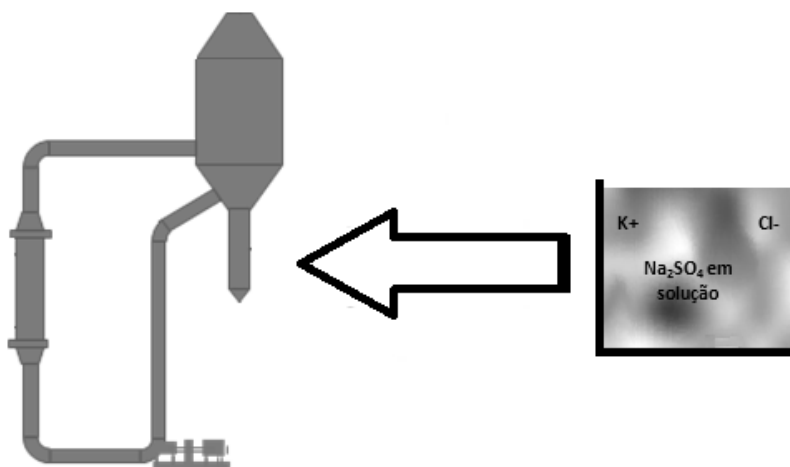
Fonte: MINDAY *et al.*, 1997.

Conforme evidenciado na Figura 13, o $(\text{SO}_4)^{2-}$ e o Na^+ são os íons com maior representatividade nas cinzas. Por ser um importante componente no licor é salutar o estudo da recuperação destes componentes para uma maior e melhor eficiência no processo e ganho em competitividade.

2.6 Evaporação / Cristalização

O grande desafio imposto na redução da concentração de cloreto e potássio está em fazê-lo sem acarretar perda de sulfato de sódio (EMUNDS *et al.*, 2006). Os processos de cristalização por evaporação também aproveitam a solubilidade relativamente baixa de sulfato de sódio (Na_2SO_4), em comparação com o cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), mas de forma oposta à lixiviação. A Figura 14 mostra um cristalizador simplificado para remoção de cloreto da HPD.

Figura 14 - Processo de Remoção de Cloreto HPD



Fonte: Elaborado pelo autor.

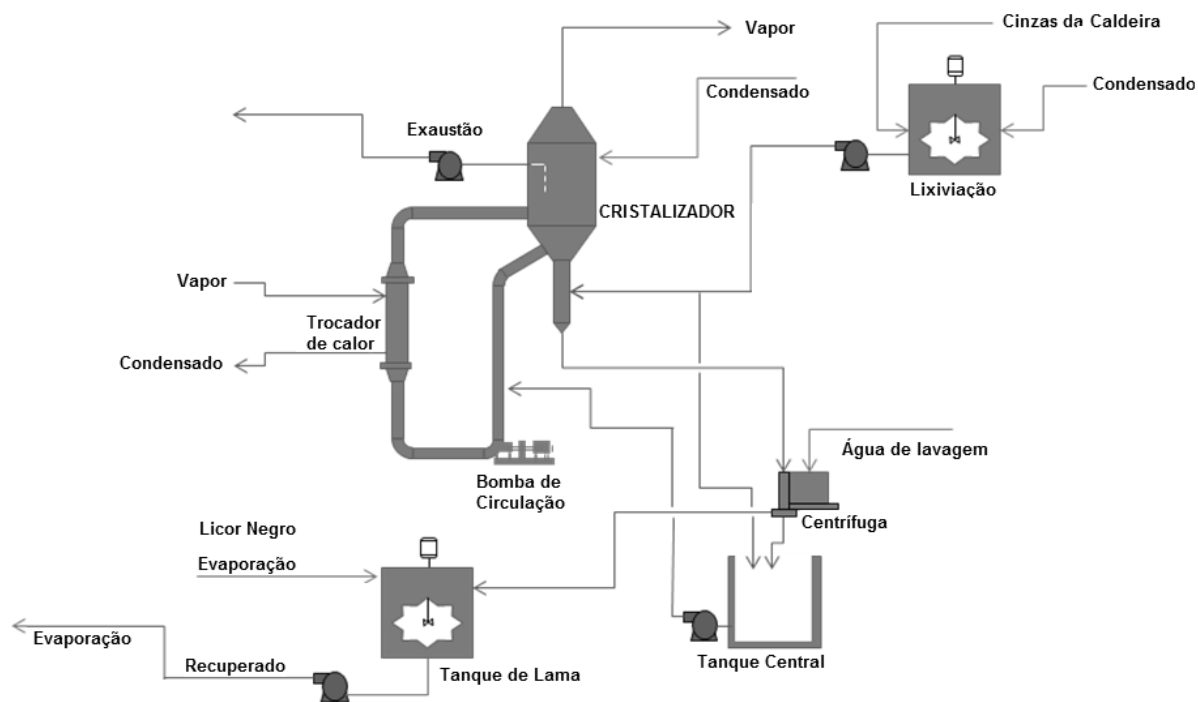
O cristalizador possui três funções principais (SATURNINO *et al.*, 2006):

- i) evaporar a água da solução da cinza;
- ii) cristalizar o sulfato de sódio;
- iii) concentrar todas as outras espécies químicas desta solução.

O pó (cinza) do precipitador é primeiramente dissolvido em água ou condensado de processo. Ao adicionar vapor na solução parte é evaporada e o sulfato de sódio (Na_2SO_4) se cristaliza. A presença de íons Cl^- ajudam a diminuir ainda mais a solubilidade do Na_2SO_4 . O sulfato purificado é filtrado ou centrifugado e retorna como um sólido para o ciclo do licor. A maior parte do licor-mãe (rico em Cl^- e K^+) é

recirculado ao cristalizador, e uma pequena parte é descartada em sistema de efluente para purgar o cloreto e potássio (TRAN e EARL, 2004). A Figura 15 esquematiza um processo integrado de cristalização.

Figura 15 - Processo de Cristalização Integrada – HPD Veolia



Fonte: Elaborado pelo autor.

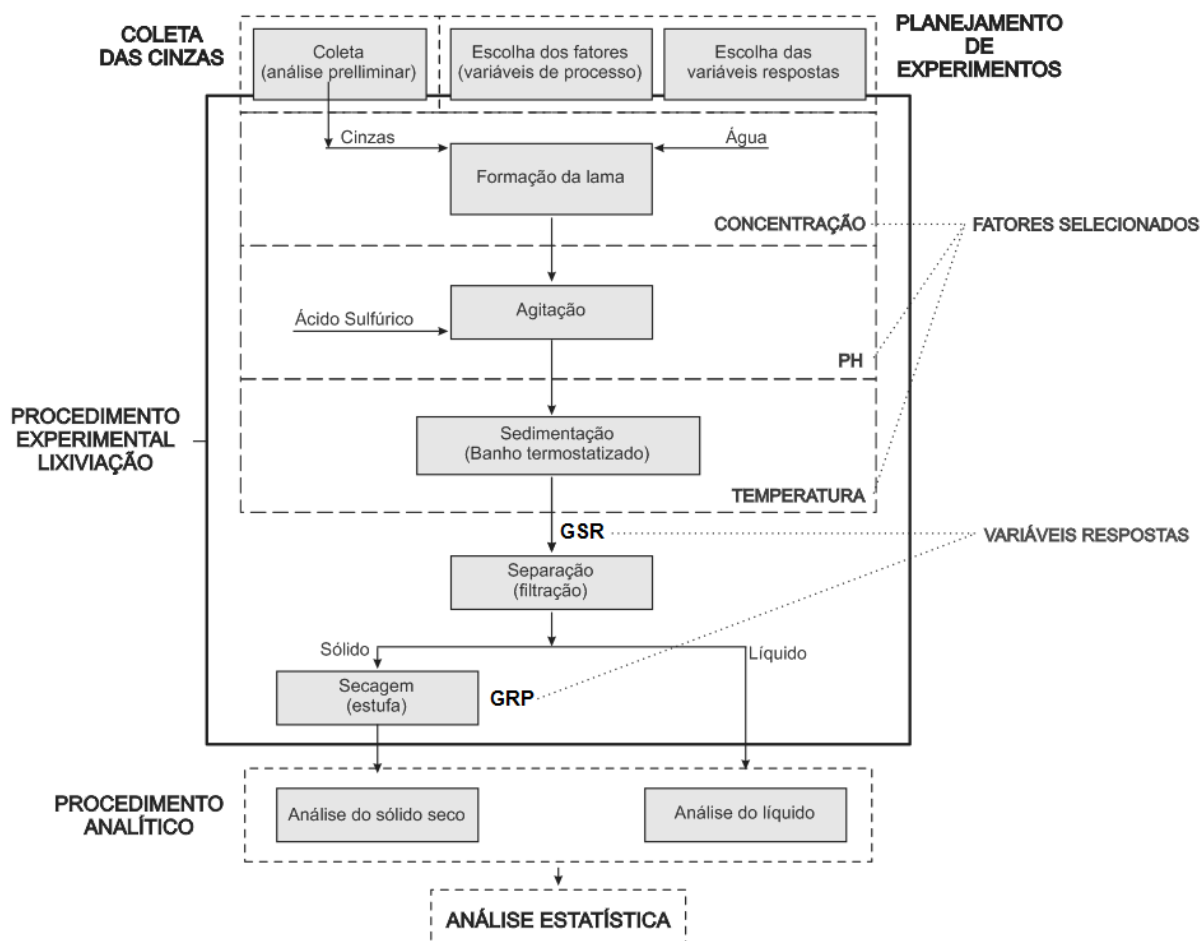
Não foram encontrados muitos trabalhos na literatura sobre o processo de cristalização. Entre as principais empresas com patentes em processos com evaporação/cristalização disponíveis comercialmente estão: Andritz, Valmet, HPD Evaporation/Crystalization da Veolia, EKA Chemicals da Akzo Nobel e Rosenblad Design Group Inc.

O processo CRP se destaca dos demais devido a uma maior eficiência de remoção aliado ao menor custo de implantação e consumo energético. Na média geral eles mostram uma eficiência de remoção de cloretos de 95% e 80% de recuperação de sulfato. A remoção de potássio pode variar, de 50-85%, isto depende da quantidade de potássio (K) na cinza do precipitador e do equilíbrio desejado entre remoção de K^+ e recuperação de sódio (Na^+) e enxofre (S^{2-}) (EARL *et al.* apud TRAN e EARL, 2004).

3. METODOLOGIA

Na Figura 16 é mostrada uma representação esquemática ilustrando todas as etapas e procedimentos realizados. A primeira fase consistiu na coleta de cinzas, escolha dos fatores e das variáveis de resposta e o uso do planejamento de experimentos. Na sequência, mediante a execução do planejamento, foram realizados os procedimentos experimentais de lixiviação e análises químicas de maneira a quantificar principalmente a remoção de cloreto e recuperação de sulfato presentes nas cinzas da caldeira de recuperação. Dessa maneira, mediante as análises estatísticas dos dados, foi possível identificar quais efeitos foram significativos sobre o processo de lixiviação de cinzas.

Figura 16 - Representação esquemática da metodologia geral



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 Coleta das cinzas industriais

As cinzas foram coletadas na saída dos precipitadores eletrostáticos da Caldeira de Recuperação em uma indústria de papel e celulose.

Foram coletados 3 Kg de cinzas em três períodos distintos no 2º semestre de 2017. As amostras foram devidamente condicionadas em sacolas plásticas à temperatura ambiente, peneiradas e homogeneizadas. A homogeneização foi realizada da seguinte forma: as cinzas foram agrupadas em forma de cone, houve o espalhamento deste cone em forma de anel. Por três vezes foram repetidas estas duas etapas anteriores. Logo então, seguiu-se para a efetiva realização dos ensaios de lixiviação. Na Figura 17, é mostrada aproximadamente 40 g de cinzas, que foi a quantidade utilizada para cada ensaio de lixiviação.

Figura 17 - Amostra da cinza



Paralelamente, 50 g da amostra coletada foram enviadas ao laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) a fim de analisar óxidos e orgânicos.

Utilizou-se um espectrômetro com fluorescência sequencial de raios-x, modelo “S8 Tiger” com pastilhas de pó. As pastilhas (diâmetro de 34 mm) foram pressionadas com uma força de 300 kN por uma prensa hidráulica manual com tempo de espera de 30 segundos a partir da mistura mecânica de 4,5 g de cinza (<170 mesh, ou seja, partículas menores que 0,088 mm) e 0,5 g de cera. A composição obtida se encontra no Apêndice A.

3.2 Fatores investigados

Ensaio prévios de lixiviação utilizando um planejamento experimental 2^3 com dois pontos centrais (Apêndice B) contribuíram para a escolha das variáveis de processo (concentração, temperatura e pH da lama) e os limites operacionais.

3.2.1 Concentração

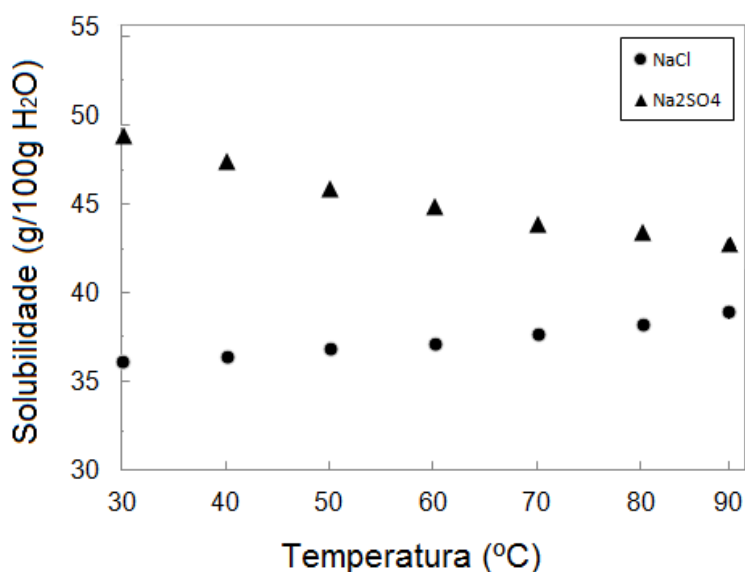
A escolha da concentração foi feita mediante dados encontrados na literatura (LARSSON, 2012; SATURNINO *et al.*, 2001; SATURNINO *et al.*, 2006), juntamente com testes preliminares em laboratórios (APENDICE A,B e C). Com esses testes iniciais foi possível perceber que quando a concentração da lama está compreendida entre 30% e 50% ocorre a formação de sobrenadante e materiais sedimentados.

Então, frente ao que foi exposto, os limites de processo relacionados à concentração foram 30%, 40% e 50 % de cinzas na água, relação mássica.

3.2.2 Temperatura

A determinação dos níveis relacionados com a temperatura foi feita pela variação da solubilidade dos sais: NaCl e Na₂SO₄ com a temperatura. A Figura 18 mostra a solubilidade dos sais em água.

Figura 18 - Solubilidade dos sais na água



Fonte: LILEY *et al.*, 1997

Conforme pode ser visto, as solubilidades dos sais em questão se alteram em diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura a solubilidade do Na_2SO_4 diminui, enquanto que a solubilidade do NaCl aumenta. Saturnino *et al.* (2006) preferem altas temperaturas devido à maior solubilidade do NaCl na água em relação ao Na_2CO_3 e Na_2SO_4 . Contudo, como a água é evaporada com temperaturas na faixa de 100°C as escolhas dos limites de processo foram determinadas em 30°C , 60°C e 90°C .

3.2.3 pH

Com relação à variável pH, a escolha de seus limites foi determinada em 9, 10 e 11; devido fato das cinzas analisadas já se encontrarem com o pH 11 e, de acordo com Freitas *et al.* (2014) o grau máximo de separação é obtido quando a lama está com pH em 8,5 e a densidade em $1,35 \text{ Kg/dm}^3$. O presente estudo procura analisar em termos de concentração e não na densidade da lama.

A Tabela 4 a seguir resume os níveis, ou seja, os valores investigados dos fatores.

Tabela 4 - Limites dos fatores

Fatores	Nível Inferior	Nível médio	Nível Superior
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	30	60	90
Concentração (%)	30	40	50
pH	9	10	11

3.3 Variáveis respostas

A primeira variável resposta selecionada foi o grau de separação do rejeito (GSR). A escolha dessa variável se trata em dar continuidade a um trabalho já iniciado por Freitas *et al.* (2014) no qual consiste na razão entre a altura da fase líquida sobrenadante e a altura total de ambas as fases:

$$\text{GSR} = \frac{h_L}{h_T} \times 100 \% \quad (1)$$

Em que: “GSR” é o grau de separação do rejeito em %, “*h total*” a altura total e “*h líquido*” a altura somente da fase líquida, ou seja, a altura total menos a altura da fase sólida. A escolha desta variável resposta se justifica pelo fato de que a solubilidade dos sais e a eficiência do processo de lixiviação das cinzas podem estar

relacionadas com o grau de separação das fases presentes na lama, além de ser facilmente medido como variáveis investigadas nos ensaios de decantação/sedimentação.

A segunda variável resposta selecionada foi o grau de recuperação do produto, pois em termos de eficiência na recuperação de Na_2SO_4 essa variável é de suma importância, pois define em termos quantitativos a quantidade de sulfato de sódio (em base seca) que pode ser recuperada.

$$\text{GRP} = \frac{m_{\text{DS}}}{m_{\text{T}}} \times 100 \% \quad (2)$$

Em que: “GRP” é o grau de recuperação do produto em %, m_{DS} a massa do sólido seco e m_{T} a massa total inicial em gramas. O GSR está diretamente relacionado com a eficiência de remoção de Cl^- , enquanto que o GRP está diretamente relacionado com a eficiência de recuperação do Na_2SO_4 .

As variáveis respostas escolhidas estão relacionadas com a eficiência do processo de lixiviação das cinzas, ou seja, se o grau de separação do rejeito (GSR) for de 0%, então não haverá distinção entre as fases, e conseqüentemente a remoção de cloreto será nula. Com relação ao grau de recuperação do produto (GRP), se este for 100%, de forma similar, também não haverá distinção das fases tampouco separação dos NPE's, pois estes estarão retidos no produto final.

3.4 Planejamento de experimentos

Após a análise preliminar em dois níveis (Apêndice B) constatou-se que o planejamento experimental em 3 níveis seria o mais indicado. Assim, foi utilizado o planejamento 3^3 (três níveis e três fatores) com adição de três pontos centrais totalizando em 30 experimentos.

A Tabela 5 apresenta a matriz de planejamento. Esta foi baseada nos fatores selecionados (temperatura, pH e concentração de lama) e executada em ordem aleatória, conforme consta na Tabela 5.

Tabela 5 - Matriz de Planejamento

Experimentos	Fatores		
	Temperatura (°C)	Concentração (%)	pH (-)
25	90	50	9
29	60	40	10
9	30	50	11
18	60	50	11
11	60	30	10
6	30	40	11
10	60	30	9
24	90	40	11
12	60	30	11
30	60	40	10
2	30	30	10
28	60	40	10
3	30	30	11
20	90	30	10
16	60	50	9
4	30	40	9
14	60	40	10
26	90	50	10
13	60	40	9
7	30	50	9
27	90	50	11
19	90	30	9
22	90	40	9
5	30	40	10
23	90	40	10
15	60	40	11
17	60	50	10
8	30	50	10
1	30	30	9
21	90	30	11

As variáveis respostas escolhidas estão relacionadas com a eficiência do processo de lixiviação das cinzas, ou seja, se o grau de separação do rejeito (GSR) for de 0%, então não haverá distinção entre as fases, e conseqüentemente, a remoção de Cl^- será nula. Com relação ao grau de recuperação do produto (GRP), se este for 100% de forma similar, também não haverá distinção das fases tampouco separação dos NPE's, pois estes estarão retidos no produto final.

Para a elaboração das planilhas eletrônicas de procedimento analítico e da matriz de planejamento foi utilizado o programa Microsoft Excel. Para a elaboração da matriz que efetua a combinação de todas as variáveis de interesse em todos os níveis foi utilizado o programa “*Statistica*” – que apresenta de maneira gráfica/tabular os dados experimentais alimentados e permite ajustar um modelo que representa a variável resposta em função dos fatores investigados.

A análise dos dados é feita pela interpretação da Tabela dos efeitos. As equações dos modelos geradas, por ajuste estatístico dos dados experimentais, foram manipuladas de forma a encontrar seus valores ótimos. Esses valores maximizam simultaneamente, o grau de separação do rejeito e o grau de recuperação do produto, em função dos parâmetros selecionados do processo.

3.5 Procedimento experimental na lixiviação das cinzas

Os ensaios de lixiviação foram realizados no laboratório de eficiência energética I da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) situado no Centro Universitário Norte do Espírito Santo (Ceunes) em São Mateus - ES.

Para cada um dos 30 ensaios iniciais de lixiviação foram utilizados 40 gramas de cinzas, pesadas em balança eletrônica multifuncional série MCS-51 com precisão de 0,1 mg, (Figura 19, a). Foi estabelecida a mesma quantidade, pois se fosse diferenciada a quantidade de cinzas dissolvida numa solução saturada, haveria a ocorrência de desvios nos graus de separação. Estes foram evidenciados quando os resultados foram comparados com os valores previstos (LARSSON, 2012). Para se atingir a quantidade desejada da concentração houve a variação apenas da quantidade mássica de água.

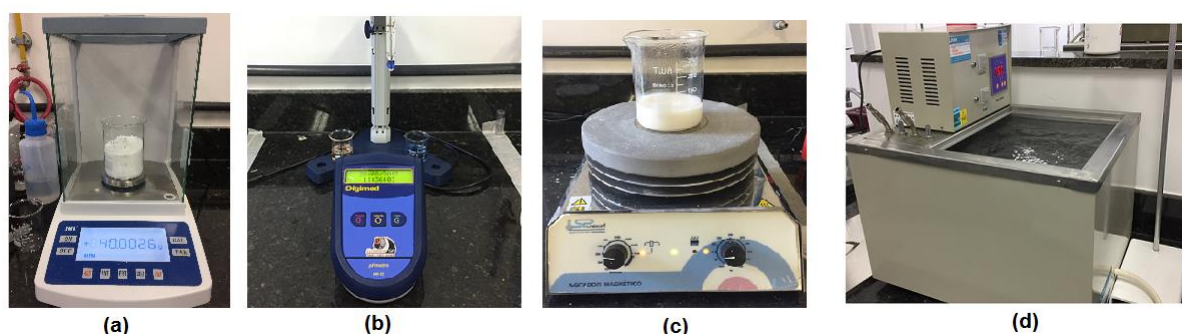
Dessa maneira foi adicionado a um becker de 250 ml exatamente 40 gramas de cinzas, e em seguida, a quantidade específica de água. Houve o cuidado de adicionar as cinzas somente quando a água estivesse na temperatura desejada, seguindo o planejamento e ordem dos experimentos conforme a Tabela 3. A todo o momento, a temperatura e os horários de cada fase foram atentamente monitorados utilizando termômetro e cronômetro.

Com a lama já formada no Becker, esta foi encaminhada para a fase de agitação. A lama foi submetida, simultaneamente, à adição de ácido sulfúrico (98%) para correção de seu pH para o valor estabelecido. Utilizou-se o pH-metro Digimed DM-22 com precisão de 0,01 para medir o pH da lama (Figura 19, b).

A lama manteve-se em agitação constante a 500 RPM por 05 minutos na chapa de aquecimento modelo SP-162 (Figura 19, c). Tempo superior na fase de agitação não resultou em aumento da porcentagem de extração (SATURNINO *et al.*, 2001).

A fase de sedimentação realizada em banho termostático (Figura 19, d) teve duração de vinte minutos; onde se tornou possível à manutenção da temperatura constante. Vale ressaltar que este tempo foi suficiente para decantar o produto, ou seja, evidenciando as duas fases geradas.

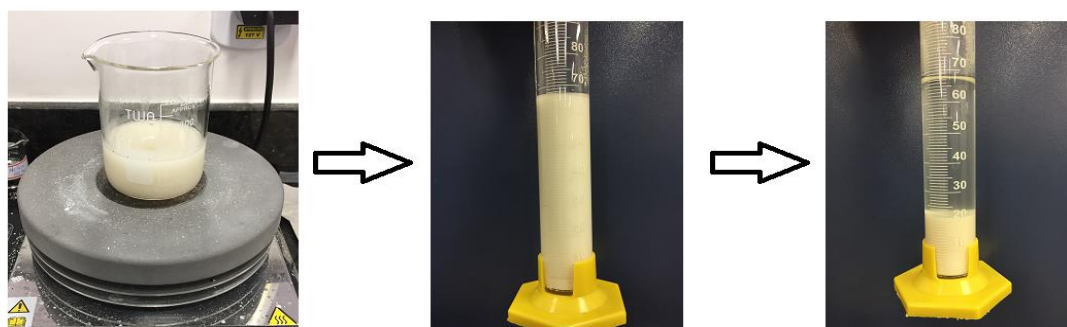
Figura 19 - Equipamentos utilizados na lixiviação



Fonte: Elaborado pelo autor

Com auxílio de uma proveta de 100 ml, foi possível visualizar o volume total que é a soma do volume ocupado do rejeito com o volume do produto decantado, obtendo-se, conseqüentemente o GSR, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Obtenção do GSR – grau de separação do rejeito



Fonte: Elaborado pelo autor

A lama foi novamente agitada manualmente por 30 s, para então seguir por uma filtração, com o auxílio de uma bomba de sucção e com um papel filtro qualitativo de 125 mm e gramatura de 80 g/m². A parte líquida, denominada de rejeito, foi coletada em frascos de vidro e reservada para análise química dos componentes presentes.

A parte sólida foi direcionada para uma estufa a 105°C permanecendo por um período de 4 horas para um peso constante, obtendo-se o produto seco (Figura 21). Vale ressaltar que o intervalo de tempo mínimo para atingir a desumidificação do produto corresponde a 02 horas. Assim, o tempo de 04 horas foi suficiente para remoção total de umidade.

Figura 21 - Estufa com as amostras



Fonte: Elaborado pelo autor

Com o auxílio de uma balança semi-analítica foi medido a quantidade (seca) de produto após a lixiviação, obtendo-se o GRP.

Os ensaios realizados em escala laboratorial seguido da filtração com papel se mostraram satisfatórios. Em todos eles, foi possível mensurar o percentual sedimentado para obtenção do grau de separação do rejeito (GSR), quanto o produto seco para o grau de recuperação do produto (GRP).

3.6 Análise dos componentes na cinza, no rejeito e no produto

Após os testes de lixiviação, as 60 novas amostras (30 de rejeito e 30 de produto) foram analisadas. Para a análise da cinza, produto e rejeito foram utilizadas 10 g, 15 g e 20 g de amostra, respectivamente. Essas quantidades foram suficientes para analisar sólidos totais, cloreto (Cl⁻), potássio (K⁺), sódio (Na⁺), carbonato (CO₃)⁻², sulfato (SO₄)⁻², carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfato de sódio (Na₂SO₄).

As amostras foram inseridas em um Becker de 250 ml e receberam 150 ml de água desmineralizada. Então, para auxiliar na dissolução dos sais, as amostras foram dispostas em uma chapa de aquecimento a 150°C por 20 min. As amostras, após esse processo, foram filtradas em papel filtro, e inseridas em um balão volumétrico de 1000 ml, completando com água desmineralizada. A Figura 22 ilustra essa etapa.

Figura 22 - Amostras filtradas e diluídas em 1 litro de água desmineralizada

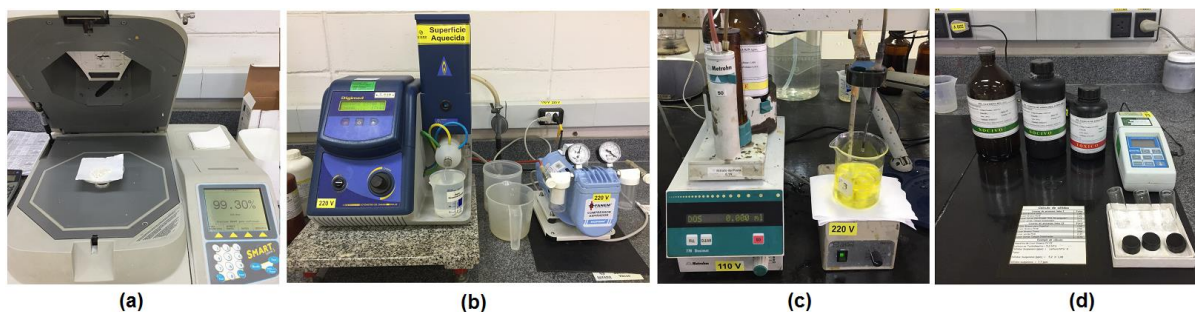


Fonte: Elaborado pelo autor

Essa nova quantidade de solução diluída na água e contida em cada balão de 1000 ml é suficiente para analisar os componentes presentes no rejeito e no produto.

Para o teor de sólidos foi utilizado o equipamento Smart system 5, modelo CEM que mede a desumidificação de 1 g da amostra em aproximadamente 5 minutos. A indicação e após a desumidificação da amostra o resultado é informado em % no display do equipamento (Figura 23,a). Para análise da concentração de K^+ e Na^+ , utilizou-se a fotometria de chama (Figura 23,b); - para análises de Cl^- e $(CO_3)^{-2}$ a titulometria (Figura 23, c); e, para análise do Na_2SO_4 o turbidímetro da marca Hexix, modelo 2100P (Figura 23, d).

Figura 23 - Equipamentos utilizados para análise dos componentes



Fonte: Elaborado pelo autor

3.7 Eficiência de remoção e recuperação

O desempenho da lixiviação é determinado pela habilidade de remover Cl^- e K^+ das cinzas (eficiência de remoção de Cl^- e K^+), ambos definidos nas equações 3 e 4 (GONÇALVES *et al.*, 2008).

$$\text{Cl}^-_{(\text{REM})} = \frac{M_{\text{Cl}^- (\text{cinza})} - M_{\text{Cl}^- (\text{produto})}}{M_{\text{Cl}^- (\text{cinza})}} \times 100 \% \quad (3)$$

$$\text{K}^+_{(\text{REM})} = \frac{M_{\text{K}^+ (\text{cinza})} - M_{\text{K}^+ (\text{produto})}}{M_{\text{K}^+ (\text{cinza})}} \times 100 \% \quad (4)$$

Em que: “ $M_{\text{Cl}^- (\text{cinza})}$ ” é a massa de cloreto presente na cinza em gramas, “ $M_{\text{Cl}^- (\text{produto})}$ ” a massa em gramas de cloreto presente no produto, “ $M_{\text{K}^+ (\text{cinza})}$ ” é a massa de potássio presente na cinza em gramas e “ $M_{\text{K}^+ (\text{produto})}$ ” a massa em gramas de potássio presente no produto.

A habilidade de recuperar Na^+ e $(\text{SO}_4)^{-2}$ das cinzas (eficiência de recuperação de sulfato e sódio, também conhecido como sulfidez) estão definidos nas equações 5 e 6 (GONÇALVES *et al.*, 2008):

$$\text{Na}^+_{(\text{REC})} = \frac{M_{\text{Na} (\text{produto})}}{M_{\text{Na} (\text{cinza})}} \times 100 \% \quad (5)$$

$$(\text{SO}_4)^{-2}_{(\text{REC})} = \frac{M_{\text{SO}_4 (\text{produto})}}{M_{\text{SO}_4 (\text{cinza})}} \times 100 \% \quad (6)$$

Além disso, as variáveis previamente definidas, o grau de separação do rejeito (GSR) e o grau de recuperação do produto (GRP) também são utilizados como variáveis de respostas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de lixiviação e a composição das amostras se encontram dispostas no Apêndice C. A matriz de planejamento com os fatores e todas as variáveis respostas está disposta em sequência no Apêndice D.

4.1 Efeito dos fatores sobre as variáveis respostas: GSR e GRP

Os efeitos de cada variável independente (termos lineares e quadráticos) e interações são calculados para as variáveis respostas: GSR e GRP. A Tabela 6 apresenta a estimativa dos efeitos significativos resultantes sobre essas variáveis, considerando apenas os efeitos que apresentaram p-valor < 5 % (nível de significância).

Tabela 6 - Estimativa dos efeitos para o GSR e GRP

	Efeito estimado (GSR)				Efeito estimado (GRP)			
	Efeito	Desvio padrão	t	p-valor	Efeito	Desvio padrão	t	p-valor
Média	37,44	1,37	27,34	< 0,01	14,75	0,45	32,53	< 0,01
T	—	—	—	—	3,82	1,17	3,27	< 0,01
C	-82,08	3,39	-24,2	< 0,01	25,87	1,17	22,09	< 0,01
C²	-39,55	2,87	-13,77	< 0,01	—	—	—	—
pH	-15,07	3,66	-4,12	< 0,01	3,34	1,17	2,85	0,01
T x C	12,02	4,15	2,89	0,01	—	—	—	—
T x pH	-10,45	4,38	-2,39	0,03	—	—	—	—

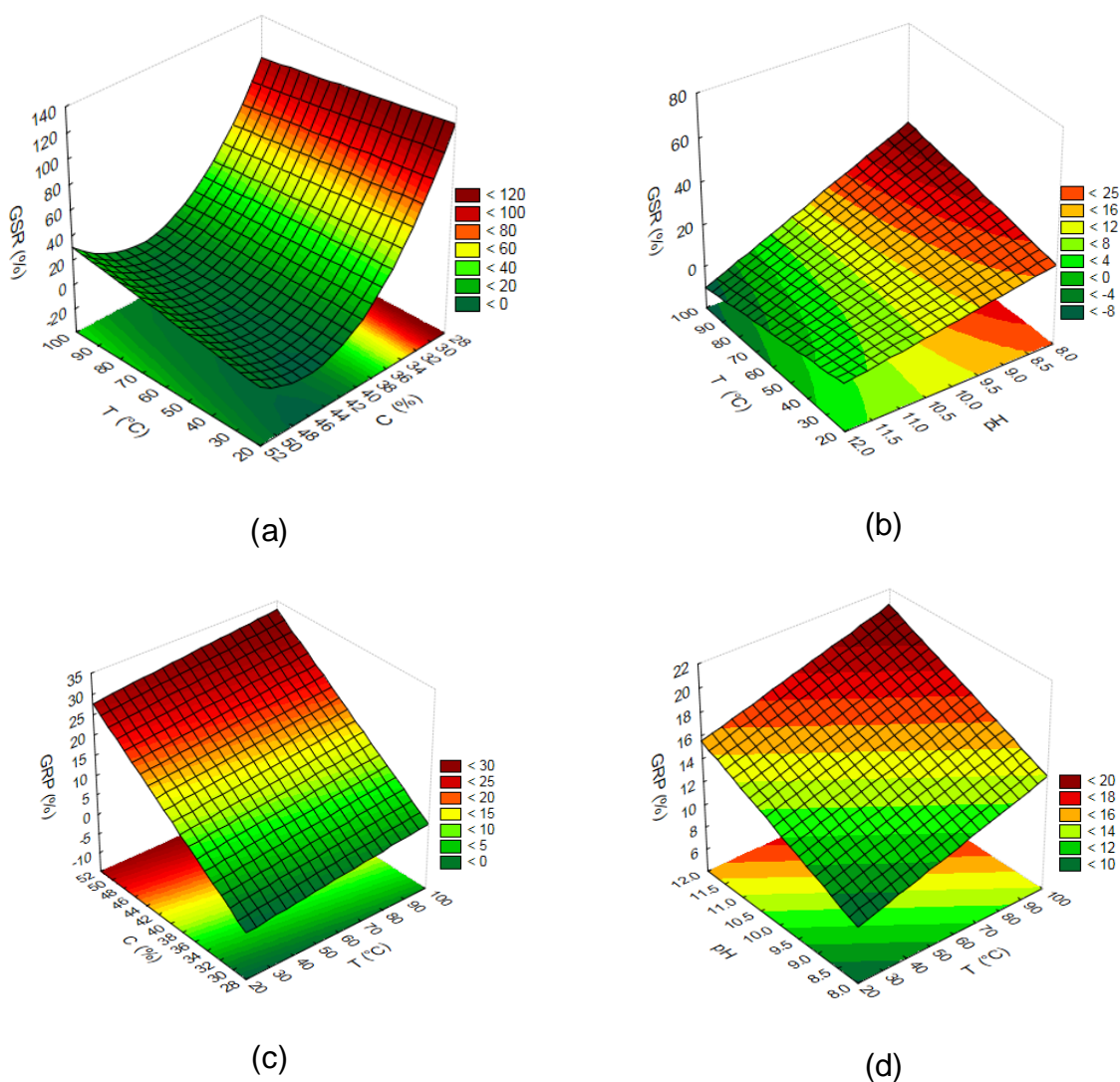
Conforme evidenciado na Tabela 6, o pH e a concentração mostraram ter efeito significativo para o GSR. Quanto menor o pH e a concentração da lama, maiores são os valores do GSR. Na prática, o uso de baixa concentração de lama, facilita a dissolução do sólido (cinza) na solução, obtendo maior quantidade de líquido a ser rejeitado. O emprego de baixos valores de pH alcalino promove a formação de carbonatos na solução e, conseqüentemente, aumenta-se o volume de solução líquida. Tais resultados contribuem para o aumento do GSR e redução do GRP.

A temperatura isolada (não mostrada na Tabela 6) não afeta o GSR. Entretanto, interações entre temperatura/concentração e temperatura/pH afetam o GSR.

Com relação ao GRP, os três fatores (pH, concentração de lama e temperatura) mostraram efeito sobre essa variável resposta. O efeito da concentração de lama sobre o GRP foi 6 vezes maior quando comparados aos outros dois fatores. Tal resultado pode ser atribuído à menor dissolução do sólido em suspensão à medida que as concentrações de lama aumentam, contribuindo para o ganho de GRP.

Considerando o intervalo de confiança de 95%, a Figura 24 mostra a superfície ajustada aos dados experimentais para o GSR (a, b) e o GRP (c, d).

Figura 24 - Gráficos de superfície para as variáveis: GSR (a,b) e GRP (c,d)

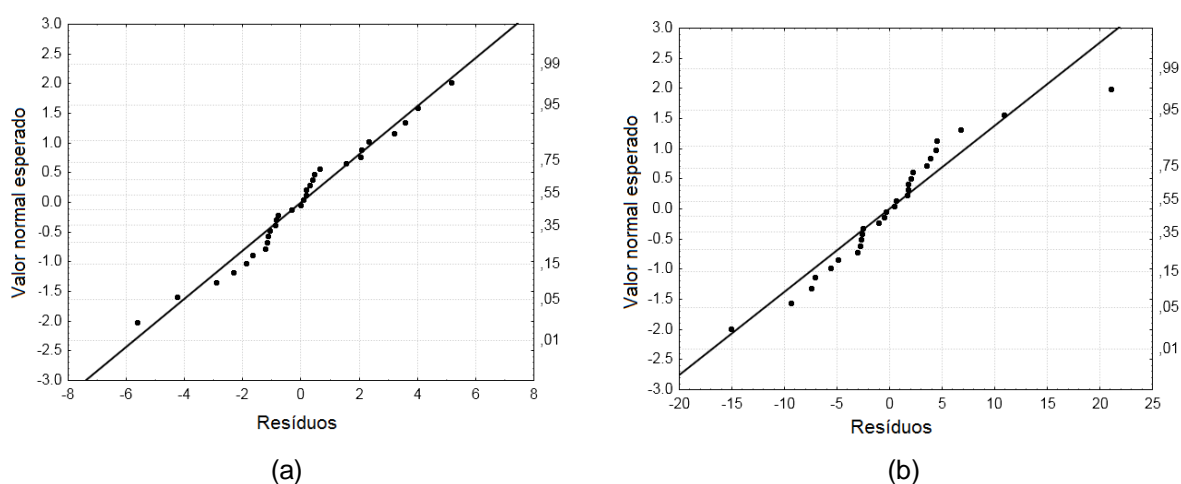


Conforme mostrado na Figura 24, maiores graus de separação do rejeito (GSR) são obtidos quando se utiliza baixas concentrações (Figura 24, a) e menores valores de

pH (Figura 24, b). Com relação ao GRP, a região ótima este é evidenciada quando se utiliza elevadas concentrações de cinza na lama (Figura 24, c); e alto valor de pH e temperatura (Figura 24, d).

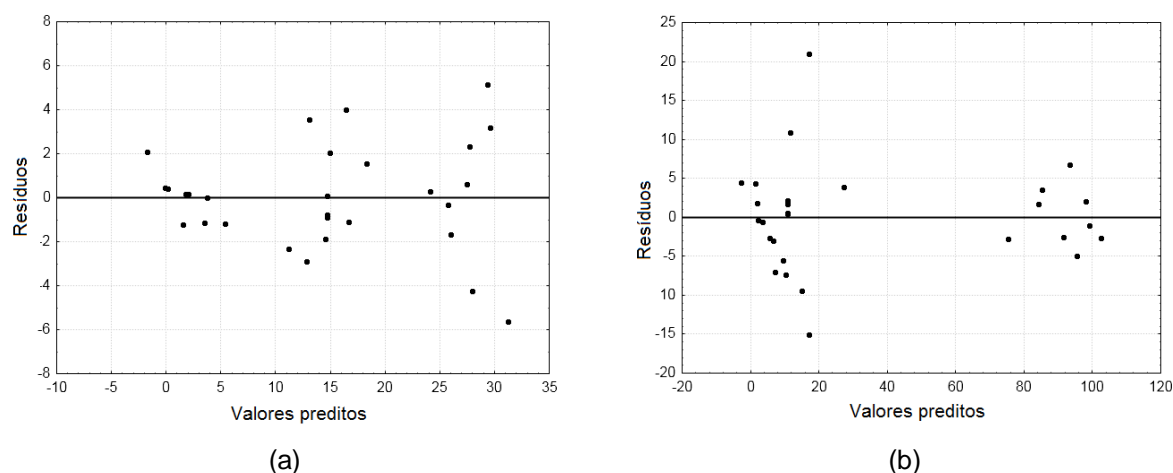
A Figura 25 mostra o gráfico de probabilidade normal como uma função dos resíduos. Com base na análise da Figura 25, pode notar-se que os resíduos são normalmente distribuídos ao longo da reta contínua normal esperada.

Figura 25 - Probabilidade normal x Resíduos: a) GSR, b) GRP.



A Figura 26 apresenta os resíduos como uma função dos valores preditos. Analisando os dados, pode-se comprovar que os resíduos estão aleatoriamente localizados em torno do zero.

Figura 26 - Valores preditos x Resíduos: a) GSR, b) GRP.



A partir da análise de resíduos mostrada nas Figuras 25 e 26, é possível afirmar que os modelos representados pelas equações 5 e 6 (mostradas na Tabela 7) são adequados para prever os valores do GSR e GRP frente a mudança nas variáveis do processo.

Tabela 7 - Modelos matemáticos utilizando variáveis codificadas: GSR e GRP

Faixa	R ²	Equações
30 < T < 90	0,974	$GSR = 37,4397 - 41,0422 C - 19,7771 C^2 - 7,5335 pH + 6,1 T \times C - 5,2258 T \times pH$ (5)
30 < C < 50		
9 < pH < 11	0,951	$GRP = 14,75267 + 1,911167 T + 12,93389 C + 1,671111 pH$ (6)

Em que o “GSR” é o grau de separação do rejeito expresso em %; o “GRP” é o grau de recuperação do produto em %; “T” a temperatura; “C” a concentração e “pH” o pH da lama.

4.2 Efeito dos fatores sobre as eficiências de remoção

Considerando um nível de significância de 5%, a Tabela 8 mostra apenas as estimativas dos efeitos resultantes e significativos (p-valor < 5%) para a eficiência de remoção de cloreto (Cl⁻ REM) e de potássio (K⁺ REM).

Tabela 8 - Estimativa dos efeitos para Cl⁻ REM e K⁺ REM

	Efeito estimado (Cl ⁻ REM)				Efeito estimado (K ⁺ REM)			
	Efeito	Desvio padrão	t(25)	p-valor	Efeito	Desvio padrão	t(25)	p-valor
Média	95,74	0,24	395,34	<0,01	95,08	0,30	312,12	<0,01
T	—	—	—	—	-1,79	0,79	-2,27	0,03
C	-8,69	0,62	-14,02	<0,01	-9,29	0,79	-11,81	<0,01
pH	-4,64	0,62	-7,50	<0,01	-4,60	0,79	-5,85	<0,01
C²	1,45	0,49	2,97	<0,01	—	—	—	—
C x pH	-4,63	0,76	-6,11	<0,01	-4,63	0,96	-4,81	<0,01

Como pode ser observado na Tabela 8, todos os três fatores apresentam efeito sobre a eficiência de remoção de potássio (K⁺ REM). Com relação à eficiência de remoção de Cl⁻, apenas a temperatura não apresentou efeito expressivo. A concentração de lama - termo mais expressivo – tem efeito duas vezes maior do que

o segundo fator (pH) sobre a remoção Cl^- . Todos os efeitos significativos isolados apresentam relação inversamente proporcional com as variáveis $\text{Cl}^- \text{ REM}$ e $\text{K}^+ \text{ REM}$.

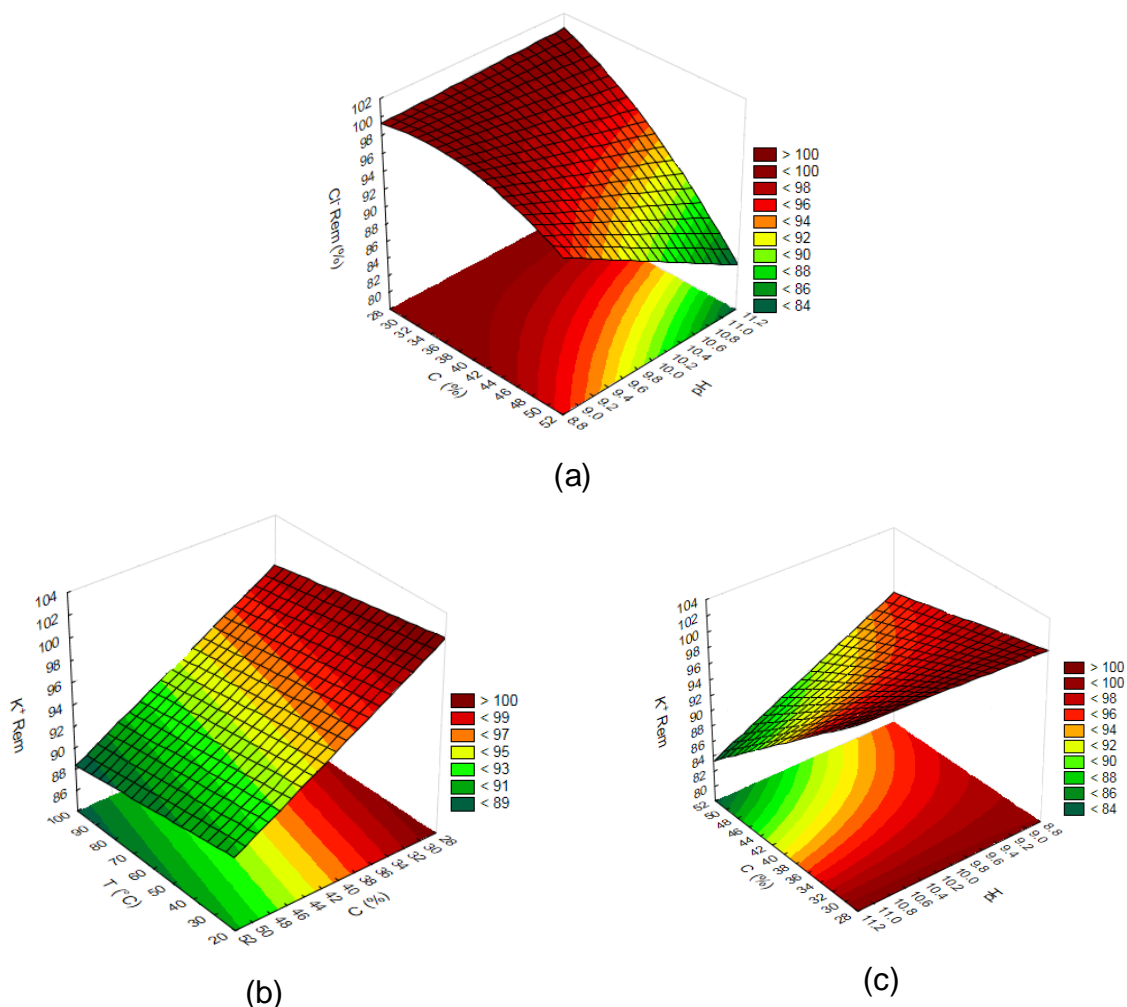
Para o Cl^- , pode-se observar que os valores de eficiência de remoção ($\text{Cl}^- \text{ REM}$) são mais elevados à medida que são utilizadas concentrações mais baixas de cinzas. Quando a quantidade de cinzas é aumentada, se torna necessário um menor volume de água para o processo.

No processo de lixiviação das cinzas, Saturnino et al. (2006) indicam o uso de altas concentrações e temperaturas devido à alta solubilidade do cloreto de sódio em água com o aumento de temperatura. No entanto, os autores afirmam que o efeito da temperatura não é tão expressivo quanto aquele provocado pela mudança da concentração. Isso pode ser atribuído à alta solubilidade de cloreto em água quando submetido a soluções alcalinas.

Com respeito ao pH, verifica-se que a maior eficiência de remoção de cloreto ocorre para valores de pH alcalino mais próximo ao neutro. Esse fato ocorre devido à adição de ácido sulfúrico (98%) ao sistema. Quando o pH na suspensão diminui, sua composição química é modificada para que a sedimentação e a eficiência aumentem. Em contrapartida, a sedimentação é dificultada em altos níveis de carbonato nas cinzas (acima de 5%), devido à formação de partículas e à alteração química da lama.

Já para o K^+ , maiores valores de concentração e pH implicam em uma redução da eficiência de remoção. A solubilidade do K^+ em água é alterada com o aumento da temperatura e do pH, isso explica o duplo efeito dessas variáveis na eficiência de remoção de potássio.

Considerando o intervalo de confiança de 95%, a Figura 27 apresenta o gráfico de superfície ajustado aos dados experimentais para a eficiência de remoção de Cl^- (a), e eficiência de remoção de K^+ (b, c).

Figura 27 - Gráfico de superfície para as variáveis Cl⁻ REM (a) e K⁺ REM (b,c)

Como pode ser observado na Figura 27, maiores eficiências de remoção de cloreto são obtidas com pH mais baixo e próximo ao neutro. Com relação à eficiência de remoção de potássio, concentrações mais baixas são preferidas.

Os modelos matemáticos para estimar a eficiência de remoção de cloreto e potássio são expressos respectivamente nas Equações 7 e 8 como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Modelo matemático usando variáveis codificadas para Cl⁻ REM e K⁺ REM

Faixa	R ²	Equações
30 < T < 90	0.922	Cl ⁻ REM = 95,739 – 4,344 C + 0,726 C ² – 2,322 pH – 2,316 CxpH (7)
30 < C < 50		
9 < pH < 11	0.89	K ⁺ REM = 95,076 – 0,894 T – 4,644 C – 2,300 pH – 2,316 CxpH (8)

Onde, "Cl⁻ REM" é a eficiência de remoção de cloreto em %; "K⁺ REM" é a eficiência de remoção de potássio em %; "T" a temperatura; "C" a concentração e "pH" o pH da lama.

4.3 Efeitos dos fatores sobre as eficiências de recuperação

Para análise estatística dos resultados, os efeitos independentes de cada variável (termos lineares e quadráticos), bem como as possíveis interações, também são calculados para as eficiências de recuperação. Considerando um p-valor inferior a 5%, a Tabela 10 representa apenas as estimativas dos efeitos resultantes para Na⁺ REC e (SO₄)⁻² REC.

Tabela 10 - Estimativa dos efeitos para Na⁺ REC e (SO₄)⁻² REC

	Efeito estimado (Na ⁺ REC)				Efeito estimado ((SO ₄) ⁻² REC)			
	Efeito	Desvio padrão	t(25)	p-valor	Efeito	Desvio padrão	t(25)	p-valor
Média	33,61	0,83	40,38	<0,01	20,68	0,60	34,44	<0,01
T	10,13	2,13	4,76	<0,01	7,26	1,55	4,68	<0,01
C	56,89	2,13	26,71	<0,01	35,59	1,55	22,96	<0,01
pH	5,38	2,13	2,52	0,02	-5,08	1,55	-3,28	<0,01
T²	3,44	1,68	2,04	0,05	—	—	—	—
C x pH	—	—	—	—	-6,67	1,90	-3,51	<0,01

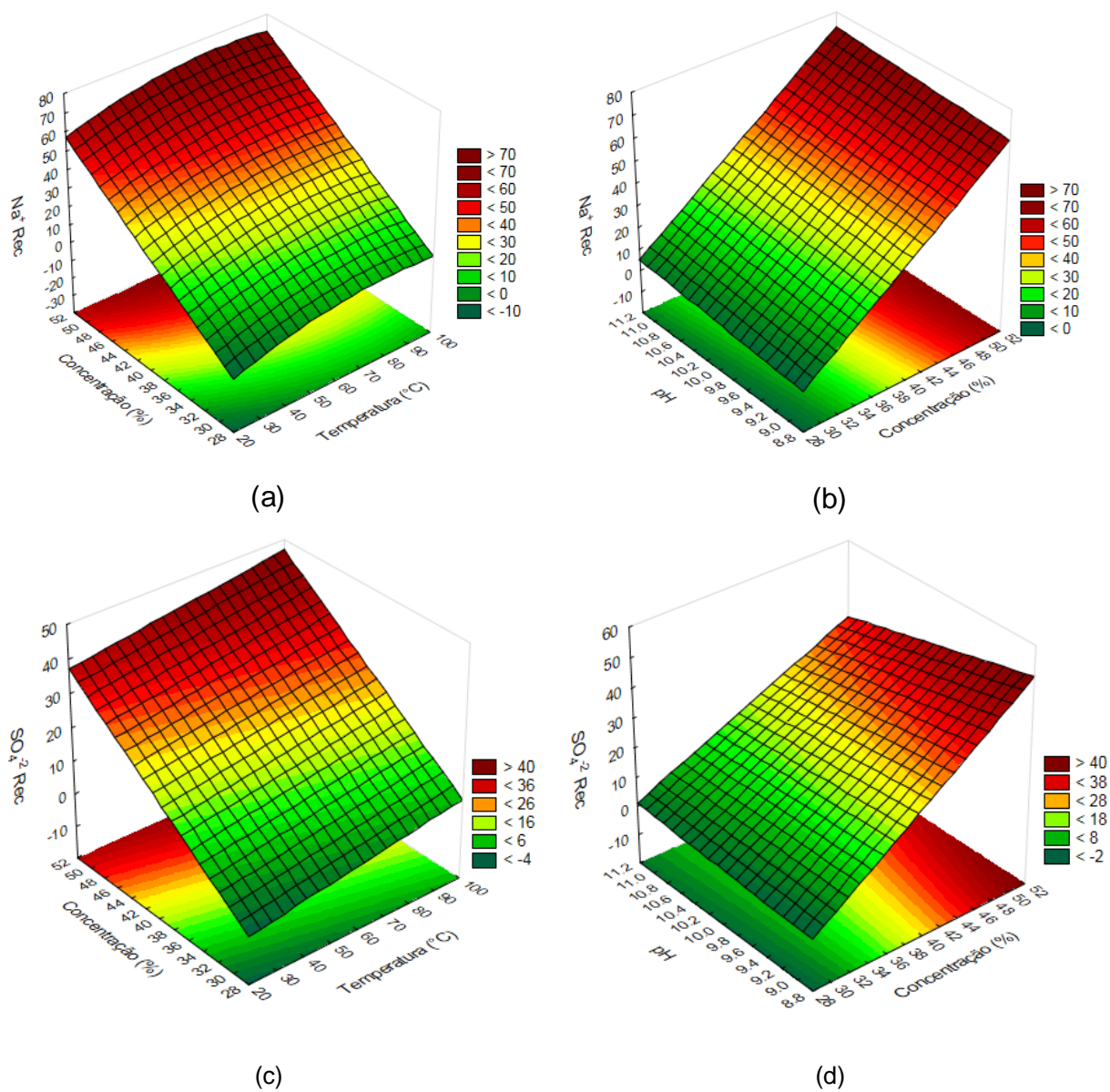
Quanto à eficiência de recuperação, as estatísticas mostradas na Tabela 10 revelam que todos os três fatores (temperatura, concentração de lama e pH) possuem efeito sobre as variáveis Na⁺ e (SO₄)⁻² REC. O efeito da interação concentração de lama/pH é apenas evidenciada sobre a variável (SO₄)⁻² REC.

Conforme demonstrado anteriormente por outras variáveis de resposta (GSR e GRP na Tabela 6), a concentração de lama continua sendo o fator principal que deve ser considerado na lixiviação. A concentração de lama apresenta efeito cinco vezes mais significativo do que o segundo fator (temperatura). Também, a concentração de lama apresenta uma relação diretamente proporcional com ambas as variáveis Na⁺ REC e (SO₄)⁻² REC. Essas variáveis estão relacionadas ao comportamento do GRP à medida que a temperatura, o pH e as concentrações são alteradas. Como

previamente mencionado, para altas concentrações de lama, a dissolução dos sólidos suspensos contribui para o ganho de sais. Isso explica o comportamento da Na^+ e $(\text{SO}_4)^{-2}$ REC com os fatores selecionados (temperatura, pH e concentração de lama).

Considerando o intervalo de confiança de 95%, a Figura 28 apresenta o gráfico de superfície para a eficiência de recuperação de Na^+ (a, b) e de $(\text{SO}_4)^{-2}$ (c, d) em função da concentração de lama, temperatura e pH.

Figura 28 - Gráfico de superfície para as eficiências de recuperação: Na^+ (a,b) e $(\text{SO}_4)^{-2}$ (c,d)



Como pode ser observado na Figura 28, maiores eficiências de recuperação de sulfato e sódio são obtidas com maiores concentrações de lama ao neutro. Com relação à eficiência de remoção de potássio, concentrações mais baixas são preferidas.

Os modelos matemáticos para estimar a eficiência de recuperação de sódio e sulfato são mostrados respectivamente nas Equações 9 e 10 na Tabela 11.

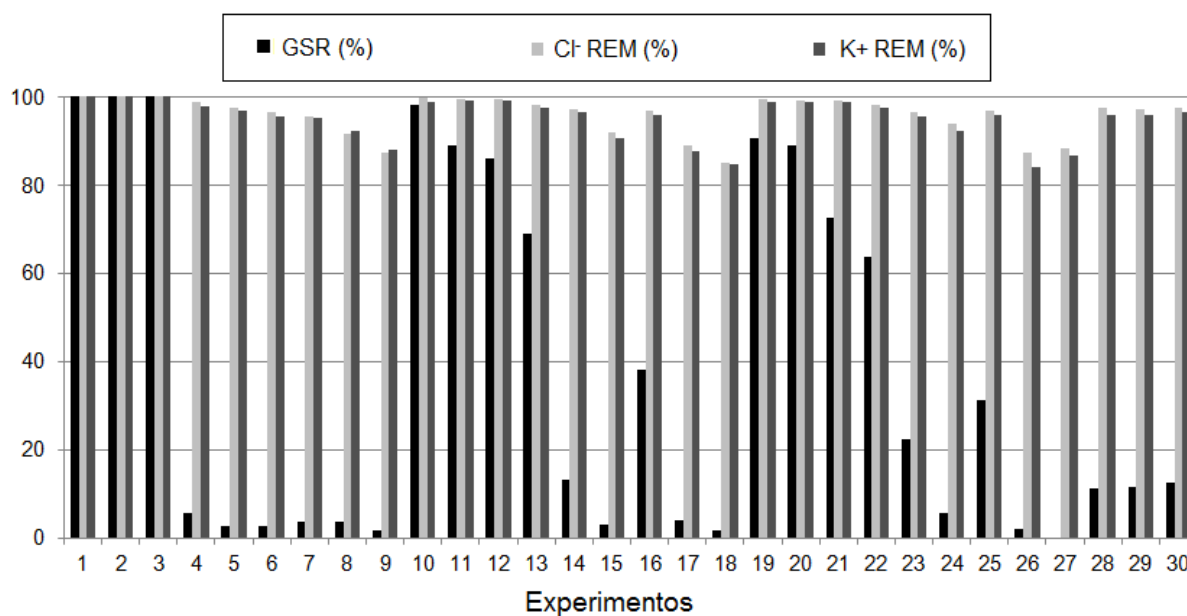
Tabela 11 - Modelo matemático usando variáveis codificadas para Na⁺ REC e (SO₄)⁻² REC

Faixa	R ²	Equações
30 < T < 90 30 < C < 50 9 < pH < 11	0,968	Na ⁺ REC = 33,613 + 5,067 T + 1,720 T ² + 28,444 C + 2.689 pH (9)
	0,958	(SO ₄) ⁻² REC = 20,677 + 3,628 T + 17,794 C - 2,539 pH - 3,333 Cx pH (10)

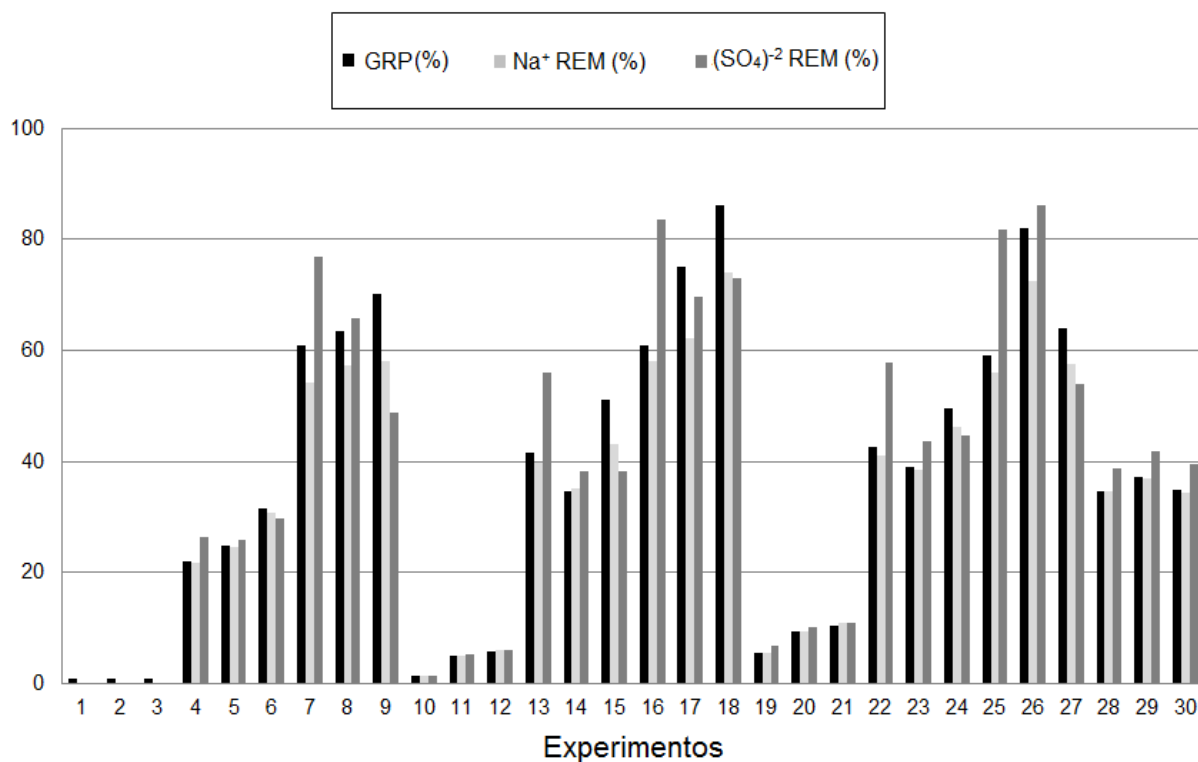
Onde, "Na⁺ REC" é a eficiência de recuperação de sódio expressada em %; "(SO₄)⁻² REC" é a eficiência de recuperação de sulfato em %; "T" a temperatura; "C" a concentração e "pH" o pH da lama.

4.4 Comparação entre as variáveis de resposta

A Figura 29 mostra as eficiências de remoção de Cl⁻ e K⁺ e os valores do GSR para cada teste experimental utilizado. Analisando a Figura 29, pode-se notar claramente que todas as variáveis respostas não seguem as mesmas tendências dos dados. Portanto, altos níveis de GSR não são suficientes para indicar altas eficiências de remoção de Cl⁻ e K⁺. Para as condições experimentais investigadas, verifica-se que as eficiências de remoção de cloreto e potássio (Cl⁻/K⁺ REM) são superiores a 80%.

Figura 29 - Comparação entre GSR, Cl⁻/K⁺ REM

Diferentemente do GSR, o GRP mostrado na Figura 30 pode ser usado como variável de processo para indicar quando é alcançada uma maior eficiência de recuperação de Na⁺ e (SO₄)⁻².

Figura 30 - Comparação entre GRP, Na⁺ / (SO₄)⁻² REC

4.5 Efeito do pH sobre o teor de $(\text{CO}_3)^{-2}$ em solução e sobre a eficiência de recuperação de Na_2SO_4

Considerando um nível de significância de 5% a Tabela 12 descreve a estimativa dos efeitos resultante para o teor de $(\text{CO}_3)^{-2}$, ou seja aqueles que apresentaram p-valor < 5 %.

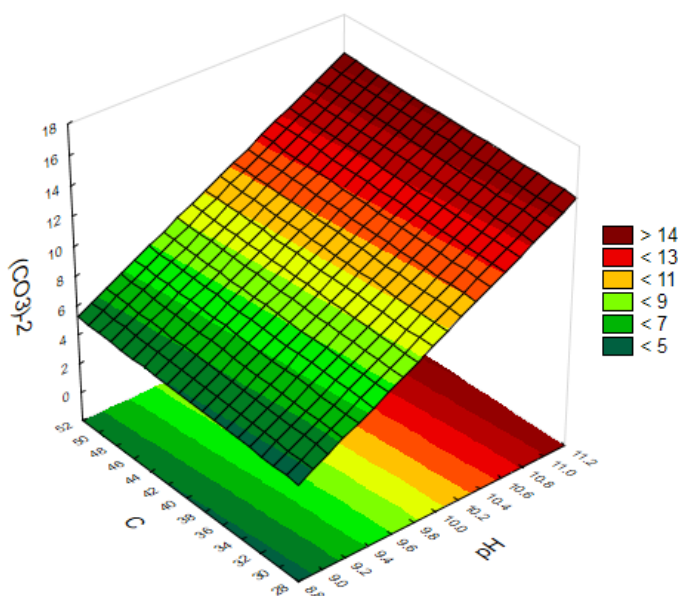
Tabela 12 - Estimativa dos efeitos para $(\text{CO}_3)^{-2}$

	Efeito	Desvio Padrão	t(26)	p-valor
Média	9,99	0,66	15,17	< 0,01
pH	8,53	1,70	5,02	< 0,01
pH x C	4,75	2,08	2,28	0,03
C x T	-6,59	2,08	-3,16	< 0,01

Pode ser observado na Tabela 12 que apenas o pH e as interações (pH/C e pH/T) possuem efeito sobre o teor de carbonato. O maior teor de carbonato (16,1 %) pode ser obtido no produto, quando empregado o nível mais alto de pH da lama (11,0).

Considerando o intervalo de confiança de 95%, a Figura 31 ilustra o efeito do pH e da concentração de lama sobre o teor de carbonato.

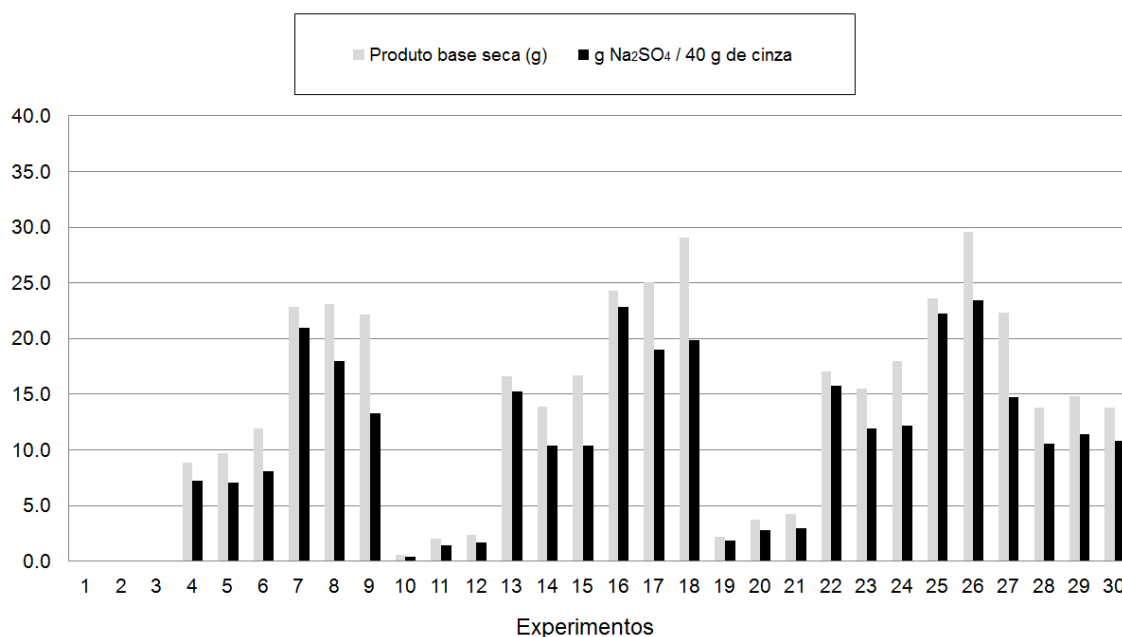
Figura 31 - Gráfico de superfície para o teor de $(\text{CO}_3)^{-2}$ no produto



De acordo com a Figura 31 é possível perceber que maiores teores de carbonato são obtidos em pH elevado da lama.

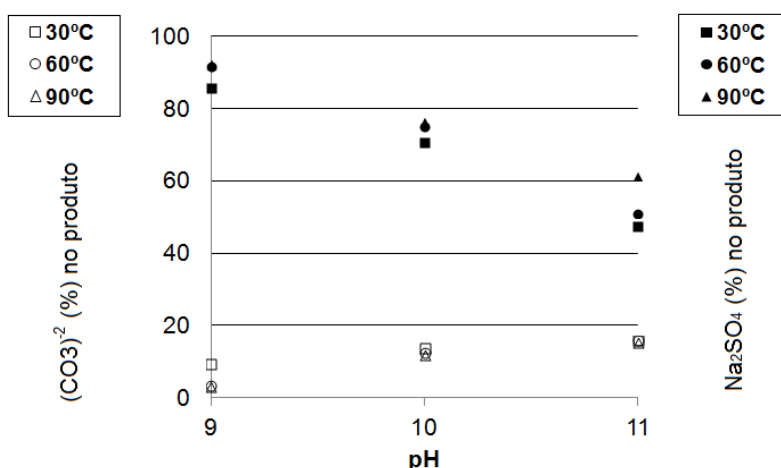
A Figura 32 mostra a eficiência de recuperação do sulfato de sódio nos testes de lixiviação. Na Figura 32, pode notar-se que o teor de sulfato de sódio contido no produto não é diretamente proporcional à massa total do produto (ou à concentração de lama); ao passo que o teor de sulfato de sódio depende significativamente do pH da lama.

Figura 32 - Eficiência de recuperação do Na_2SO_4



A Figura 33 mostra o teor de carbonato e também o teor de sulfato de sódio contido no produto (sólido recuperado) em função do pH, parametrizado a uma dada temperatura de suspensão. Pode-se observar que o teor de carbonato aumenta com o aumento do pH; enquanto que o teor de sulfato de sódio diminui com a redução do pH. Esses resultados se devem à adição de ácido sulfúrico, que contribui com o aumento da concentração do sulfato (íon) em solução, favorecendo a formação de sulfato de sódio. Além disso, ao adicionar H_2SO_4 (ácido sulfúrico) na solução ocorre a formação de ácido carbônico, diminuindo o teor de carbonato de sódio no produto.

Figura 33 - Teor de carbonato e sulfato de sódio pela variação do pH



4.6 Condições ótimas de operação

Com base nas condições operacionais investigadas nesta pesquisa para o processo de lixiviação das cinzas de caldeira de recuperação em indústria de papel e celulose, a Tabela 13 mostra a condição operacional ótima para obtenção de altas eficiências de recuperação de Na_2SO_4 e de remoção de Cl^- .

Tabela 13 - Fatores e condições ótimas das variáveis respostas.

Variáveis de resposta	Valor ótimo	Condições ótimas		
		T (°C)	C (m/m)	pH (-)
Eficiência de recuperação de Na_2SO_4	84%	60	50	9
Eficiência de remoção de Cl^-	97%			

Com relação à temperatura, os resultados dessa pesquisa estão de acordo com os dados de equilíbrio relatados por LILEY *et al.*, (1997). Considerando o intervalo de temperatura investigado (de 30 a 90°C), nota-se que a partir de 60°C a solubilidade do cloreto de sódio e do sulfato de Sódio não se alteram significativamente com a temperatura. Portanto, o nível de 60°C está fisicamente de acordo com aquele obtido pela análise dos dados obtidos com o planejamento de experimentos.

Apesar de ser relatado na literatura que a lixiviação de cinzas industriais utiliza concentrações da lama inferiores a 50%, foi possível observar que quando se utilizam concentrações mais elevadas são obtidos maiores valores de eficiência de recuperação de sulfato de sódio. Em geral, a escolha da indústria de celulose e papel pode provavelmente estar baseada em limites de extração pela dificuldade em se filtrar a polpa mais densa, conforme descrito por Wright (1956).

5. CONCLUSÃO

Com base no conjunto de condições operacionais e análises estatísticas, as seguintes conclusões podem ser apontadas:

- a concentração e o pH da lama afetam as variáveis de resposta: eficiência de remoção de cloreto (Cl^- REM), eficiência de remoção de potássio (K^+ REM), eficiência de recuperação de sódio (Na^+ REC) e eficiência de recuperação de sulfato (SO_4)⁻² REC;
- quanto menor o valor do pH, maior a quantidade de Na_2SO_4 recuperado no produto;
- diferentemente do grau de separação do rejeito (GSR), o grau de recuperação do produto (GRP) pode ser utilizado como variável de processo para indicar a eficiência de recuperação de Na^+ e (SO_4)⁻²;
- o modelo estatístico utilizado é adequado para prever as tendências dos dados da eficiência de recuperação do Na_2SO_4 , e
- as condições ótimas de operação para a recuperação de Na_2SO_4 e remoção de Cl^- podem ser alcançadas com 50 % de concentração de lama, pH 9,0 e temperatura de 60°C (experimento 16).

Em aplicações práticas, as concentrações de carbonato no produto são pouco exploradas. Os resultados indicam que o valor pH 9,0 na lama desempenha um papel importante, pois diminui o teor de carbonato no produto. Devido às altas eficiências de recuperação de cloreto e remoção de sulfato (>80%) encontrados nos experimentos, é possível reutilizar o produto (rico em sulfato de sódio) e remover o rejeito (rico em cloreto e potássio). Isso pode eventualmente reduzir o acúmulo de NPE (elemento não processado) na caldeira recuperação do ciclo do licor, reduzindo assim a corrosão de equipamentos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diferentes composições de cinzas podem afetar a quantidade de cinzas dissolvidas e a composição de diferentes íons em uma solução saturada. Por isso, mais trabalhos nessa área são necessários para melhor avaliar as eficiências no sistema de lixiviação de cinzas.

O uso de mais fatores e níveis além dos já utilizados neste trabalho (composição de cinzas, concentração e temperatura) é importante para desenvolver novos modelos de previsão de eficiência de recuperação de sulfato e remoção de cloreto.

Também, visando aumentar a eficiência de remoção de cloreto aliada à recuperação de sulfato são necessários estudos sobre alternativa de cristalização. Acredita-se que esse método seja viável tecnicamente, contudo análises econômicas são relevantes para aplicações industriais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **Sistemas de gestão ambiental: especificações e diretrizes para uso**. Rio de Janeiro, 1995.

ADAMS, T. N.; FREDERICK, W. M. J.; GRACE, T. M.; HUPPA, M.; IISA, K.; JONES, A. K.; TRAN, H. N. Kraft Recovery Boilers; **Tappi Press**; Atlanta; 1997.

CALADO, V. M. A.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de Experimentos Usando o Statistica. **E-papers Serviços Editoriais Ltda**: Rio de Janeiro, 2003.

CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento**. 1998. Tese de Doutorado, Sistemas de processos químicos e informática - Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1998.

DOLDÁN, J.; POUKKA, O.; SALMENOJA, K.; BATTEGAZZORE, M.; FERNANDEZ, V.; ELUÉN, I. Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern eucalyptus kraft pulp mill. **O papel**, v. 72, n. 7, p. 47-52, 2011.

EMUNDS, R. L.; CARDOSO, M.; MENDES, M. D.. Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose Kraft. **O Papel**, p.53-69, ago. 2006.

EPE. 2017. Balanço Energético Nacional 2017: Ano Base 2016. Rio de Janeiro, 2016. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Relatório final, disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf>

EPE. Balanço Energético Nacional 2017: Ano Base 2016. Rio de Janeiro, 2017. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Relatório síntese, disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2017_Web.pdf>

FAO, ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO (FAO). **Banco de Dados FAOSTAT**. 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/?#data/FO>>. Acesso em: 15 jun. 2017.

FERREIRA, L. M. G. A.; SOAREAS, M. A. R.; EGAS, A. P. V.; CASTRO, J. A. A. M. Selective removal of chloride and potassium in kraft pulp mills. **Tappi Journal**, v. 2, n. 4, p. 21-25, 2003.

FREDERICK, W. M. J. Black liquor properties. **Kraft recovery boilers**, p. 59-100, Atlanta, Georgia. USA, 1997.

FREITAS, T. M.; PORTO, P. S. S.; LIRA, T. S.; BACELOS, M. S.; Análise do processo de lixiviação das cinzas de caldeiras de recuperação química. p. 15076-15083. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014. [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015.

GONÇALVES, C.; TRAN, H.; BRAZ, S.; PUIG, F.; SHENASSA, R. Chloride and potassium removal efficiency of an ash leaching system. **Pulp & Paper Canada-Ontario**, v. 109, p.33, 2008.

GUIMARÃES, M. A. **Novo método para determinação da quantidade de recirculação de cinzas nas caldeiras de recuperação**. 2013. 53f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2013.

GUIMARÃES, M. A.; TRAN, H.; CARDOSO, M. A novel method for determining the internal recycled dust load in kraft recovery boilers. **Tappi Journal**, v. 13, n. 8, p. 27-34, 2014.

HART, P. W.; LINDSTROM, M. E.; COLSON, G. W.; WILEY, G. M. Nonprocess-element control in the liquor cycle using an ash leaching system. **Tappi Journal**. Vol. 9, n. 7, p. 7-13, 2010.

JARETUN, A.; ALY, G. "Leaching of chloride and potassium from electrostatic precipitator catch," **International Chemical Recovery Conference**, p. 961-970, 1998.

JOHANSSON, U. Different Methods for the Purge of Chlorides and Potassium from Electrostatic Precipitator Dust in the Kraft Mill. **Department of Chem. Engineering**. p.73. Stockholm, 2005.

JORDAN, J. M.; BRYANT, P. S. Cluster Rule impact on recovery boiler operations: Chloride and potassium concentrations in the kraft liquor cycle. **Tappi journal**, v. 79, n. 12, p. 108-116, 1996.

KINNARINEN, T; GOLMAEI, M; JERNSTROM, E; HAKKINEN, A. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills, **J. Clean. Prod.** 133, 953-964. 2016.

KINNARINEN, T; GOLMAEI, M; JERNSTROM, E; HAKKINEN, A. Effective removal of hazardous trace metals from recovery boiler fly ashes. **Journal of Hazardous Materials.** nov. 2017.

KNUTSOON, M.; ERIKSOON, M.; SARTORIO, L.C.; HUBERT, V.R.; FILHO, O.M. Experiences from first start-up of an ash leaching system. **Proceedings of the 2002 TAPPI Fall Technical Conference and Trade Fair** 369-374, San Diego, California, USA, 2002.

LILEY, P. E.; THOMSON, G. H.; FRIEND, D. G.; DAUBERT, T. E.; BUCK, E.. Physical and Chemical Data. In: PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers's Handbook**, 7ª edição, Estados Unidos: McGraw-Hill, 1997. p. 188-189.

MAEDA, S.; COSTA, E. R. O.; SILVA, H. D. Uso de Resíduos da Fabricação de Celulose e Papel e da Reciclagem de Papel. **Colombo: Embrapa Florestas**, dados eletrônicos, v. 17, n. 12, p. 2013, 2010.

MATA, R. A. **Efeitos do lixiviado de cinzas de precipitadores eletrostáticos de caldeiras de recuperação no tratamento biológico de efluentes de indústrias de polpa celulósica Kraft.** 2016. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de saneamento ambiental) – Programa de Pós Graduação em engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2016.

MIGUEIS, A. P. J. **Estudo de NPE na recuperação química do processo kraft da Celbi.** 2013. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal, 2013.

MINDAY, A. M.; REID, D. W.; BURKE, M. A.; BROWN, C. J. An overview of various strategies for balancing saltcake, chloride, and potassium levels in an ECF kraft mill.

Proceedings of the 1997 TAPPI Minimum Impact Mill Symposium, p. 115-130. San Francisco, CA, Oct. 23-24, 1997.

LARSSON, M. **Calculation tool for the treatment of electrostatic precipitator ash in Metso's ash leaching process**. 70 p. 2012. Master's Thesis. Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology. Gothenburg, Sweden, 2012.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo Comparativo das Sequências A/D (EP) DP e D (EP) DP para Branqueamento de Polpa de Eucalipto**. 2014. 55f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2014.

PORTO, A. S. **Utilização de resíduo industrial como carga mineral para a produção de tinta**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

PRAKASH, T. S.; MOUDGIL, B. M. Application of aqueous-aqueous separation technique for chloride removal from precipitator saltcake. **Proceedings of the 1994 non-chlorine conference**, Paper 12-4. Amelia Island Fl, march 6-10, 1994.

SATURNINO, D. M.; CARVALHO, G. G.; BRANDÃO, H. S. M.; LUTKENHAUS, M. G.; NOGUEIRA, M. M. N.; SUZUKI, R. Y.; CARDOSO, M.; ROCHA, S. D. F. Redução dos teores dos íons cloreto e potássio na unidade de recuperação de licor negro de eucalipto, **Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel**, 8 p. 2000.

SATURNINO, D. M.; CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; ROCHA, S. D. F. Redução dos teores de íons cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro de eucalipto. **O Papel**, setembro, 2001.

SATURNINO, D. M.; OLIVEIRA, E. D.; CARDOSO, M. Uma análise da eficiência do processo de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação para remoção de cloreto e potássio. **O papel**. São Paulo, vol. 67, nº 9, p. 74-85. 2006.

SEIDELL, A.; LINKE, W. F. Solubility of inorganic and metal organic compounds. 4a ed, **American Chemical Society**, Washington DC. Vol. 2, pp. 982-983, 1121-1123, 1965.

SHI, B.; ROUSSEAU, R.W.,. Crystal Properties and Nucleation Kinetics from Aqueous Solutions of Na₂CO₃ and Na₂SO₄. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 40, 1541-1547. 2001.

SOUZA, A. H. C. B. Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose. São Paulo:**CETESB**, 2008.

SPEROTTO, F. Q. A expansão do setor de celulose de mercado no Brasil: condicionantes e perspectivas. **Indicadores Econômicos FEE**, v. 41, n. 4, 2014.

THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R. M. Sodium recovery with chloride removal from electrostatic precipitator catch at coastal and/or closed-cycle mills using bipolar membrane electrodialysis. **Tappi journal**, 80 (6). 154-160, 1997.

TRAN, H. N. How Does A Kraft Recovery Boiler Become Plugged? **TAPPI Journal**, 69 (11) 102-106, 1986.

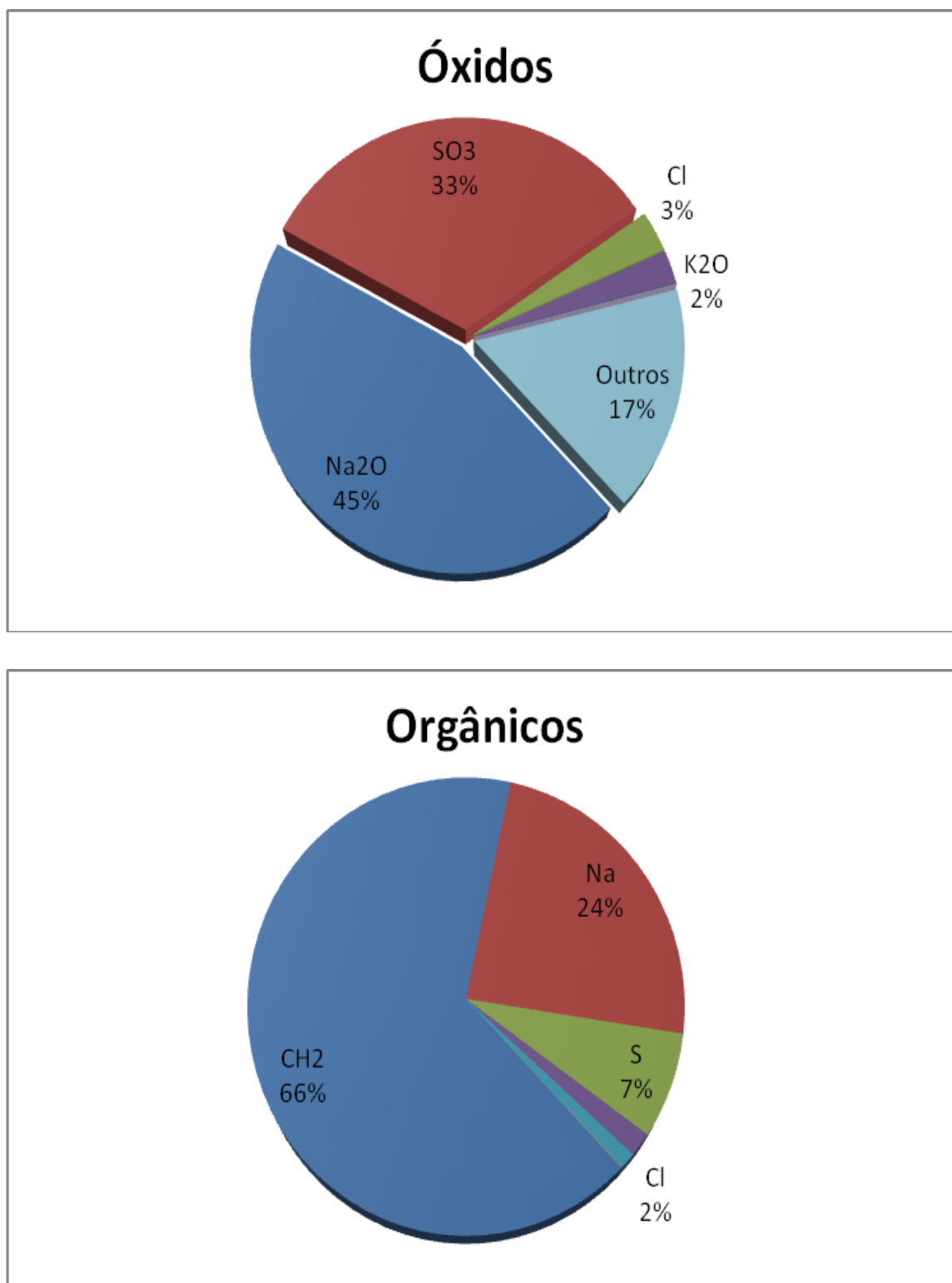
TRAN, H.; EARL, P. F. Chloride and potassium removal processes for kraft pulp mills: a technical review. **International Chemical Recovery Conference**, TAPPI/PACTAC. Charleston, SC. 2004.

TRAN, H.; VAKKILAINNEN, E. K. The kraft chemical recovery process. **TAPPI Kraft Pulping Short Course**, St. Petersburg, 2008.

WRIGHT, R. H.; Separation of sodium chloride from precipitator salt cake; Pulp and Paper Magazine of Canada; 57 (11): T171-T175; 1956.

8. APÊNDICE A

Figura A.1 - Análises de óxidos e orgânicos na UFU



9. APÊNDICE B

Tabela B.1 – Ensaio preliminares de lixiviação

Experimentos		1	2	3	4	5
Concentração	(%)	30.00	30.00	50.00	50.00	30.00
Temperatura	(°C)	60.00	60.00	60.00	60.00	90.00
pH	(-)	8.50	10.50	8.50	10.50	8.50
cinzas	(g)	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
água	(g)	93.33	93.33	40.00	40.00	93.33
Volume solução	(ml)	97.00	100.00	41.00	50.00	97.00
Volume sólido	(ml)	3.00	10.00	26.00	50.00	5.00
GSR	(%)	96.91	90.00	36.59	0.00	94.85
Massa final da lama	(g)	128.23	128.71	68.66	74.45	126.18
Densidade da lama	(Kg/l)	1.32	1.29	1.67	1.49	1.30
Massa do sólido seco	(g)	1.09	2.14	30.05	33.03	2.04
GRP	(%)	2.72	5.35	75.13	82.58	5.10

Experimentos		6	7	8	9	10
Concentração	(%)	30.00	50.00	50.00	40.00	40.00
Temperatura	(°C)	90.00	90.00	90.00	75.00	75.00
pH	(-)	10.50	8.50	10.50	9.50	9.50
cinzas	(g)	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
água	(g)	93.33	40.00	40.00	60.00	60.00
Volume solução	(ml)	98.00	39.00	43.00	67.00	66.00
Volume sólido	(ml)	17.00	29.00	43.00	50.00	51.00
GSR	(%)	82.65	25.64	0.00	25.37	22.73
Massa final da lama	(g)	126.67	65.43	67.84	94.00	92.99
Densidade da lama	(Kg/l)	1.29	1.68	1.58	1.40	1.41
Massa do sólido seco	(g)	3.81	32.58	22.99	16.05	16.46
GRP	(%)	9.52	81.44	57.49	40.12	41.15

Tabela B.2 – Resultados preliminares das análises de cinzas

Análises e Leitura	Cinza (1)	Cinza (2)	Média
Peso Úmido, g	10.11	11.42	10.76
Peso Seco, g	10.09	11.40	10.75
Sólidos, %	99.85	99.85	99.85
Somatório de massas, %	89.35	102.63	96.45
Cl, %	1.81	1.83	1.82
K, %	1.86	1.27	1.55
Na, %	33.89	30.66	32.18
Na₂CO₃, %	27.20	27.20	27.20
Na₂SO₄, %	58.47	72.33	65.88
CO₃⁻, %	15.40	15.39	15.40
SO₄⁻, %	39.53	48.90	44.54

Tabela B.3 – Resultados preliminares das análises de rejeito

Análises	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Peso Úmido, g	0.6	1.6	15.2	15.0	1.4	3.2	15.4	15.9	12.7	10.5
Peso Seco, g	0.6	1.6	15.2	12.9	1.4	3.2	15.4	13.7	12.5	10.5
Sólidos, %	94.2	99.3	99.8	85.8	99.8	99.7	99.8	86.2	98.3	99.9
Cl, %	0.3	0.4	0.2	0.8	0.2	0.4	0.3	0.8	0.4	0.3
K, %	0.5	0.4	0.2	0.7	0.3	0.5	0.4	0.7	0.5	0.4
Na, %	34.7	30.7	27.7	27.5	31.1	36.1	31.5	28.1	39.1	31.2
Na₂CO₃, %	27.6	26.6	1.0	25.5	11.5	27.5	1.5	25.5	20.4	21.1
Na₂SO₄, %	61.5	71.4	85.9	58.7	84.7	64.6	79.0	57.6	67.6	77.2
CO₃⁻, %	15.6	15.1	0.6	14.4	6.5	15.6	0.9	14.5	11.5	12.0
SO₄⁻, %	41.6	48.3	58.0	39.7	57.3	43.6	53.4	38.9	45.7	52.2

Tabela B.4 – Resultados preliminares das análises de produto

Análises	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Peso Úmido, g	26.1	21.2	21.7	20.0	23.4	20.1	18.0	20.1	20.8	20.4
Peso Seco, g	8.5	6.4	5.4	4.6	7.7	5.9	6.0	4.7	7.1	6.2
Sólidos, %	32.7	30.2	24.9	23.0	33.0	29.1	33.6	23.5	34.1	30.5
Cl, %	1.7	1.9	4.9	3.6	1.9	2.1	5.5	3.0	2.6	2.9
K, %	1.3	1.6	3.0	2.5	1.4	1.5	3.5	2.2	1.4	2.1
Na, %	26.7	27.8	23.9	25.4	24.6	27.7	23.1	26.4	25.9	28.5
Na₂CO₃, %	4.0	24.0	3.9	23.0	3.4	28.9	4.8	28.1	14.2	15.0
Na₂SO₄, %	47.3	28.1	39.7	17.1	57.7	24.9	42.2	16.6	45.7	44.0
CO₃⁻, %	2.3	13.6	2.2	13.0	1.9	16.4	2.7	15.9	8.0	8.5
SO₄⁻, %	31.9	19.0	26.8	11.5	39.0	16.8	28.5	11.2	30.9	29.8

10. APENDICE C

Tabela C.1 – Ensaios de lixiviação (continua)

Experi- mentos	Tempe- ratura (°C)	Concen- tração (%)	pH (-)	Água (g)	Cinza (g)	Volume da solução (ml)	Volume sólido (ml)	GSR (%)
1	30	30	9	93.33	40	104	0	100.0
2	30	30	10	93.33	40	103	0	100.0
3	30	30	11	93.33	40	101	0	100.0
4	30	40	9	60.00	40	73	69	5.5
5	30	40	10	60.00	40	72	70	2.8
6	30	40	11	60.00	40	71	69	2.8
7	30	50	9	40.00	40	55	53	3.6
8	30	50	10	40.00	40	53	51	3.8
9	30	50	11	40.00	40	56	55	1.8
10	60	30	9	93.33	40	101	2	98.0
11	60	30	10	93.33	40	101	11	89.1
12	60	30	11	93.33	40	100	14	86.0
13	60	40	9	60.00	40	68	21	69.1
14	60	40	10	60.00	40	69	60	13.0
15	60	40	11	60.00	40	69	67	2.9
16	60	50	9	40.00	40	50	31	38.0
17	60	50	10	40.00	40	50	48	4.0
18	60	50	11	40.00	40	54	53	1.9
19	90	30	9	93.33	40	95	9	90.5
20	90	30	10	93.33	40	99	11	88.9
21	90	30	11	93.33	40	98	27	72.4
22	90	40	9	60.00	40	66	24	63.6
23	90	40	10	60.00	40	67	52	22.4
24	90	40	11	60.00	40	69	65	5.8
25	90	50	9	40.00	40	45	31	31.1
26	90	50	10	40.00	40	48	47	2.1
27	90	50	11	40.00	40	45	45	0.0
28	60	40	10	60.00	40	71	63	11.3
29	60	40	10	60.00	40	70	62	11.4
30	60	40	10	60.00	40	72	63	12.5

Tabela C.2 – Ensaio de lixiviação (continuação)

Experimentos	Massa final da lama (g)	Densidade da lama (Kg/l)	Massa do sólido seco (g)	GRP (%)
1	136.5	1.313	0.31	0.8
2	134.2	1.303	0.37	0.9
3	131.8	1.305	0.36	0.9
4	102.2	1.400	8.84	22.1
5	100.1	1.390	9.94	24.8
6	97.8	1.377	12.64	31.6
7	83.5	1.519	24.40	61.0
8	79.3	1.495	25.45	63.6
9	81.5	1.455	28.08	70.2
10	131.6	1.303	0.55	1.4
11	131.0	1.297	1.99	5.0
12	128.5	1.285	2.34	5.8
13	96.1	1.414	16.65	41.6
14	97.0	1.405	13.89	34.7
15	95.7	1.387	20.44	51.1
16	76.4	1.528	24.34	60.9
17	76.2	1.524	30.02	75.0
18	77.6	1.437	34.51	86.3
19	123.6	1.301	2.23	5.6
20	127.3	1.286	3.73	9.3
21	125.5	1.280	4.22	10.5
22	92.3	1.398	17.04	42.6
23	93.8	1.401	15.58	38.9
24	93.6	1.357	19.89	49.7
25	71.1	1.580	23.68	59.2
26	74.3	1.549	32.79	82.0
27	67.5	1.500	25.64	64.1
28	98.5	1.387	13.86	34.6
29	97.2	1.389	14.84	37.1
30	99.9	1.387	13.96	34.9

Tabela C.3 – Resultados das análises de cinzas

Análises	Cinza (1)	Cinza (2)	Cinza (3)	Média
Peso Úmido, g	10.1	10.0	10.0	10.0
Peso Seco, g	10.0	10.0	10.0	10.0
Sólidos, %	99.8	99.8	99.9	99.8
Total mássico, %	98.4	99.2	98.8	98.8
Cl, %	2.1	2.1	2.1	2.1
K, %	1.6	1.8	1.8	1.8
Na, %	34.9	33.9	34.6	34.5
Na₂CO₃, %	27.1	26.5	26.8	26.8
Na₂SO₄, %	67.5	68.7	68.1	68.1
CO₃⁻, %	15.4	15.0	15.2	15.2
SO₄⁻, %	45.7	46.5	46.0	46.0

Tabela C.4 – Resultados das análises de rejeito (continua)

Análises	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)	Sólidos (%)	Total Massico (%)	Total dos ions (%)
1	20.2	6.1	30.2	28.5	29.5
2	20.5	6.1	29.9	28.7	29.5
3	21.6	6.4	29.5	28.6	28.9
4	22.9	7.8	34.0	33.8	33.8
5	25.7	8.5	33.2	32.7	32.9
6	20.2	6.7	33.1	32.5	33.0
7	20.1	6.9	34.4	33.4	33.9
8	20.3	6.7	32.8	31.2	31.9
9	20.5	6.6	32.2	31.6	31.9
10	24.6	7.5	30.6	29.5	30.3
11	21.0	6.2	29.8	28.7	29.5
12	20.8	6.1	29.2	28.7	29.1
13	24.2	7.7	31.8	30.2	31.2
14	22.2	7.0	31.6	31.1	31.5
15	21.3	6.5	30.3	29.5	30.0
16	20.4	6.3	30.8	29.1	30.1
17	20.3	6.2	30.4	29.1	29.7
18	20.2	6.1	30.2	29.6	30.1
19	21.7	7.0	32.2	31.3	31.9
20	20.7	6.3	30.3	29.7	30.0
21	22.8	6.7	29.1	28.3	28.7
22	24.0	7.4	31.0	29.1	29.9
23	20.3	5.8	28.6	27.7	28.2
24	21.4	6.2	28.8	27.5	28.2
25	20.8	7.0	33.5	32.8	33.0
26	21.0	6.1	29.2	28.8	29.0
27	20.7	5.8	28.0	26.9	27.2
28	23.4	7.4	31.8	30.9	31.3
29	25.4	7.7	30.2	29.5	29.9
30	20.8	6.6	31.5	30.6	31.2

Tabela C.4 – Resultados das análises de rejeito (continuação)

Análises	Cl ⁻ (%)	K ⁺ (%)	Na ⁺ (%)	(CO ₃) ⁻² (%)	(SO ₄) ⁻² (%)	Na ₂ CO ₃ (%)	Na ₂ SO ₄ (%)
1	2.1	1.8	9.8	4.5	11.2	8.0	16.6
2	2.2	1.8	10.4	8.4	6.6	14.9	9.8
3	2.3	1.6	10.7	12.2	2.1	21.5	3.1
4	2.6	2.3	10.3	4.7	13.9	8.3	20.5
5	2.6	2.3	10.5	7.2	10.2	12.7	15.1
6	2.8	2.3	11.9	13.0	3.0	23.0	4.4
7	3.6	2.9	10.4	6.2	10.8	10.9	16.0
8	3.8	3.2	10.5	10.3	4.1	18.3	6.0
9	3.6	3.0	10.8	12.8	1.6	22.6	2.3
10	2.2	1.7	10.0	4.7	11.7	8.3	17.3
11	2.4	1.8	10.7	9.7	5.0	17.1	7.3
12	2.3	2.0	10.8	12.7	1.4	22.4	2.0
13	3.1	2.5	10.1	5.3	10.3	9.4	15.2
14	3.1	2.4	10.2	8.0	7.8	14.1	11.6
15	3.3	2.4	10.2	10.6	3.5	18.6	5.2
16	4.3	3.3	9.1	5.9	7.5	10.4	11.1
17	4.2	3.3	9.3	8.7	4.2	15.3	6.2
18	4.1	3.3	9.4	9.0	4.2	16.0	6.2
19	2.2	1.8	10.2	3.9	13.8	6.9	20.4
20	2.4	1.8	10.4	9.2	6.2	16.3	9.1
21	2.6	2.0	10.4	11.7	2.1	20.7	3.1
22	3.5	2.6	9.2	4.6	10.0	8.2	14.8
23	3.6	2.4	9.1	8.4	4.7	14.8	6.9
24	3.5	3.2	9.3	9.9	2.2	17.5	3.3
25	4.8	3.3	9.5	6.1	9.4	10.8	13.9
26	4.9	3.3	8.4	8.0	4.4	14.1	6.5
27	4.6	4.1	7.6	7.0	3.9	12.3	5.8
28	3.0	2.0	10.4	7.9	8.0	14.0	11.9
29	3.0	2.5	9.8	8.3	6.2	14.7	9.2
30	3.0	2.4	10.4	8.4	7.0	14.8	10.3

Tabela C.5 – Resultados das análises de produto (continua)

Análises	Peso Úmido (g)	Peso Seco (g)	Sólidos (%)	Total massico (%)	Total dos íons (%)
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	6.5	6.5	99.1	99.4	99.9
5	7.9	7.7	96.7	97.1	97.9
6	9.2	8.7	93.5	94.0	94.6
7	15.2	14.2	92.3	92.7	93.5
8	15.1	13.7	89.4	89.9	90.8
9	15.1	11.9	77.4	78.2	78.9
10	0.2	0.2	98.1	98.8	99.3
11	1.3	1.3	98.1	99.1	99.7
12	1.7	1.7	98.6	99.2	99.9
13	14.4	14.4	98.5	99.1	99.9
14	11.6	11.5	98.3	99.0	99.9
15	15.0	12.3	80.7	81.2	81.9
16	15.0	15.0	98.3	99.1	99.9
17	15.1	12.6	82.8	83.0	83.5
18	15.1	12.7	83.5	84.0	84.3
19	1.2	1.2	98.6	99.4	99.9
20	2.8	2.7	98.6	98.9	99.9
21	3.4	3.4	98.2	99.1	99.8
22	15.0	15.0	98.6	99.4	99.9
23	14.4	14.3	98.5	98.8	99.5
24	15.5	14.0	89.7	90.2	90.5
25	15.0	15.0	98.8	99.2	99.8
26	15.4	13.9	89.7	89.8	90.2
27	15.1	13.2	86.4	87.0	87.2
28	11.9	11.8	98.7	99.0	99.8
29	12.3	12.3	98.1	98.8	99.8
30	11.3	11.1	97.4	97.9	98.8

Tabela C.5 – Resultados das análises de produto (continuação)

Análises	Cl ⁻ (%)	K ⁺ (%)	Na ⁺ (%)	(CO ₃) ⁻² (%)	(SO ₄) ⁻² (%)	Na ₂ CO ₃ (%)	Na ₂ SO ₄ (%)
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.3	0.5	34.0	9.6	55.0	17.0	81.4
5	0.5	0.6	34.1	14.0	47.8	24.8	70.8
6	0.6	0.6	33.5	16.1	43.2	28.4	63.9
7	0.4	0.4	30.7	3.2	58.1	5.7	85.9
8	0.7	0.5	31.0	10.0	47.7	17.6	70.6
9	1.0	0.8	28.5	16.0	32.1	28.3	47.4
10	0.9	3.7	33.5	13.2	47.5	23.3	70.3
11	0.5	0.8	35.1	14.2	48.5	25.2	71.8
12	0.5	0.6	35.2	15.2	47.8	26.9	70.6
13	0.2	0.3	33.0	3.5	62.0	6.2	91.7
14	0.4	0.5	34.8	12.7	50.7	22.4	75.0
15	0.8	0.8	29.2	15.9	34.4	28.1	50.9
16	0.3	0.3	32.9	2.3	63.3	4.1	93.6
17	0.8	0.7	28.6	10.2	42.8	18.0	63.3
18	0.9	0.8	29.6	13.8	38.9	24.3	57.5
19	0.6	0.8	33.9	8.7	55.3	15.3	81.8
20	0.5	0.5	34.6	13.5	49.9	23.8	73.8
21	0.4	0.4	35.4	15.3	47.5	27.0	70.3
22	0.2	0.3	33.2	3.2	62.6	5.6	92.5
23	0.5	0.5	34.2	12.0	51.6	21.2	76.4
24	0.7	0.7	32.0	15.3	41.5	27.0	61.4
25	0.3	0.3	32.7	2.4	63.5	4.3	94.0
26	0.8	0.9	30.5	9.3	48.3	16.5	71.5
27	1.0	0.9	30.9	15.3	38.9	27.1	57.5
28	0.4	0.5	34.4	12.3	51.4	21.7	76.1
29	0.4	0.5	34.5	11.6	51.9	20.5	76.8
30	0.4	0.4	33.9	10.9	52.3	19.3	77.3

11. APÊNDICE D

Tabela D.1 – Matriz de planejamento com os fatores e as variáveis respostas

Experimentos	Fatores			Vaiáveis Respostas					
	T (°C)	C (%)	pH (-)	GSR (v/v)	GRP (m/m)	Cl ⁻ REM (%)	K ⁺ REM (%)	Na ⁺ REC (%)	(SO ₄) ⁻² REC (%)
1	30	30	9	100	1	100,0	100,0	0,0	0,0
2	30	30	10	100	1	100,0	100,0	0,0	0,0
3	30	30	11	100	1	100,0	100,0	0,0	0,0
4	30	40	9	5	22	98,8	97,7	21,8	14,1
5	30	40	10	3	25	97,5	96,7	24,6	13,8
6	30	40	11	3	32	96,5	95,5	30,7	15,8
7	30	50	9	4	61	95,4	95,1	54,3	41,1
8	30	50	10	4	64	91,7	92,1	57,2	35,2
9	30	50	11	2	70	87,3	88,0	58,0	26,1
10	60	30	9	98	1	99,8	98,9	1,3	0,8
11	60	30	10	89	5	99,6	99,1	5,1	2,8
12	60	30	11	86	6	99,4	99,2	6,0	3,2
13	60	40	9	69	42	98,1	97,4	39,9	30,0
14	60	40	10	13	35	97,2	96,4	35,0	20,4
15	60	40	11	3	51	92,0	90,6	43,2	20,4
16 *	60	50	9	38	61	97,0	95,9	58,1	44,7
17	60	50	10	4	75	89,0	87,8	62,2	37,3
18	60	50	11	2	86	85,2	84,6	74,1	39,0
19	90	30	9	91	6	99,3	99,0	5,5	3,6
20	90	30	10	89	9	99,2	98,8	9,4	5,4
21	90	30	11	72	11	99,1	98,9	10,8	5,8
22	90	40	9	64	43	98,2	97,4	41,1	30,9
23	90	40	10	22	39	96,5	95,7	38,6	23,3
24	90	40	11	6	50	93,8	92,4	46,2	23,9
25	90	50	9	31	59	96,9	96,0	56,1	43,6
26	90	50	10	2	82	87,3	84,0	72,6	46,0
27	90	50	11	0	64	88,4	86,8	57,5	28,9
28	60	40	10	11	35	97,4	96,0	34,6	20,7
29	60	40	10	11	37	97,1	95,9	37,1	22,3
30	60	40	10	13	35	97,4	96,4	34,3	21,2

* ponto ótimo.