

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA JULIA CASTRO DE MESQUITA BARROS

**ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE SÓDIO A PARTIR DAS CINZAS DE
CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

SÃO CARLOS - SP
2024

MARIA JULIA CASTRO DE MESQUITA BARROS

**ANÁLISE DA RECUPERAÇÃO DE SÓDIO A PARTIR DAS CINZAS DE
CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção do
título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

São Carlos - SP
2024

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 19 de setembro de 2024 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo, DEQ/UFSCar

Convidado: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Edson Luiz Silva, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

À minha família, agradeço pelo apoio incondicional, pelas palavras de conforto e incentivo e, principalmente, por acreditarem e confiarem em mim durante toda a minha trajetória. Aos meus pais, Almir e Ismênia, vocês são exemplos de força, coragem e dedicação. Cheguei até aqui porque vocês pavimentaram com muito esforço e carinho a minha caminhada. Ao meu irmão, Gabriel, sua determinação e leveza me guiam em todos os passos, obrigada por ser minha referência.

As amigas que construí durante esses anos, deixo aqui toda a minha gratidão, vocês foram essenciais. Em especial, agradeço à segunda família que formei em São Carlos. Luiza, Luanna, Laura, Anna Júlia, Diego, Gabriele e Luana, vocês são sinônimos de apoio, companheirismo e, principalmente, alegria. Guardo um pouco de cada um comigo, sem vocês não teria chegado até aqui, muito obrigada.

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar por todo o desenvolvimento pessoal e profissional durante a graduação. Em especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. André Bernardo, por todos os ensinamentos, paciência e compreensão durante o desenvolvimento do trabalho. À minha banca, Prof. Dr. Edson Luiz Silva e Prof. Dr. Fábio Bentes Freire, agradeço por todas as sugestões de melhoria, compreensão e empenho em realizar a defesa do trabalho.

RESUMO

Nas últimas décadas, observou-se no cenário mundial o crescimento significativo da indústria de papel e celulose, com o Brasil alcançando a marca de segundo maior produtor. Atrelado a esse desenvolvimento, a busca pela redução de custos e de impactos ambientais se tornou um dos objetivos dessa indústria. Nesse contexto, as cinzas das caldeiras de recuperação se destacam devido à sua elevada geração e à presença de compostos essenciais para o processo, como carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Além dos sais de interesse, as cinzas também são compostas por elementos não processáveis (NPEs), como o cloreto (Cl^-) e potássio (K^+), que representam um dos maiores gargalos para a indústria, já que o acúmulo dentro do circuito acarreta em incrustações, corrosão e, conseqüentemente, em alterações nas condições operacionais adequadas e na redução da eficiência de produção. Com o objetivo de reduzir a concentração dos NPEs e, simultaneamente, garantir resultados satisfatórios para a recuperação dos sais de sódio, são empregadas as técnicas de lixiviação ou cristalização para o tratamento das cinzas. Utilizando a modelagem de eletrólitos no simulador de processos Aspen Plus 2010, este trabalho analisou a pureza dos cristais obtidos e a temperatura de aderência dos depósitos ao final dos tratamentos citados, sendo as variáveis avaliadas a concentração de sólidos (1,1; 1,3 e 1,5), temperatura da água (35°C e 75°C), temperatura das cinzas (90°C e 120°C) e pressão do sistema (0,3 bar e 1 bar). No processo de lixiviação, as condições ótimas de operação resultaram na recuperação de 92,5% do Na_2SO_4 , de 83,2% do Na_2CO_3 e temperatura de aderência na faixa de 800 a 850°C . Para a cristalização, a recuperação do sulfato de sódio foi em torno de 89,7%, na faixa de 53,7 a 77,3% para o carbonato de sódio e temperatura de aderência entre 750 e 850°C . Os resultados demonstram que as técnicas de lixiviação e cristalização são tratamentos viáveis e consolidados para garantir estabilidade operacional, sendo que valores mais altos de concentração de sólidos, temperatura e pressão acarretam em maior seletividade da corrente dos compostos de interesse.

Palavras-chave: papel e celulose; recuperação de sódio; cloreto; potássio; tratamento cinzas caldeiras de recuperação.

ABSTRACT

In recent decades, the pulp and paper industry has grown significantly worldwide in recent decades, with Brazil becoming the second largest producer. In line with this development, the search for cost and environmental impact reduction has become one of the industry's goals. In this context, ash from recovery boilers stands out due to its high generation and the presence of compounds essential to the process, such as sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium sulfate (Na_2SO_4). In addition to the salts of interest, ash is also composed of non-processable elements (NPEs), such as chloride (Cl^-) and potassium (K^+), which represent one of the biggest bottlenecks for the industry, since accumulation within the circuit leads to scale, corrosion and, consequently, changes in adequate operating conditions and reduced production efficiency. To reduce the concentration of NPEs and, simultaneously, ensure satisfactory results for the recovery of sodium salts, leaching or crystallization techniques are used to treat ash. Using electrolyte modeling in the Aspen Plus 2010 process simulator, this study analyzed the purity of the crystals obtained and the adhesion temperature of the deposits at the end of the treatments mentioned above, with the evaluated variables being the concentration of solids (1.1; 1.3, and 1.5), water temperature (35°C and 75°C), ash temperature (90°C and 120°C) and system pressure (0.3 bar and 1 bar). In the leaching process, the optimal operating conditions resulted in the recovery of 92.5% of Na_2SO_4 , 83.2% of Na_2CO_3 , and a sticky temperature in the range of 800 to 850°C . For crystallization, the recovery of sodium sulfate was around 89.7%, in the range of 53.7 to 77.3% for sodium carbonate and a sticky temperature between 750 and 850°C . The results demonstrate that leaching and crystallization techniques are viable and consolidated treatments to ensure operational stability, with higher solids concentration, temperature, and pressure resulting in greater selectivity of the stream of compounds of interest.

Keywords: pulp and paper; sodium recovery; chloride; potassium; ash treatment recovery boilers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais países produtores de celulose em 2022 (milhões de toneladas).	1
Figura 2 - Trajetória da produção, exportação, consumo e importação da celulose no Brasil (milhões de toneladas).	1
Figura 3 - Principais destinos da exportação da produção da indústria brasileira de árvores plantadas em 2022 (US\$ milhões).	2
Figura 4 - Molécula de celulose.	6
Figura 5 - Processo produtivo <i>kraft</i> simplificado.	11
Figura 6 - Descascador de toras do tipo tambor.	12
Figura 7 - Picador de disco.	12
Figura 8 - Peneira vibratória para seleção dos cavacos.	13
Figura 9 - Pátio de madeira.	13
Figura 10 - Esquema de um digestor contínuo.	15
Figura 11 - Sistema de depuração pressurizado.	16
Figura 12 - Filtro rotativo à vácuo.	16
Figura 13 - Prensas de lavagem.	17
Figura 14 - Comparação entre a polpa durante as etapas da lavagem.	17
Figura 15 - Sequência de branqueamento do tipo EFC.	18
Figura 16 - Comparação entre a polpa durante os estágios de branqueamento.	19
Figura 17 - Esquema sistema de evaporação de múltiplos efeitos.	21
Figura 18 - Esquema de uma caldeira de recuperação química.	23
Figura 19 - Esquema da alimentação de licor e entradas de ar em uma caldeira de recuperação química.	24
Figura 20 - Esquema dos arranjos de alimentação do ar de combustão primário, secundário e terciário.	25
Figura 21 - Placa de espalhamento utilizada na alimentação de licor.	26
Figura 22 - Esquema das etapas da queima do licor.	26
Figura 23 - Distribuição das principais reações químicas em uma caldeira de recuperação.	27

Figura 24 - Ciclo de reação do sulfeto e sulfato de sódio.	28
Figura 25 - Fluxograma dos gases de exaustão em uma caldeira de recuperação.	29
Figura 26 - Esquema precipitador eletrostático.	30
Figura 27 - Sistema de filtro à disco pressurizado.	32
Figura 28 - Esquema forno rotativo de cal.	32
Figura 29 - Efeito do cloreto em função do potássio na temperatura de aderência.	36
Figura 30 - Efeito das razões molares de cloreto e potássio na temperatura de aderência.	36
Figura 31 - Sistema de lixiviação das cinzas de precipitadores proposto pela Kvaerner.	39
Figura 32 - Sistema de cristalização integrada das cinzas de precipitadores (HPD CRP) proposto pela Veolia.	41
Figura 33 - Fluxograma simulação do processo de lixiviação das cinzas.	44
Figura 34 - Fluxograma simulação do processo de cristalização das cinzas.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de madeiras de fibra curta e de fibra longa.	4
Tabela 2 - Composição típica de madeiras e outras matérias-primas vegetais.	5
Tabela 3 - Composição típica do licor preto da madeira de eucalipto.	20
Tabela 4 - NPEs, principais rotas de entrada e problemas operacionais.	34
Tabela 5 - Composição química de um depósito.	35
Tabela 6 - Composição típica das cinzas dos precipitadores das caldeiras de recuperação.	37
Tabela 7 - Composição das cinzas dos precipitadores utilizada para as simulações.	43
Tabela 8 - Espécies iônicas e sais formados no sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-Na}_2\text{CO}_3\text{-KCl}$.	44
Tabela 9 - Cenários para análise da eficiência da lixiviação e da pureza dos cristais obtidos.	45
Tabela 10 - Cenários para análise da eficiência da cristalização e da pureza dos cristais obtidos.	46
Tabela 11 - Fluxo mássico (kg/h) de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 na corrente de cristais para os cenários 1 e 2.	47
Tabela 12 - Resultados da eficiência do processo de lixiviação para os cenários 1 e 2.	49
Tabela 13 - Resultados das razões molares de cloreto e potássio em % antes e após o tratamento para o cenário ótimo.	49
Tabela 14 - Fluxo mássico (kg/h) de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 na corrente de cristais para os cenários 1 e 2.	50
Tabela 15 - Resultados da eficiência do processo de cristalização para os cenários 1 e 2.	51
Tabela 16 - Resultados das razões molares de cloreto e potássio em % antes e após o tratamento para os cenários ótimos.	52

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Lista De Figuras	v
Lista De Tabelas.....	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 CELULOSE: DEFINIÇÕES E CONTEXTUALIZAÇÃO.....	4
2.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE	7
2.2.1 Processos de Alto Rendimento	8
2.2.2 Processo Semiquímico	9
2.2.3 Processo Químico	9
2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO KRAFT	10
2.3.1 Linha de Fibras	11
2.3.2 Recuperação Química	19
2.4 ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (NPEs).....	33
2.5 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE Cl^- E K^+	37
2.5.1 Purga	38
2.5.2 Lixiviação	39
2.5.3 Cristalização por evaporação	40
2.5.4 Cristalização por congelamento	41
3 METODOLOGIA.....	43
3.1 SIMULAÇÃO LIXIVIAÇÃO.....	44
3.2 SIMULAÇÃO CRISTALIZAÇÃO	45
3.3 VARIÁVEL RESPOSTA	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO	47
4.2 SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO	50

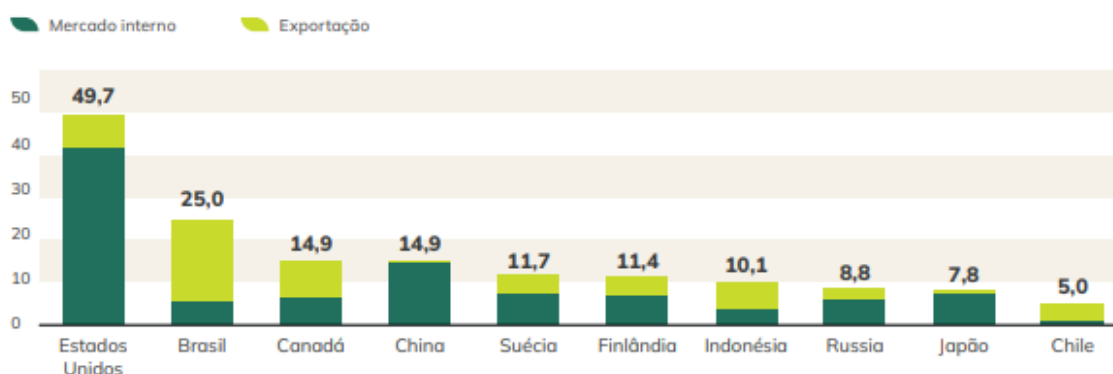
5 CONCLUSÕES.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
APÊNDICE A.....	57

1 INTRODUÇÃO

Na última década, observou-se o deslocamento dos principais produtores mundiais de celulose, sendo que o Brasil se tornou uma das potências. Até meados da década de 70, a produção mundial de celulose era concentrada no hemisfério norte, com destaque para os Estados Unidos, Canadá, Suécia, Finlândia e Japão. Com o aumento da capacidade produtiva e investimentos significativos na área, países do hemisfério sul, como Indonésia, Chile e Brasil, passaram a ocupar posições de relevância no contexto mundial. Esse movimento é reflexo do excelente desempenho da celulose de fibra curta na fabricação dos papéis de imprimir e escrever, além da redução dos custos de produção (BARROS, 2018).

A Figura 1 apresenta os principais produtores mundiais de celulose no ano de 2022, a produção está classificada em mercado interno e externo, enquanto a Figura 2 descreve a trajetória de produção e consumo de celulose no Brasil durante o período de 2012 a 2022.

Figura 1 – Principais países produtores de celulose em 2022 (milhões de toneladas).



Fonte: Adaptado de IBÁ, 2023.

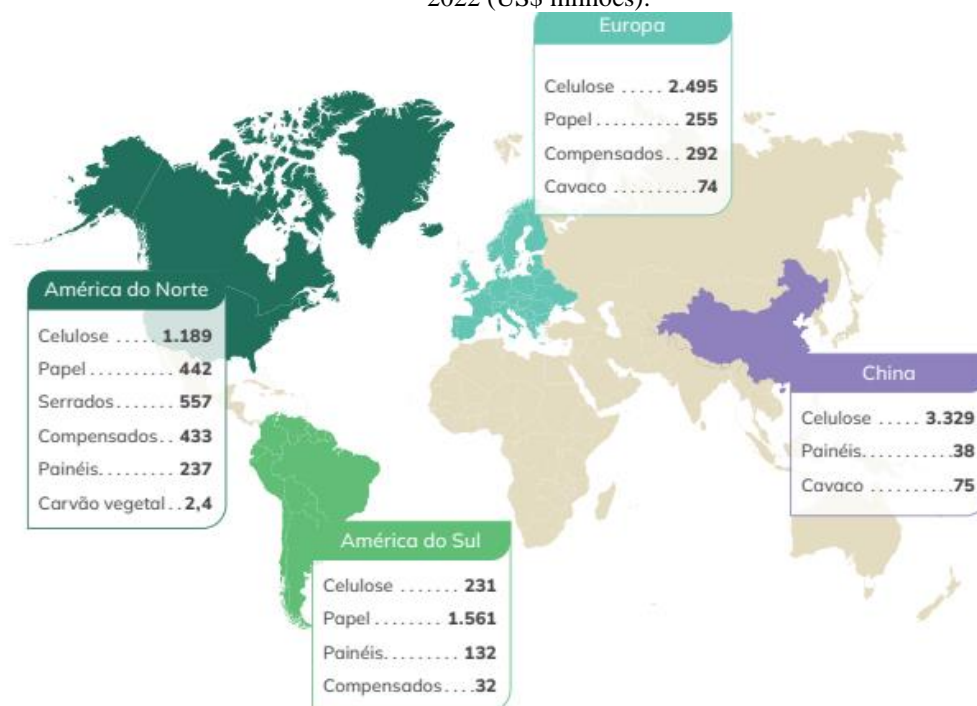
Figura 2 – Trajetória da produção, exportação, consumo e importação da celulose no Brasil (milhões de toneladas).



Fonte: Adaptado de IBÁ, 2023.

Em 2022, a produção brasileira de celulose alcançou a marca de 25 milhões de toneladas, sendo 22 milhões de toneladas para fibra curta, 2,5 milhões de toneladas fibra longa e 0,5 milhão para pasta de alto rendimento. Nesse mesmo ano, o Brasil ocupou a posição de maior exportador mundial de celulose. Os principais destinos da exportação são China e Europa, com 40% e 30%, respectivamente (IBÁ, 2023). A Figura 3 apresenta um panorama das exportações da indústria brasileira de árvores plantadas.

Figura 3 – Principais destinos da exportação da produção da indústria brasileira de árvores plantadas em 2022 (US\$ milhões).



Fonte: Adaptado de IBÁ, 2023.

Para suprir as crescentes demandas de celulose no mercado, o setor intensificou a busca pela redução de custos e por oportunidades de otimização do processo. Além disso, o impacto ambiental das fábricas passou a ocupar uma posição de destaque, na medida que as leis e órgãos ambientais se tornaram mais rígidos. Diante disso, a integração entre áreas distintas para reduzir emissões e efluentes se tornou usual, sendo o foco de pesquisas a reutilização dos resíduos industriais como insumos químicos ou produtos comerciais.

Nesse contexto, surge a oportunidade de aproveitamento das cinzas dos precipitadores, um resíduo inorgânico que apresenta elevada geração no processo e composição rica em carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), substâncias essenciais para o processo *kraft*. Portanto, o retorno das cinzas ao ciclo representa a redução de custos com reposição de insumos químicos e de efluentes.

Na composição das cinzas, também estão presentes os elementos não processados (NPEs) na forma de cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de potássio (K₂SO₄). Esses compostos, principalmente os íons potássio (K⁺) e cloreto (Cl⁻) se acumulam no ciclo da recuperação química e acarretam em distúrbios como incrustações e corrosões de equipamentos. Para garantir níveis adequados de NPEs no sistema, ao longo dos anos foram desenvolvidas diversas tecnologias para o tratamento das cinzas, onde comercialmente se destacam a aplicação das técnicas de lixiviação e cristalização. Ambos os métodos têm como princípio a diferença de solubilidade do Na₂SO₄ frente aos demais compostos, sendo o rejeito uma corrente com altas frações dos íons K⁺ e Cl⁻ e o produto uma corrente relativamente pura de sulfato de sódio sólido. A temperatura do sistema e a razão água/cinza são parâmetros importantes para a eficiência da recuperação do sulfato de sódio.

Portanto, este trabalho busca investigar as condições ótimas para o processo de lixiviação e cristalização das cinzas de precipitadores, sendo o objetivo principal a análise do grau de pureza dos cristais obtidos ao final de cada processo. Para isso, utilizou-se o simulador de processos químicos Aspen Plus e dados da literatura para condições operacionais e composição típica das cinzas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CELULOSE: DEFINIÇÕES E CONTEXTUALIZAÇÃO

A indústria de Papel e Celulose tem como principal matéria-prima diferentes espécies de plantas, sendo as mais usuais madeiras de espécies variadas. De modo geral, a produção de celulose mundial pode ser dividida em madeiras de fibra longa ou duras (*hardwood*), como o pinus, ou de fibra curta ou macias (*softwood*), como o eucalipto. No contexto da produção brasileira, as fontes de madeira se concentram nas florestas de eucalipto e pinus, sendo estas responsáveis por mais de 98% do volume produzido. A celulose também pode ser obtida a partir de outras matérias-primas vegetais, como o bambu e o bagaço de cana (IBÁ, 2023; D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

Independente da espécie, a madeira tem como principais constituintes a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Na composição, também estão presentes extrativos, compostos inorgânicos e outros constituintes em frações menores. A proporção de cada componente é definida pela interação de fatores como região em que a árvore está sendo cultivada (clima temperado ou clima tropical), idade, espécie e ações externas que podem gerar estresse na vegetação. Na Tabela 1, observa-se a comparação da composição típica de madeiras de fibra curta e de fibra longa. A fração de celulose é similar para ambas, entretanto, o teor de hemicelulose e de lignina é maior para as de fibra longa. Na Tabela 2, a comparação é feita entre a composição típica da madeira e de outras matérias-primas vegetais, como bambu e bagaço de cana, que podem ser utilizadas na produção de celulose (D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

Tabela 1 – Composição típica de madeiras de fibra curta e de fibra longa.

Constituinte	Madeira de fibra curta (% sobre a massa seca)	Madeira de fibra longa (% sobre a massa seca)
Celulose	40-50	45-50
Hemicelulose	25-30	30-35
Lignina	18-25	25-35

Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

Tabela 2 – Composição típica de madeiras e outras matérias-primas vegetais.

Constituinte	Madeira (% sobre a massa	Não madeira (% sobre a
	seca)	massa seca)
Carboidratos	65-80	50-80
Celulose	40-45	35-45
Hemicelulose	25-35	20-35
Lignina	20-30	10-25
Extrativos	2-5	5-15
Proteínas	<0,5	5-10
Inorgânicos	0,1-1	0,5-10
SiO ₂	<0,1	0,5-7

Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

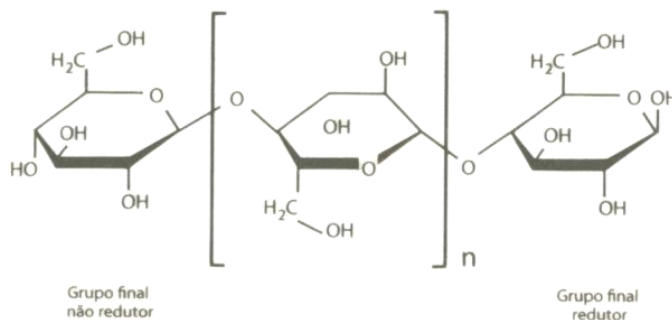
A celulose é o principal constituinte da parede celular da madeira e pode ser classificada como um polímero de cadeia longa e linear, insolúvel em álcali, que forma arranjo fibroso com regiões amorfas e cristalinas, sendo formado por unidades monoméricas de glicose, um tipo de glicídido. Os glicídidos podem ser classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos e têm como principal característica química conter um grupo alcoólico ligado a um átomo de carbono vizinho a um grupo carbonila, podendo este ser um grupo aldeído ou cetona (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Os monossacarídeos ou açúcares simples são os glicídidos que não podem ser hidrolisados, ou seja, a estrutura da molécula não se rompe em reações com a água. Esse grupo tem a fórmula geral $C_n(H_2O)_n$, sendo que o número de carbonos pode variar entre três e sete. As pentoses ($C_5H_{10}O_5$) e as hexoses ($C_6H_{12}O_6$) se destacam entre os monossacarídeos. Os oligossacarídeos são constituídos pela união de dois a dez monossacarídeos e, quando hidrolisados, geram algumas moléculas de monossacarídeos. Nessa classe, destacam-se a sacarose (formada por glicose e frutose) e a lactose (formada por glicose e galactose). Por fim, os polissacarídeos são formados por mais de dez monossacarídeos e originam polímeros que podem ou não conter ramificações. Alguns exemplos de polissacarídeos são o amido, armazenados em raízes, caule, sementes e frutos vegetais, e a celulose que, como mencionado, compõe a parede celular de vegetais (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A formação da celulose ocorre a partir de reações envolvendo o monossacarídeo β -D-glicose. O prefixo β refere-se à posição do grupo hidroxila no carbono 1, enquanto o prefixo D refere-se à atividade ótica da molécula e a propriedade de girar o plano de vibração da luz polarizada no sentido horário. A fórmula geral da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo “n” o grau de polimerização da molécula, ou seja, a quantidade de monômeros de glicose na celulose. Cabe

ressaltar que os processos de polpação têm como efeito significativo a redução do grau de polimerização (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Figura 4 – Molécula de celulose.



Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

As hemiceluloses são polissacarídeos formados por, no mínimo, duas unidades de monossacarídeos, sendo mais comum as hexoses e pentoses, além de oxihexoses e ácidos urônicos. Essa substância tem como característica ser um material branco sólido, com ausência de natureza cristalina ou estrutura fibrosa, baixo grau de polimerização e solubilidade em álcali. Apesar de apresentar menor estabilidade química e térmica frente a celulose, as hemiceluloses conferem propriedades importantes para as pastas celulósicas, como a alta capacidade de absorção de água devido à ausência de cristalinidade, baixa massa molecular e configuração irregular e ramificada. Essa característica favorece o intumescimento, ou seja, a interação entre um solvente e os grupos hidroxilas da celulose, em que a estrutura fibrilar sofre degradação por inchamento e as moléculas de solvente se inserem entre as cadeias, acarretando na quebra das ligações intermoleculares. Outras propriedades relacionadas as hemiceluloses são a mobilidade interna e aumento da flexibilidade das fibras (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A lignina é definida como um polímero amorfo natural, cuja estrutura principal é resultado das reações de polimerização de três precursores primários principais: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool paracumárico. Caracterizada por uma estrutura molecular de alta complexidade, a lignina confere aos vegetais resistência mecânica (impacto, compressão e dobra) e tem papel importante no transporte de nutrientes, metabólitos e água. Apesar de estar presente em diversas plantas, é importante destacar que a constituição da lignina não é a mesma em todas elas. De modo geral, a indústria de papel e celulose busca obter uma alta eficiência na solubilização dessa substância, já que a presença dela está relacionada ao consumo de produtos químicos e a alvura da polpa branqueada. Entretanto, cabe ressaltar que a lignina desempenha

um papel significativo na geração de energia para a planta (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Os extrativos presentes na madeira são constituídos por compostos de diferentes naturezas, solúveis em solventes orgânicos ou água e com baixa a relativamente alta massa molecular. Responsáveis por conferir cor, odor, sabor e resistência a degradação de algumas espécies, os extrativos mais comuns encontrados na madeira são os terpenos e seus derivados, os triglicérides (óleos e gorduras e seus derivados) e compostos fenólicos, além de aminoácidos, açúcares solúveis e alcaloides (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Em relação a fração de inorgânicos presentes na madeira, a composição e a quantidade estão relacionadas com as condições ambientais (local, clima e solo) e a região (zona costeira, interior) de origem da madeira. Em geral, essas substâncias são formadas principalmente por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio e de magnésio (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

2.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE

O processo de extração ou polpação da celulose tem como princípio a transformação da madeira em materiais fibrosos conhecidos como pasta ou polpa celulósica. Para separação das fibras, pode-se utilizar energia mecânica, térmica, química ou a combinação entre elas, sendo que a polpa obtida em cada processo apresenta propriedades e rendimentos diferentes. Com base no tipo de energia utilizado e no rendimento, os processos de polpação podem ser classificados em: mecânicos ou de alto rendimento, semiquímico ou químico. (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

Nos processos de alto rendimento, a força motriz para a extração da polpa de celulose é a energia mecânica, sendo a aplicação de energia química muito baixa ou nula. No geral, os rendimentos desse processo são altos, normalmente superiores a 80%, e as principais formas de processamento são: mecânico convencional (TGW: Termal Ground Wood), processo termomecânico (TMP: Thermo Mechanical Pulp) e processo quimtermomecânico (CTMP: Chemical Thermo Mechanical Pulping). Para o processo semiquímico, utiliza-se a combinação da energia mecânica com a energia química para a obtenção da polpa. Inicialmente, a matéria-prima é submetida a um tratamento químico e, posteriormente, ao processamento mecânico. Por fim, no processo químico a extração ocorre apenas por meio da energia química, sendo

aplicado à matéria-prima tratamentos com soluções ácidas ou alcalinas (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

2.2.1 Processos de Alto Rendimento

No processo mecânico convencional (TGW), as toras de madeira são descascadas, cortadas em toretes e, após serem umedecidas com água quente, seguem para o desfibramento. A separação das fibras ocorre por meio do prensamento das toras de madeira contra um rolo giratório, cuja superfície é abrasiva (pedra de mó). A pasta obtida é composta por estruturas fibrosas intactas e danificadas, além de feixes de fibras e palitos. Esse processo apresenta altos rendimentos, em torno de 93% a 98%, para a conversão de madeira em pasta. As principais aplicações dessa pasta são na produção de papel jornal e também no uso como miolo de papel cartão (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

No processo termomecânico (TMP), as toras de madeira são direcionadas para o pátio de madeira, onde são transformadas em cavacos e, em seguida, realiza-se a impregnação e o tratamento com vapor saturado na temperatura de 120°C a 140°C. Esse tratamento favorece a separação das fibras, já que para essa faixa de temperatura a lignina passa do estado rígido para o estado plástico. Para o desfibramento, utiliza-se desfibradores de disco, sendo o rendimento do processo em torno de 92% a 95%. Comparada a pasta mecânica, a pasta TMP possui maior qualidade, sendo as principais vantagens a maior resistência e imprimabilidade (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

O processo quimitermomecânico (CTPM), também utiliza a matéria-prima na forma de cavacos, sendo que estes após serem classificados e lavados são submetidos a impregnação com vapor, aquecimento e tratamento químico com sulfito de sódio (Na_2SO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) em baixa concentração. A polpa é obtida por desfibramento sob pressão em um desfibrador de disco e, posteriormente, é realizada a limpeza por meio de peneiras. Esse processo apresenta rendimento em torno de 85% e a pasta pode ser comercializada como não branqueada, semi branqueada, branqueada. A pasta CTPM tem como principal aplicação os papeis cartão (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

2.2.2 Processo Semiquímico

A separação das fibras no processo semiquímico pode ser dividida em duas etapas. Inicialmente, os cavacos são submetidos ao tratamento com produtos químicos, mistura que configura o licor de cozimento, em um digestor de batelada, cuja temperatura de operação é em torno de 140°C a 150°C e o tempo de retenção é baixo. Em seguida, os cavacos cozidos são direcionados para desfibradores de disco, onde a separação das fibras ocorre por meio da energia mecânica. A polpa obtida é lavada para remover os produtos químicos residuais e a lignina extraída, e pode ser comercializada na forma não branqueada, semi branqueada ou branqueada. As propriedades da pasta e o rendimento do processo estão atrelados a quantidade de energia química e térmica utilizadas, sendo que quanto maior a energia aplicada, menor é o rendimento do processo (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

2.2.3 Processo Químico

Nos processos químicos, a força motriz para a separação das fibras é a ação química, ou seja, a solubilização da lignina contida na matéria-prima. Para extração da polpa, realiza-se o cozimento dos cavacos em um digestor aplicando soluções aquosas ácidas ou alcalinas (licor de cozimento), temperatura e vapor. Os três principais processos são: sulfito, soda e *kraft* ou sulfato. O processo sulfito utiliza uma solução ácida, denominada licor sulfito, composta por sulfitos e bissulfitos, sendo mais comum os bissulfitos de cálcio ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$) e magnésio ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$). O processo soda tem como agente químico o hidróxido de sódio (NaOH) e este representa entre 6% e 7% da composição da solução alcalina utilizada como o licor de cozimento. No processo *kraft*, utiliza-se como licor de cozimento uma solução alcalina composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S) (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; SHREVE, 1997).

Entre os processos químicos apresentados, os processos alcalinos ocupam posição de destaque, sendo o *kraft* o mais difundido mundialmente devido a proposta de menor degradação das fibras, o que impacta em papeis com maior resistência, além de altos níveis de alvura da polpa e recuperação do licor de cozimento, o que favorece a viabilidade econômica (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; SHREVE, 1997).

2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO KRAFT

Desenvolvido em 1879 pelo químico alemão Carl Dahl e aplicado em escala industrial em 1885 na Suécia, o processo sulfato ou *kraft* é o processo dominante atualmente para a obtenção da polpa de celulose, sendo que este representa 91% da polpação química e 75% da polpa produzida mundialmente. No cenário brasileiro, o processo *kraft* é utilizado em cerca de 95% dos processos de extração da celulose (REIS, 2013; SHREVE, 1997; FERREIRA, 2013).

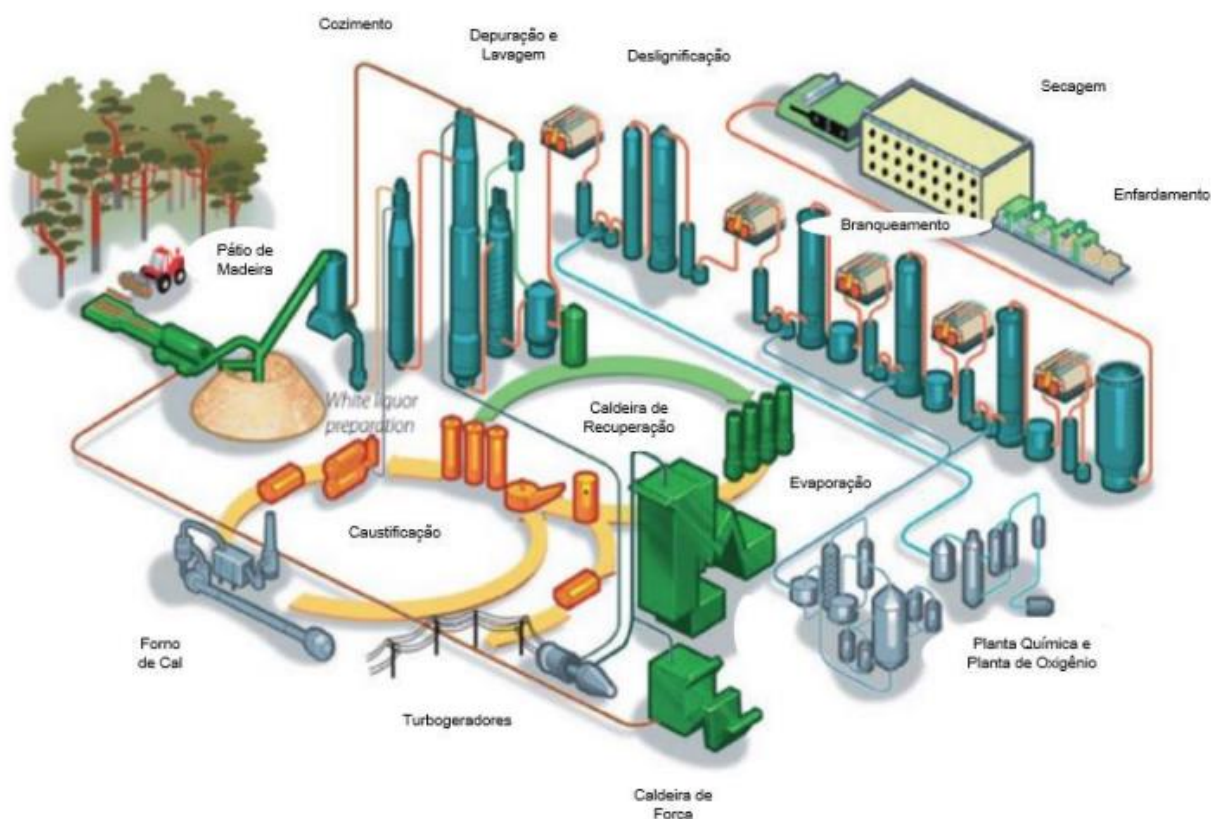
Como apresentado anteriormente, o licor de cozimento utilizado nessa polpação é uma solução alcalina aquosa composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), denominada licor branco. A presença de sulfeto favorece a deslignificação, ou seja, a dissolução da lignina no licor devido a ação sobre as ligações éter da molécula de lignina, que liberam grupos hidroxila fenólicos. É importante destacar que a ação do sulfeto é seletiva, de modo que as fibras de celulose são preservadas e as hemiceluloses dissolvidas reprecipitam conferindo alta resistência mecânica à polpa. Diante disso, o método *kraft* possibilita um menor tempo de retenção dos cavacos em meio alcalino comparado com o processo soda (REIS, 2013; BARROS, 2018).

As principais vantagens que justificam a ampla utilização desse processo é a produção de polpa e papéis com alta resistência mecânica, eficiência na recuperação de produtos químicos e da energia, além de valores elevados de alvura da polpa e possibilidade de utilização tanto de *softwood* quanto de *hardwood* como matéria prima. Entre as desvantagens, cabe citar a geração de gases de compostos de enxofre reduzido, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), metil mercaptana (CH₃SH), dimetil sulfeto (CH₃SCH₃) e dimetil dissulfeto (CH₃SSCH₃), além da baixa alvura da polpa não branqueada e o alto custo com as etapas de branqueamento (REIS, 2013).

De modo geral, a indústria de papel e celulose que emprega o processo *kraft* pode ser dividida em duas unidades: Linha de Fibras e Recuperação e Utilidades. A primeira tem como função produzir a polpa celulósica a partir dos cavacos, sendo as principais etapas o pátio de madeira, digestor, depuração, lavagem, deslignificação, branqueamento, desaguamento e secagem. A segunda, tem como função recuperar os produtos químicos adicionados no circuito e fornecer as utilidades necessárias para o processo, como água industrial, água desmineralizada, energia elétrica, ar comprimido, vapor, além de tratamento dos efluentes. O ciclo da Recuperação é composto pelas áreas da evaporação, caldeiras de recuperação, caustificação e forno de cal. Como as duas unidades são complementares e interagem entre si,

o processo *kraft* pode ser considerado, para os insumos químicos, um processo praticamente fechado com reciclo, o que acarreta em menores perdas no processo. A Figura 5 demonstra uma representação simplificada do processo produtivo de celulose *kraft* (REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 5 – Processo produtivo *kraft* simplificado.



Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

2.3.1 Linha de Fibras

2.3.1.1 Pátio de Madeira

Compreende as etapas que a matéria-prima é submetida desde a entrada na fábrica até a alimentação do processo de polpação. A preparação da madeira é realizada com base nos parâmetros de forma, pureza e volume adequados para garantir o melhor desempenho da produção (D'ALMEIDA *et al.*, 2013)

O ciclo da madeira tem início nas florestas cultivadas, onde após atingir a idade média de 7 anos, as árvores são colhidas. No Brasil, o principal modal utilizado para transportar a

matéria-prima é o rodoviário e esta pode estar na forma de toras ou cavacos. No caso em que as madeiras em formatos de toras apresentem cascas, estas devem ser retiradas e para isso, são utilizados equipamentos denominados descascadores, que podem ser do tipo tambor, bolsa ou anel. A Figura 6 ilustra um descascador do tipo tambor (REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 6 – Descascador de toras do tipo tambor.

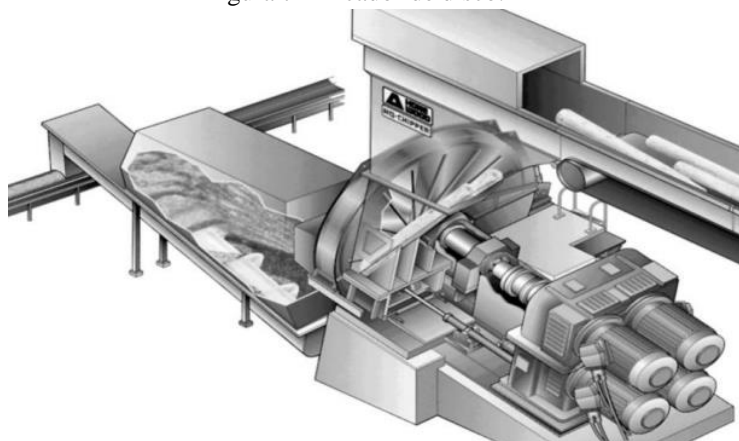


Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

Normalmente, quando o descascamento ocorre no campo, as cascas são utilizadas para enriquecimento do solo, enquanto na fábrica, as cascas são utilizadas para geração de vapor nas caldeiras de biomassa. É importante destacar que a remoção das cascas reduz a sujidade da polpa, o consumo de produtos químicos no cozimento e no branqueamento, além de favorecer a integridade dos equipamentos (D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

Após a retiradas das cascas, as toras passam pelo processo de lavagem para retirada de materiais abrasivos, como areia e terra. Posteriormente, as toras são alimentadas nos picadores, equipamentos responsáveis pela fragmentação da madeira em cavacos, o que favorece o processo de penetração e impregnação do licor na etapa do cozimento. A Figura 7 apresenta um picador de disco (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

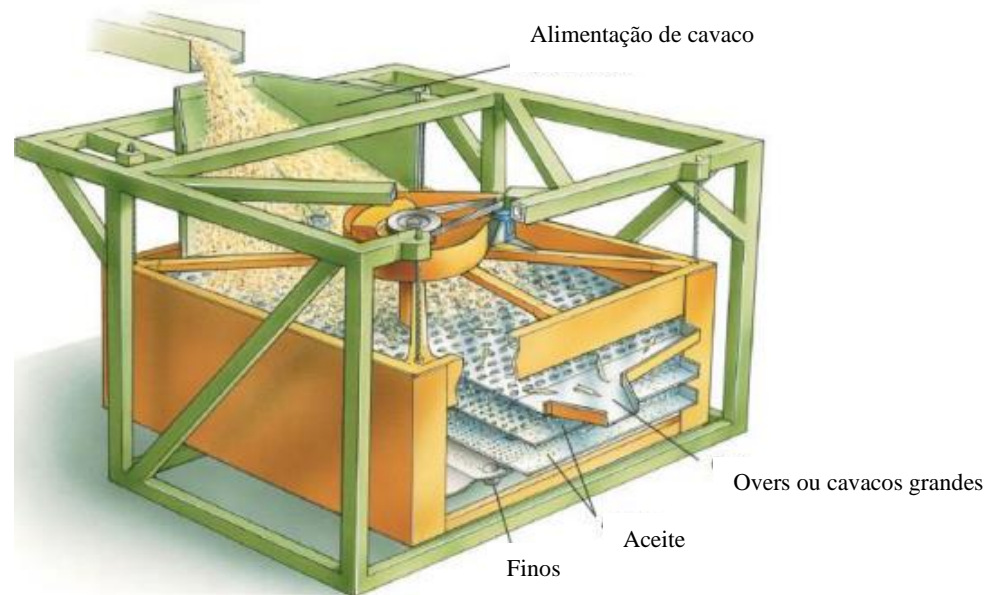
Figura 7 – Picador de disco.



Fonte: Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

Com o objetivo de garantir a homogeneidade da matéria-prima e favorecer o processo de cozimento, os cavacos são submetidos a uma etapa de classificação granulométrica ao serem direcionados para a peneira vibratória, Figura 8. A classificação é feita em superdimensionados ou *overs*, cavacos grandes que são reprocessados; cavacos médios ou *aceitos*, são estocados e alimentados ao processo; e subdimensionados ou *finos*, são utilizados para geração de vapor nas caldeiras de biomassa. Os cavacos *aceitos* são armazenados em silos de estocagem ou pátios de madeira, como ilustrado na Figura 9 (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 8 – Peneira vibratória para seleção dos cavacos.



Fonte: Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

Figura 9 – Pátio de madeira.



Fonte: Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

2.3.1.2 Digestor

Os cavacos armazenados no pátio de madeira são transportados para vasos de pressão, denominados digestores, onde ocorre o tratamento químico utilizando o licor de cozimento ou licor branco em altas temperaturas, cerca de 160 e 170°C. Como mencionado anteriormente, o licor branco é uma solução alcalina composta majoritariamente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), e também apresenta em sua composição carga morta, como o carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄), sulfito de sódio (Na₂SO₃) e tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). A concentração e quantidade de licor, a umidade dos cavacos, a temperatura e a pressão de operação são variáveis de controle importantes e estão relacionadas com o grau de cozimento a ser obtido e o tipo de construção do digestor. A etapa de cozimento pode decorrer em processos de batelada ou em processos contínuos (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

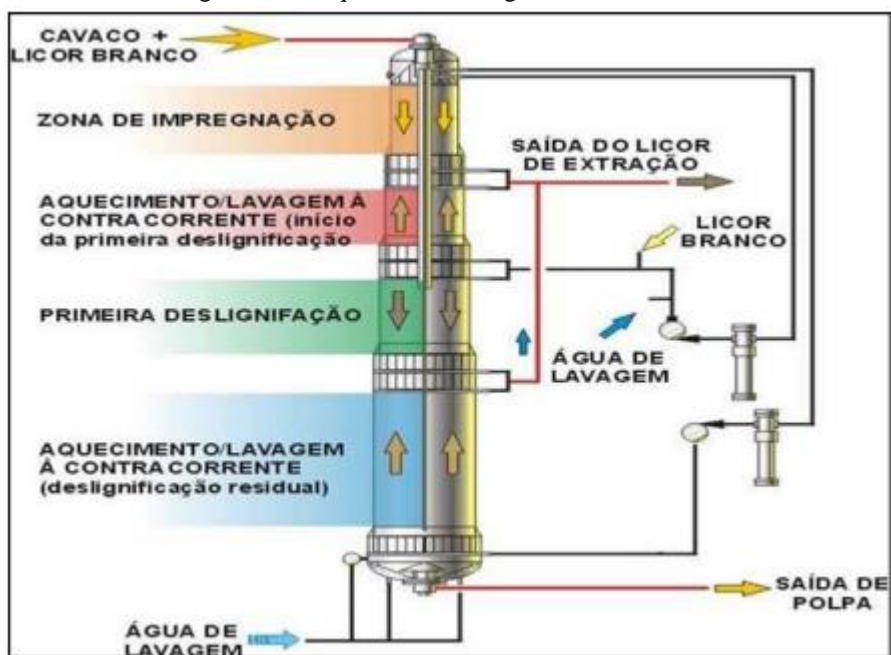
O processo de cozimento em batelada ocorre em etapas. Os cavacos e o licor branco são alimentados no digestor e, em seguida, eleva-se a temperatura e a pressão de operação até a temperatura adequada para o cozimento, entre 160 e 170°C, por meio da adição de vapor. A etapa seguinte ao aquecimento é o repouso, onde a mistura de cavaco e licor é retida até atingir o tempo necessário para o cozimento adequado. Finalizado o processo de cozimento, a pressão residual interna do vaso realiza a descarga da polpa marrom para o tanque de armazenamento, denominado *blow tank*, onde após diluição é direcionada para os estágios seguintes do processamento. A ação da força de alívio da descarga faz com que os cavacos colidam com as paredes do tanque e se desdobrem em fibras, formando a polpa ou pasta celulósica. Após finalização de um ciclo, o equipamento é preparado para iniciar outro ciclo de cozimento (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

No processo de cozimento contínuo, Figura 10, antes da mistura cavaco/licor ser alimentada no digestor, ocorre a etapa de impregnação, onde é adicionado à mistura vapor de água para auxiliar na penetração do licor branco e favorecer a extração da celulose. Após a impregnação, a mistura é direcionada continuamente para o digestor, um vaso cilíndrico que pode ser dividido em 4 zonas principais: impregnação, aquecimento, cozimento e lavagem, sendo que estas possuem temperaturas crescentes até alcançar a temperatura de cozimento. A mistura dos cavacos com licor percorre o vaso de forma contínua, sendo que a temperatura de cozimento é controlada entre 150 e 170°C por meio da adição de vapor ou aquecimento indireto do licor de cozimento/extração. O processo de descarga, desfibramento e armazenamento é o

mesmo do processo em batelada (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Para o digestor contínuo, o tempo de cozimento é definido a partir do grau de deslignificação, denominado número *kappa* (NK), determinado pelo fator H. Define-se como número *kappa* o grau de deslignificação obtido na etapa de cozimento, ou seja, quanto maior for esse número, maior é a quantidade de lignina residual na polpa obtida nessa etapa. O fator H é um método para expressar em uma única variável a relação entre tempo e temperatura de cozimento. Alterando apenas tempo e temperatura, com as demais variáveis constantes, obtém-se polpas com teores de lignina e rendimento similares para o mesmo fator H. Dessa forma, é possível manter o grau de deslignificação constante e ajustar de forma mais adequada o tempo, temperatura de cozimento e tempo de descarga do digestor (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 10 – Esquema de um digestor contínuo.



Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

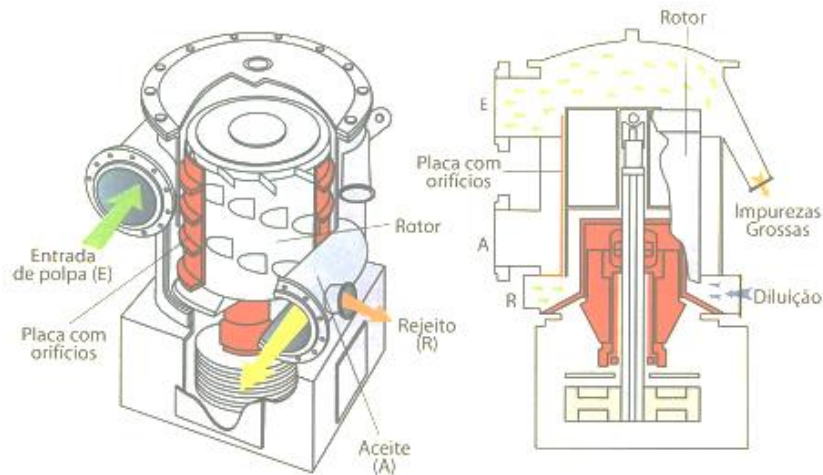
2.3.1.3 Depuração, lavagem e deslignificação

Antes de ser direcionada para etapa de branqueamento ou fabricação de papel, a polpa marrom obtida após o processo de cozimento deve ser submetida aos estágios de depuração e lavagem para remover tanto os materiais orgânicos e inorgânicos introduzidos ou gerados dentro do processo a partir da solubilização da madeira, como os extrativos, hemiceluloses, lignina, quanto as estruturas que não foram desfibradas adequadamente, como os nós e palitos,

e outros materiais, como areia e componentes metálicos. A presença de componentes orgânicos ou inorgânicos nas etapas seguintes do processamento reflete no maior consumo de produtos químicos no branqueamento, além de uma maior carga dissolvida no efluente do processo (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

De modo geral, a depuração ocorre em mais de um estágio e são utilizadas peneiras ou cestos com diferentes tipos de malha. A Figura 11 ilustra um sistema de depuração (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

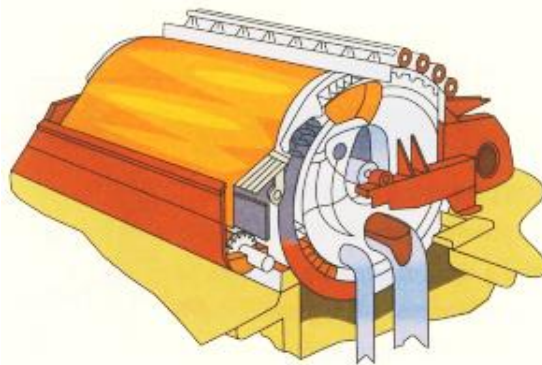
Figura 11 – Sistema de depuração pressurizado.



Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

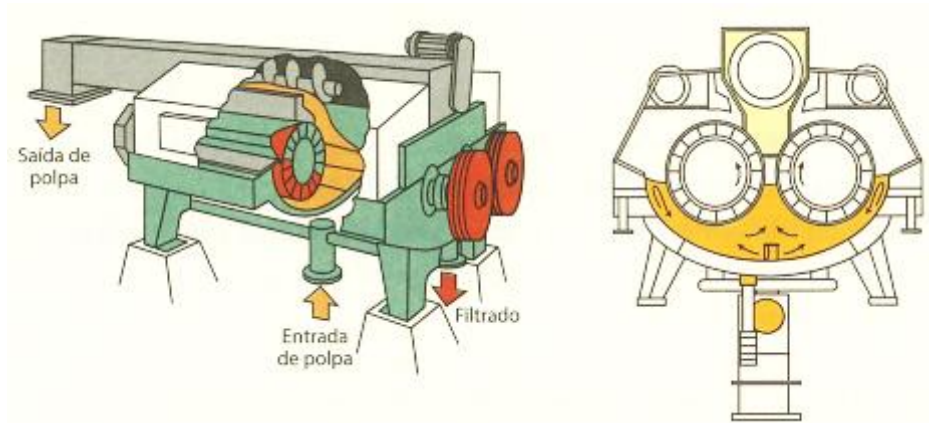
O sistema de lavagem mais usual em operação é o de filtros rotativos à vácuo em múltiplos estágios, apresentado na Figura 12. Outros sistemas também aplicados são filtros rotativos pressurizados e prensas de lavagem, apresentada na Figura 13 (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 12 – Filtro rotativo à vácuo.



Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

Figura 13 – Prensas de lavagem.



Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

A pasta depurada e lavada é direcionada para a deslignificação com oxigênio, também conhecida como pré-branqueamento. Essa etapa é considerada uma extensão do cozimento e atua na remoção da lignina residual da polpa marrom, de modo a reduzir o consumo dos estágios de alvejamento. Para operação, o pH é alcalino, sendo aplicada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou licor branco oxidado (LBO). Após a deslignificação, a polpa segue para mais uma etapa de lavagem e ao final apresenta em torno de 1,6% de lignina residual e segue para o branqueamento. A Figura 14 apresenta uma comparação entre a polpa ao final do cozimento e após os estágios de depuração, lavagem e deslignificação (REIS, 2013).

Figura 14 – Comparação entre a polpa durante as etapas da lavagem.



Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

Além da polpa de celulose pré-branqueada, os estágios de cozimento, lavagem e pré-branqueamento tem como subproduto o licor preto, que segue para o ciclo de recuperação química e é utilizado como combustível para as caldeiras de recuperação (REIS, 2013; PASSINI, 2017).

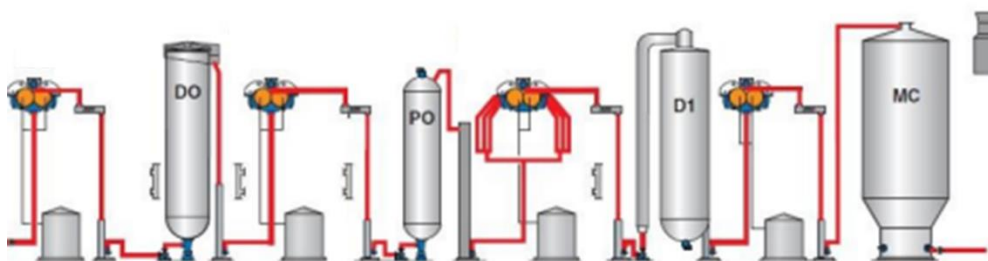
2.3.1.4 Branqueamento

A etapa de branqueamento pode ser definida como um tratamento físico-químico que tem como objetivo melhorar as propriedades ópticas e a pureza da polpa, sendo o principal resultado o ganho de alvura, sendo a alvura uma medida da coloração potencial da polpa. Para isso, realiza-se a remoção e a alteração química das substâncias cromóforas, grupos que absorvem luz e conferem cor à polpa. Pastas não branqueadas geralmente são aplicadas na produção de caixas e papelões, enquanto pastas branqueadas são destinadas para a produção de *tissue* e papéis para impressão (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; BAJPAI, 2015).

Os processos de polpação e branqueamento se relacionam entre si, de modo que o teor de lignina é determinante na capacidade de branquear a polpa. Polpas com um menor teor de lignina, ou seja, mais deslignificadas, demandam menor aplicação de produtos químicos, o que favorece os custos de produção e reduz o impacto ambiental (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; BAJPAI, 2015).

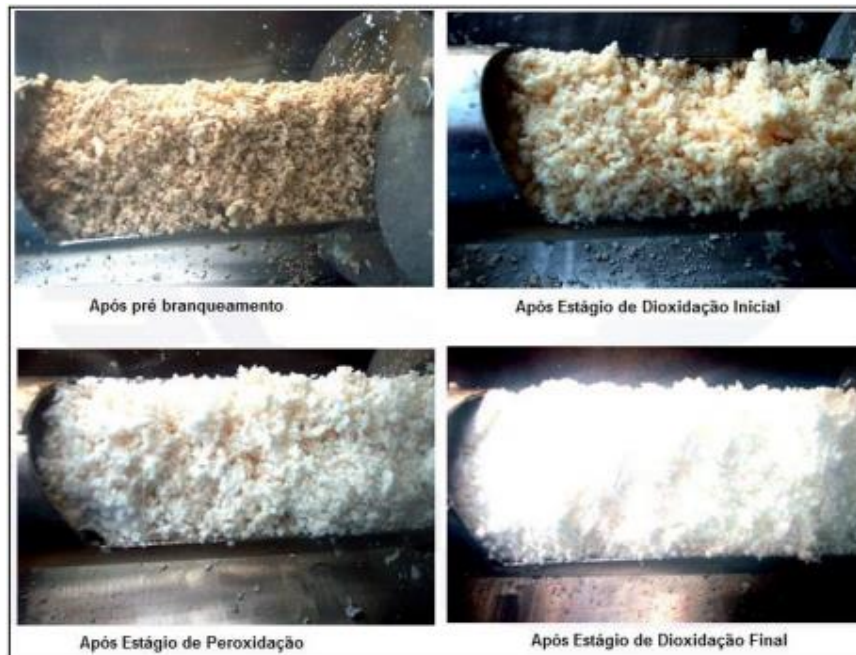
O branqueamento é conduzido em múltiplos estágios, Figura 15, que alternam processos oxidativos (alvejamento) com processos de solubilização em solução alcalina (extração alcalina), de modo a preservar as fibras e reutilizar os filtrados extraídos na lavagem da polpa. As seqüências de branqueamento são classificadas em: livre de cloro elementar (EFC) e totalmente livre de cloro (TFC), sendo os químicos mais usuais o dióxido de cloro (ClO_2), soda cáustica (NaOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3). A cada estágio do branqueamento, a polpa apresenta um ganho de alvura, apresentado na Figura 16 (REIS, 2013).

Figura 15 – Sequência de branqueamento do tipo EFC.



Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

Figura 16 – Comparação entre a polpa durante os estágios de branqueamento.



Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

Após a obtenção da celulose branqueada, esta é armazenada em torres e segue para o processo de secagem, desaguamento ou fabricação de papel.

2.3.2 Recuperação Química

A unidade de Recuperação desempenha um papel essencial na viabilidade econômica e ambiental do processo de produção de celulose *kraft*. De modo geral, os dois objetivos principais da área podem ser resumidos em: recuperar continuamente e na concentração adequada os reagentes necessários para a sintetização do licor branco e gerar vapor para suprir a demanda de energia elétrica da fábrica empregando turbinas à vapor. Cabe destacar também que essa etapa reduz os impactos ambientais de emissões sólidas, líquidas e gasosas provenientes do cozimento e das linhas de fibra, principalmente no que diz respeito ao direcionamento do licor preto para o meio ambiente diretamente (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017; FERREIRA, 2013).

Após o estágio de cozimento, o licor branco se torna licor preto fraco, uma solução aquosa complexa com coloração escura, onde para cada tonelada de polpa produzida é gerado, em média, 10 toneladas de licor preto fraco. Essa solução é constituída por compostos orgânicos, cerca de 60%, como fragmentos de lignina, extrativos e demais substâncias geradas ou solubilizadas durante o processo de cozimento, e por compostos inorgânicos residuais

provenientes dos reagentes químicos e do processamento das reações químicas, como hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S), carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄), tiocianato de sódio (Na₂S₂O₃) e cloreto de sódio (NaCl). A Tabela 3 apresenta uma composição típica do licor preto do eucalipto, cabe ressaltar que variações ocorrem devido as características do cozimento, insumos e matéria-prima (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; BARROS, 2018).

Tabela 3 – Composição típica do licor preto da madeira de eucalipto.

Constituinte	% Massa
Carbono	34-39
Oxigênio	33-38
Sódio	17-25
Enxofre	3-7
Hidrogênio	3-5
Potássio	0,1-2
Cloro	0,2-2
Nitrogênio	<2,0
Ca, Si, Fe, Al	Traços

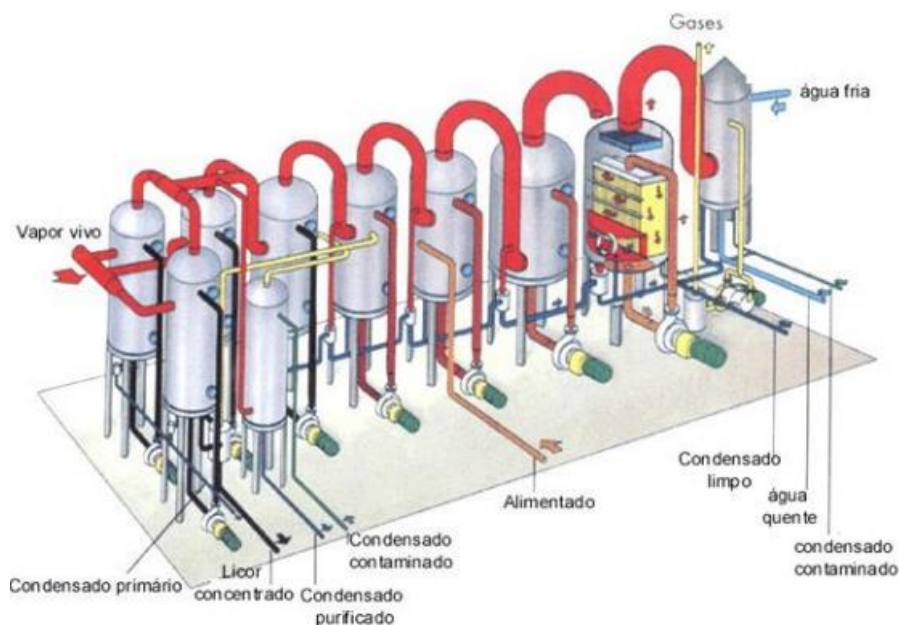
Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

2.3.2.1 Evaporações de Múltiplos Efeitos

A evaporação é uma etapa física, que tem como objetivo aumentar a concentração de sólidos no licor preto, de modo que ele possa ser utilizado como combustível nas caldeiras de recuperação. O licor preto fraco é alimentado ao sistema com uma concentração de sólidos entre 15-20% e, após a remoção da água, a concentração de sólidos totais atinge a faixa de 65-85%, sendo este denominado licor preto concentrado (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

Considerando os custos e a eficiência do processo, normalmente, as indústrias utilizam o sistema de evaporação de múltiplos efeitos (EME), que consiste em um conjunto de seis ou mais trocadores de calor em série, que têm como princípio evaporar a condensar a água presente no licor preto fraco (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 17 – Esquema sistema de evaporação de múltiplos efeitos.



Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

Conforme apresentado na Figura 17, o mais usual é o fluxo de vapor e licor em contracorrente, sendo o contato do licor com o evaporado ou vapor vivo indireto. No primeiro efeito tem-se a geração de licor preto concentrado e a alimentação de vapor vivo de baixa pressão, entre 4 e 5 kgf/cm² e temperatura na faixa de 120 a 150°C. O vapor vivo tem como função fornecer energia ao licor, de modo a evaporar a água e os gases contidos na mistura. Para evitar o arraste de partículas, esses gases passam por eliminadores de névoa, ou *demister*, e seguem para a câmara de aquecimento do efeito seguinte, onde fornecem calor latente para o licor ao serem condensados. Esse ciclo se repete até o último efeito e ocorre devido ao sistema de vácuo da planta, ou seja, a pressão na câmara de aquecimento é reduzida de forma gradual do primeiro ao último efeito, uma vez que quanto menor a pressão, menor a temperatura de condensação do evaporado do efeito anterior. Na medida que o licor é concentrado, o poder calorífico aumenta, possibilitando o uso como combustível (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Na medida que circulam pela planta, a capacidade dos gases de fornecer energia para concentrar o licor diminui, sendo estes após o último efeito direcionados para os condensadores de superfície, responsáveis por gerar o vácuo da planta a partir da troca térmica do evaporado do último efeito com água na temperatura ambiente. Os gases que não são condensados nessa etapa são denominados gases não condensáveis (GNC) e devem ser incinerados, pois configuram uma das fontes de poluição atmosférica devido à presença de compostos de enxofre (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

No geral, são gerados três tipos de condensados nas plantas de evaporação de múltiplos efeitos e estes possuem diferentes aplicações. O condensado puro é formado a partir do vapor vivo e, por apresentar alto grau de pureza, é direcionado para o tratamento de água de caldeira (TAC). O condensado secundário é proveniente dos gases evaporados do licor. Por ser considerado limpo, é utilizado em outros estágios do processo como lavagem da polpa marrom, filtros do branqueamento ou lavagem das toras de madeira. Por último, o condensado contaminado é o condensado extraído do licor e apresenta concentrações elevadas de substâncias voláteis, como metanol, sulfeto de hidrogênio e mercaptanas. Esse condensado é direcionado para o tratamento em colunas *stripper*, onde o vapor vivo é alimentado em contracorrente e absorve as substâncias voláteis. Os gases GNC extraídos da coluna devem seguir para a incineração e o condensado tratado é utilizado junto com o condensado secundário (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

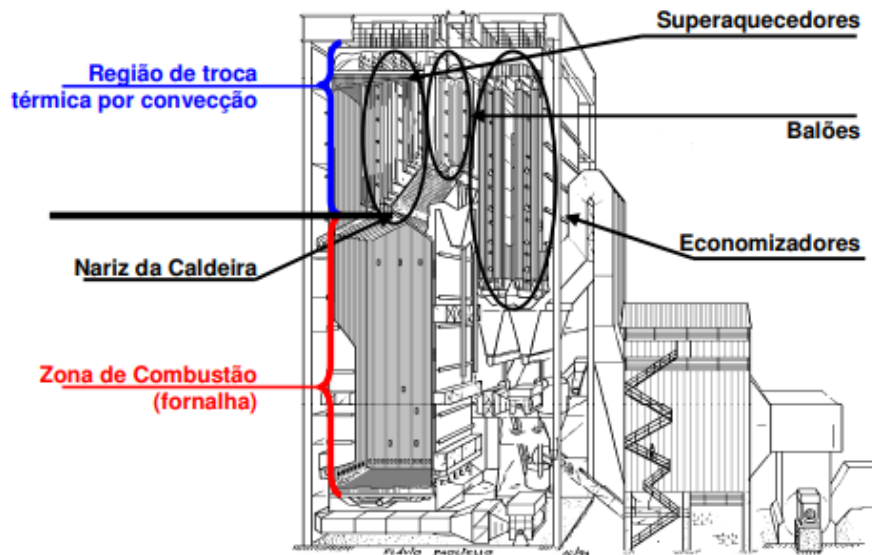
2.3.2.2 Caldeiras de Recuperação

A caldeira de recuperação é um dos equipamentos mais críticos do processo de produção *kraft* e representa cerca de 20% dos custos de instalação de uma planta. Considerada tanto um reator químico, quanto um gerador de vapor, as caldeiras de recuperação utilizam como combustível o licor preto concentrado e possuem três objetivos principais: produção de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), a partir da redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4); incineração da matéria orgânica presente no licor, de modo a reduzir os impactos ambientais; produção de vapor para aplicação em outras etapas do processo e para geração de energia elétrica, decorrente do aproveitamento da energia térmica liberada na combustão da fração orgânica do licor (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017; FERREIRA, 2013).

Normalmente, as caldeiras de recuperação são do tipo aquatubulares, ou seja, os gases originados na combustão circulam pelo lado externo dos tubos e a água a ser aquecida e vaporizada pelo interior dos tubos. O funcionamento tem como princípio a diferença de densidade, onde o líquido ao ser aquecido tende a ficar mais leve e sobe, enquanto o líquido frio, por ser mais pesado, tende a descer. Cabe destacar que a água alimentada nas caldeiras deve ser desmineralizada para evitar incrustações e corrosões nos tubos (D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

A Figura 18 apresenta a configuração de uma caldeira de recuperação. O equipamento pode ser dividido em duas regiões principais: fornalha ou zona de combustão do licor (inferior) e zona de troca térmica convectiva (superior). A separação entre as duas regiões é denominada nariz da caldeira.

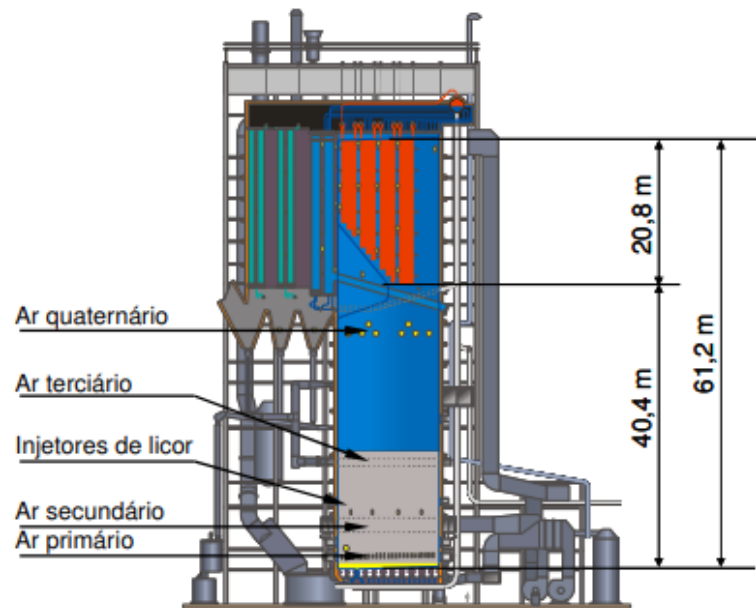
Figura 18 – Esquema de uma caldeira de recuperação química.



Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2013.

Conforme apresentado na Figura 19, para que ocorra a combustão do licor preto na fornalha, é necessário a injeção de licor e de ar. O sistema de ar é distribuído pelas paredes da caldeira, utilizando ventiladores de ar forçado, e pode ser classificado em primário, secundário, terciário e, em algumas caldeiras com maior capacidade de queima, quaternário (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

Figura 19 – Esquema da alimentação de licor e entradas de ar em uma caldeira de recuperação química.



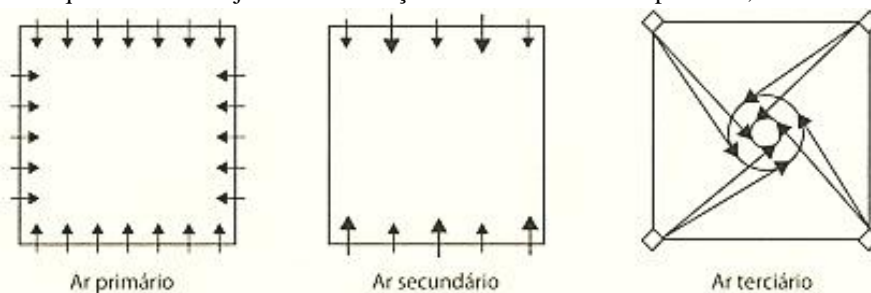
Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2013.

O ar primário é introduzido nas quatro paredes da parte inferior da fornalha, cerca de 1 a 2 metros acima do fundo da caldeira, com uma temperatura na faixa de 140 a 160°C. O pré-aquecimento é realizado por meio da troca térmica indireta com vapor de baixa ou média pressão. Com o objetivo de formar uma atmosfera que favorece a redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4) em sulfeto de sódio (Na_2S) no interior da camada, a alimentação desse ar normalmente é menor do que a necessária para a combustão completa. O ar primário determina a temperatura da camada ou leito carbonizado, de modo que as reações de redução e combustão ocorram, o formato da camada, garantindo a distância adequada das paredes da caldeira, e promove a oxidação homogênea da camada externa do leito (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

O ar secundário é inserido entre o ar primário e a alimentação de licor, com a temperatura na faixa de 140 a 160°C, média pressão, média turbulência e em paredes opostas da caldeira. Esse tipo de ar tem um impacto significativo na operação da caldeira e as principais funções são oxidar os compostos voláteis gerados pela camada, controlar a altura e a simetria do leito, sendo que uma camada ideal possui o topo próximo a alimentação do ar secundário. Além disso, este também é responsável por fornecer oxigênio para a combustão completa do licor. Cabe destacar que esse tipo de ar possui menos portas de alimentação, sendo que o arranjo e o posicionamento tem relação com o arraste de partículas para a zona de troca térmica (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

A alimentação do ar terciário é realizada com alta pressão, alta turbulência e temperatura ambiente acima dos bicos de licor. A principal função é fornecer oxigênio para completar a combustão e promover a mistura homogênea, oxidar gases remanescentes provenientes da pirólise e selar a região da fornalha, de modo a dificultar o arraste de particulado. Como mencionado anteriormente, o ar quaternário é mais usual em caldeiras com maior capacidade de queima, tanto para vazão quanto para concentração do combustível, sendo indicado para caldeiras com mais de 60 metros. Esse ar tem como objetivo evitar a passagem de materiais particulados para a região superior, fornecer excesso de oxigênio para queimas complementares e atenuar os gases poluentes direcionados para a atmosfera. A Figura 20 apresenta arranjos típicos para o ar primário, secundário e terciário (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

Figura 20 – Esquema dos arranjos de alimentação do ar de combustão primário, secundário e terciário.



Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA *et al.*, 2013.

O licor é alimentado na caldeira acima do ar secundário, com a temperatura definida com base no teor de sólidos, que não deve ser inferior a 58% devido aos riscos de explosão, e abaixo da temperatura de ebulição da mistura. O aquecimento pode ser realizado de forma direta ou indireta utilizando aquecedores de vapor. Para a inserção do combustível, utiliza-se injetores ou bicos de licor, equipamentos projetados e posicionados de modo a promover o espalhamento uniforme do licor e formação de gotículas, sendo o mais usual a placa de espalhamento, apresentada na Figura 21. Esta é composta por uma tubulação inclinada estreita, para garantir a pressão elevada, e ao final da tubulação, já dentro da fornalha, possui uma placa onde o licor deve colidir para ocorrer o espalhamento (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

Figura 21 – Placa de espalhamento utilizada na alimentação de licor.

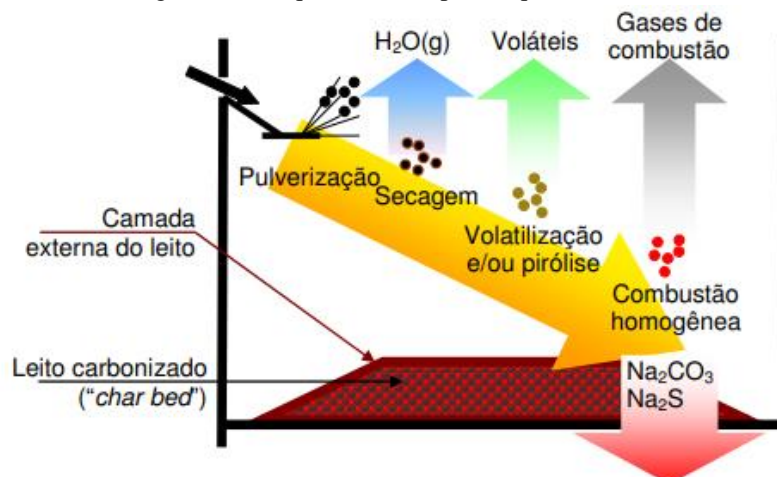


Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2013.

O tamanho das gotas é uma variável importante na dispersão do licor dentro da fornalha, pois está relacionada com a redução dos compostos inorgânicos, presença de particulados nos gases de exaustão e redução de troca térmica na zona superior. O controle dessa variável é realizado por meio da pressão nos bicos, temperatura e concentração do licor. Gotas pequenas perdem umidade rapidamente e podem ser arrastadas pelos gases, acarretando em incrustações na zona de troca térmica, principalmente nos superaquecedores. Gotas grandes atingem o leito ainda úmidas, o que promove esfriamento e redução da combustão (D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

A combustão do licor na fornalha ocorre em três etapas principais: secagem, pirólise ou volatilização e combustão homogênea. A Figura 22 apresenta um esquema das etapas que compõe a queima do licor na caldeira (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

Figura 22 – Esquema das etapas da queima do licor.

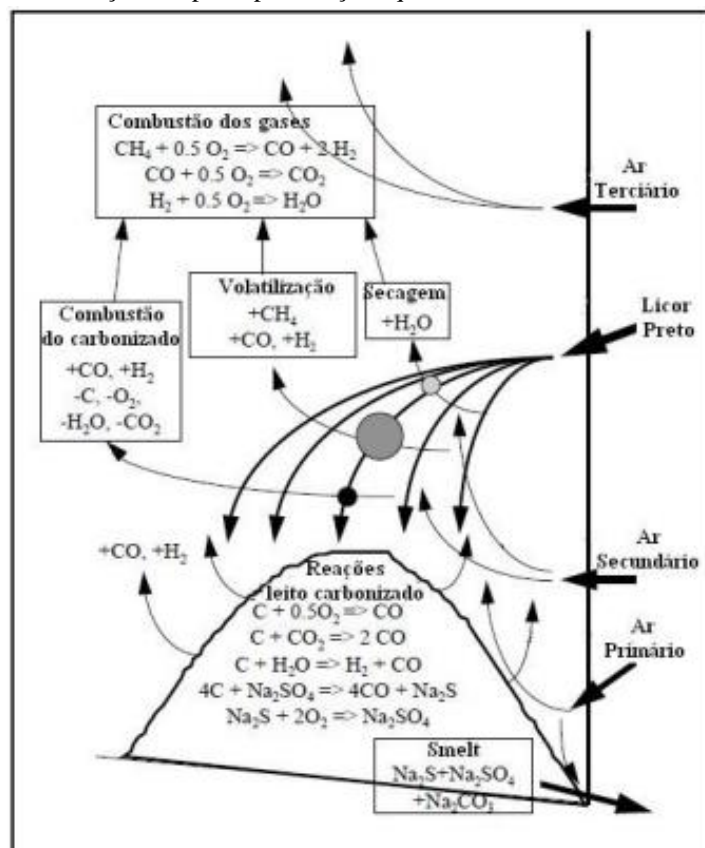


Fonte: Adaptado de FERREIRA, 2013.

A secagem ocorre próxima a região do espalhamento e remove a umidade residual do licor, tendo em vista que o aumento da temperatura acarreta na evaporação da água. Em seguida, ocorre a pirólise, um conjunto de reações irreversíveis de degradação térmica dos compostos

orgânicos, inorgânicos e carbono fixo presentes no licor, que geram combustíveis voláteis, como metano e sulfeto de hidrogênio. Estima-se que após a pirólise, a camada apresenta 75% de compostos inorgânicos e 25% de carbono. A combustão homogênea ocorre em duas regiões distintas. A primeira está localizada acima da zona de espalhamento do licor, onde ocorre a queima dos gases voláteis produzidos na pirólise. No geral, essas reações são rápidas e homogêneas, sendo as principais a de oxidação do monóxido de carbono (CO) e dos gases de enxofre. A segunda região é na camada ativa do leito, onde ocorre a queima da camada, responsável pela geração do *smelt*, fundido constituído majoritariamente por carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S) formado no fundo da fornalha, e pelas reações de redução dos compostos de enxofre para sulfeto. A fusão do *smelt* ocorre a partir da conversão do carbono fixo em monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO_2) por meio da queima, que fornece a energia necessária para as reações de redução. No geral, a eficiência das reações de redução é na faixa de 90 a 98%, sendo necessário a reposição ou *make-up* de sulfato para garantir os parâmetros adequados de sulfidez do licor branco. A Figura 23 apresenta a distribuição das principais reações químicas que ocorrem na caldeira (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017; FERREIRA, 2013).

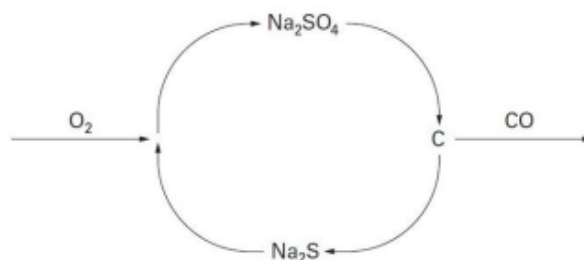
Figura 23 – Distribuição das principais reações químicas em uma caldeira de recuperação.



Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

É importante destacar que em situações onde a alimentação do ar primário é realizada de forma excessiva, o *smelt* pode ser rapidamente oxidado ao ter contato com o oxigênio. A oxidação do *smelt* afeta a sulfidez do licor e a eficiência na reposição de sulfato, tendo em vista que o oxigênio reage com o sulfeto e forma sulfato de sódio. A Figura 24 apresenta o ciclo de reação do sulfeto e sulfato de sódio (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 24 – Ciclo de reação do sulfeto e sulfato de sódio.

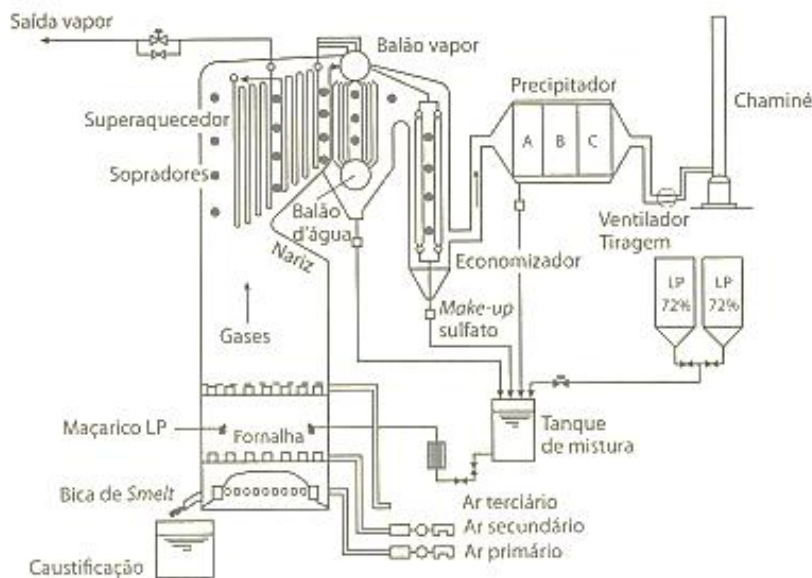


Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

A região a fornalha também é composta pelas bicas ou canaletas de *smelt*, responsáveis pelo escoamento desse material inorgânico para o tanque dissolvedor, localizado abaixo da caldeira de recuperação. Nesse tanque, mistura-se o *smelt* com água ou licor branco fraco para formar o licor verde bruto, composto formado principalmente por carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), que segue para a caustificação. Considerando que a temperatura do *smelt* é em torno de 800 a 900°C, utiliza-se atomizadores na saída das bicas para promover a dispersão em forma de gotas antes que esse material tenha contato com o líquido de dissolução, o que favorece o resfriamento e evita choques térmicos e explosões (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; PASSINI, 2017).

Para remover os gases de combustão da caldeira, utiliza-se exaustores ou ventiladores induzidos, sendo o fluxo dos gases apresentado na Figura 25. Os gases da fornalha são desviados pelo nariz da caldeira e seguem para a zona de troca térmica, circulando pelos superaquecedores, tubos de convecção/evaporadores e economizadores, região de pré-aquecimento da água condensada que alimenta o balão da caldeira. Ao longo dessa trajetória, os gases trocam energia térmica com a água presente no interior dos tubos, até que esta se transforme em vapor superaquecido (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

Figura 25 – Fluxograma dos gases de exaustão em uma caldeira de recuperação.



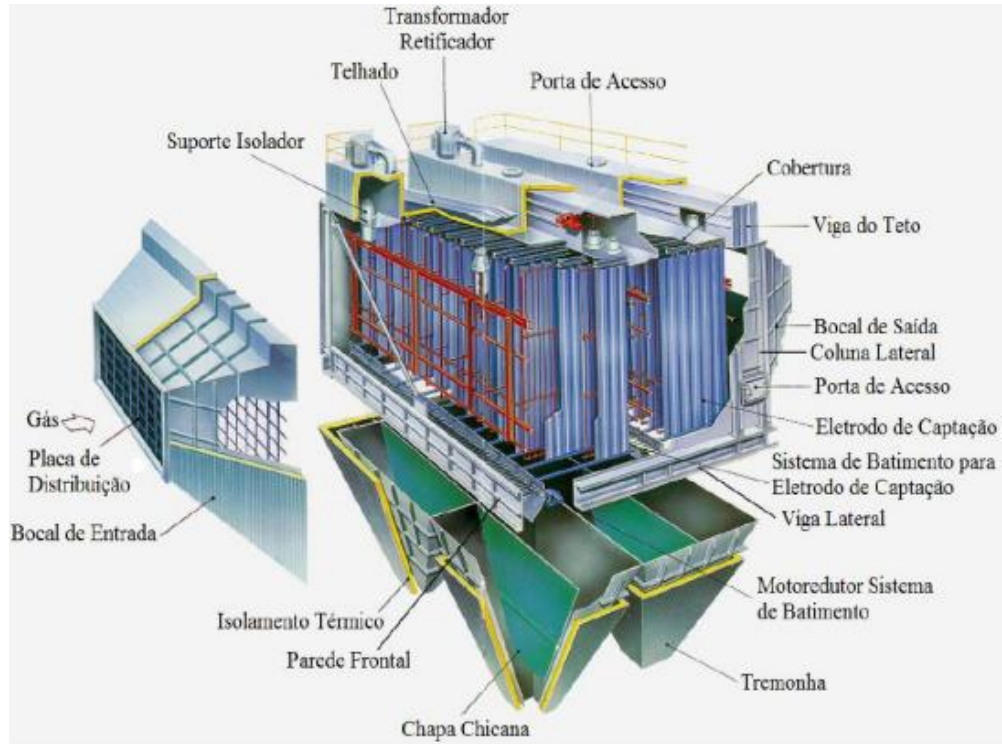
Fonte: Adaptado de D'ALMEIDA, 2013.

Com a combustão do licor preto, ocorre a geração de material particulado que, ao ser arrastado pelos gases, formam incrustações em diversas zonas da caldeira. Ao se aderirem aos tubos, esses depósitos de carbonato e sulfato reduzem a troca entre os gases de combustão e a água, de modo a impactar na eficiência térmica da caldeira. Para reduzir a formação e remover as incrustações já existentes, utiliza-se os sopradores de fuligem na região dos superaquecedores, banco e economizador. Esses equipamentos são compostos por lanças que, a partir da pressão do vapor de média e vibração dos painéis, promovem a quebra e desprendimento das incrustações. Esse material retirado é direcionado para o tanque de mistura, onde é realizada a mistura com o licor de alimentação das caldeiras, e compõe o ciclo de reposição de sulfato (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013).

Após circularem pela zona de troca térmica, os gases são enviados para os precipitadores eletrostáticos, equipamentos responsáveis pelo controle do material particulado arrastado de baixa granulometria, composto principalmente por partículas de sulfato de sódio. Portanto, torna-se ambientalmente e economicamente adequado a emissão desses gases para a atmosfera. O mecanismo de captação do material particulado ocorre em um precipitador eletrostático a partir da aplicação de tensão elétrica em placas paralelas, gerando um campo magnético que atrai o particulado do gás para as placas. Para remoção das cinzas, as placas são submetidas a ciclos de batimentos, que desprende e direciona o material para os transportadores e, posteriormente, para o tanque de mistura. A captação desse material particulado também faz parte da reposição de sulfato. Com o objetivo de retirar impurezas e outros compostos

prejudiciais ao processo, as cinzas recuperadas podem ser direcionadas para tratamentos antes de serem misturadas ao licor. A Figura 26 ilustra a composição de um precipitador eletrostático (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 26 – Esquema precipitador eletrostático.



Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

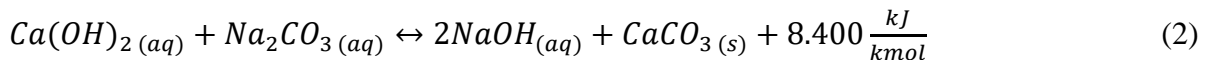
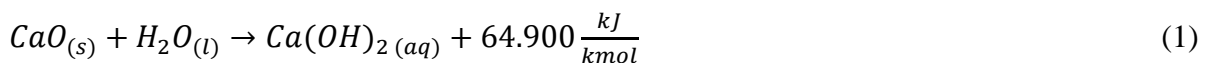
2.3.2.3 Caustificação e Forno de Cal

A caustificação tem como principal função converter o carbonato de sódio (Na_2CO_3) em hidróxido de sódio (NaOH), a partir do recebimento do licor verde bruto proveniente dos tanques dissolvedores. Para obtenção do licor branco ou licor de cozimento, produto final da área, tem-se as seguintes etapas: clarificação do licor verde, lavagem dos *dregs*, caustificação, clarificação do licor branco, lavagem da lama de cal e recuperação do carbonato de cálcio (CaCO_3) (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

O licor verde bruto apresenta impurezas em suspensão, denominadas *dregs* e compostas por carbono, sílica, sulfetos metálicos. Devido ao impacto negativo nas etapas seguintes do processo, esse material deve ser removido, sendo usual a clarificação por sedimentação ou filtros. Após a remoção, os *dregs* são direcionados para a lavagem, com o objetivo de retirar o licor residual e adequar o pH para disposição adequada desse resíduo em sistemas de compostagem, aterros ou outras aplicações. Normalmente, utiliza-se nessa etapa filtros

rotativos à vácuo, cujo filtrado, licor verde fraco, é o líquido de dissolução a ser utilizado nos tanques dissolvedores das caldeiras (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

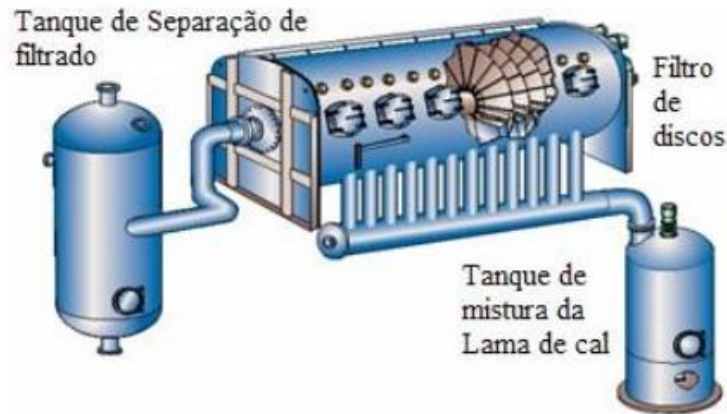
O licor verde clarificado segue para os apagadores ou reatores *Slaker*, onde se inicia a caustificação, que é composta por duas etapas simultâneas. Inicialmente, a água presente no licor verde reage com o óxido de cálcio (CaO) ou cal para formar hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), conforme apresentado na Equação 1. Essa reação é exotérmica e é denominada hidratação ou apagamento da cal. Imediatamente após ser formado, o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) reage com o carbonato de cálcio (Na₂CO₃), gerando hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de cálcio (CaCO₃), como está descrito na Equação 2. Essa reação é conhecida como caustificação e apresenta a eficiência em torno de 85 a 95% nos apagadores. Para alcançar 100%, o licor é direcionado para os tanques caustificadores, que possuem agitadores e tempo de retenção entre 90 a 120 minutos (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).



Nos apagadores, as partículas que não reagiram se depositam no fundo do equipamento e recebem o nome de *grits*. Esses sólidos são compostos por cal mal queimada, cal muito queimada, areia etc, a remoção é realizada pelo classificador (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Após os caustificadores, o licor branco bruto segue para clarificação antes de ser enviado para os digestores, uma vez que esse licor apresenta em sua composição carbonato de cálcio precipitado, também denominado lama de cal. Para a remoção das impurezas, pode-se utilizar a decantação ou filtração, sendo usual o sistema de filtro à disco pressurizado, também conhecido como PDW, ilustrado na Figura 27. Esse equipamento consiste em uma sequência de elementos em forma de disco ao longo de seu comprimento horizontal. Na medida que ocorre a rotação em um vaso pressurizado, a lama de cal fica retida e licor branco é filtrado (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

Figura 27 – Sistema de filtro à disco pressurizado.



Fonte: Adaptado de PASSINI, 2017.

O licor branco filtrado é enviado para o processo de polpação, enquanto a lama de cal é direcionada para o filtro de lama, onde realiza-se a lavagem desse material para recuperar o NaOH, CaCO₃ e Na₂S (licor branco) que possam estar presentes na lama. O filtrado ou água de lavagem configura o licor branco fraco e é direcionado para a diluição do *smelt* nos tanques dissolvedores das caldeiras (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

No último estágio da lavagem, a lama de cal atinge o teor de sólidos na faixa de 60 a 80% e é alimentada no forno rotativo de cal, Figura 28. Por meio da energia liberada na combustão do gás natural, a lama de cal é submetida a calcinação, Equação 3, reação responsável pela conversão do carbonato de cálcio (CaCO₃) em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂) (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

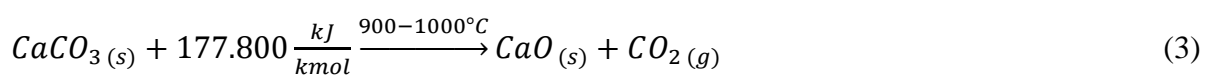
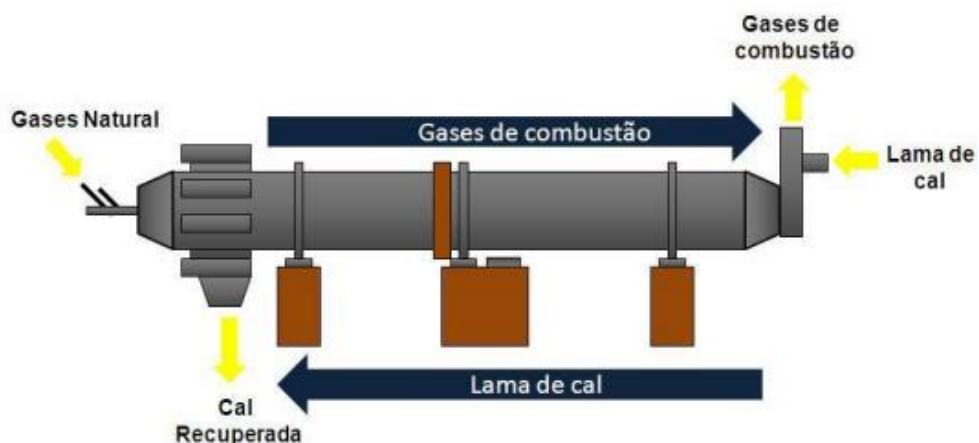


Figura 28 - Esquema forno rotativo de cal.



Fonte: Adaptado de REIS, 2013.

A cal recuperada na saída do forno segue para homogeneização e redução de tamanho nos moinhos de martelo e, posteriormente, é armazenada em silos para ser utilizada novamente na caustificação. Como a eficiência da calcinação é em torno de 85 a 95%, é necessário realizar a reposição ou *make-up* de cal virgem (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; REIS, 2013; PASSINI, 2017).

2.4 ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS

A busca pela otimização de processos e recursos, aliada ao desenvolvimento de novas tecnologias, promoveu alterações na forma de operação das plantas *kraft*, sendo que as práticas de reciclo, bem como a redução de correntes de saída do processo, se tornaram usuais. Dentro desse contexto, o acúmulo de elementos não processáveis (do inglês NPEs - *Non Process Elements*) passou a configurar um risco para a estabilidade de produção das plantas de celulose. Define-se como NPEs os elementos químicos que não são utilizados nas diversas etapas da produção de celulose, cujo acúmulo dentro do processo acarreta em distúrbios que comprometem a continuidade operacional das fábricas. Elementos como potássio, cloreto, magnésio, manganês, ferro, silício e fósforo são considerados NPEs (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006; JARETUN; ALY, 2000).

Os elementos não processáveis podem ser classificados de duas formas distintas. De acordo com Tran e Vakkilainen (2007), os NPEs são divididos entre os que possuem alta solubilidade em álcali e que podem acumular sem restrição (K^+ e Cl^-); os que apresentam solubilidade parcial em álcali e acumulam em concentrações significativas antes da purga natural, por meio da precipitação (Al, Si, P); e os que não acumulam pois são altamente insolúveis em álcali e são removidos juntamente com os *dregs* do licor verde (Ca, Mg, Ba e Fe). Em contrapartida, Keitaanniemi e Virkola (1982) propõem a divisão em dois ciclos principais: o ciclo do cálcio, que abrange o processo da calcinação do carbonato de cálcio, e o ciclo do sódio, que compreende praticamente toda a unidade da recuperação. A tendência de acúmulo tem como base a solubilidade dos compostos, sendo que para o ciclo sódio podemos considerar a seguinte ordenação decrescente: $K > Cl > Al > Fe > Si > Mn > Mg > Ca$. Para o ciclo do cálcio, temos a ordenação decrescente: $Mg > Al > Fe > Mn > Si > Na > K > S > Cl$ (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006).

A Tabela 4 apresenta as diferentes rotas de entrada dos NPEs. Observa-se que a madeira é a principal fonte de entrada, sendo importante destacar que além da espécie (folhosa ou

conífera), a localização geográfica também possui uma forte influência na concentração dos NPEs. Madeiras cultivadas em zonas costeiras apresentam, por exemplo, maiores concentrações de cloreto. A água também é uma fonte relevante, os rios possuem concentrações diferentes de cada elemento e nos períodos de chuva podem ocorrer oscilações. Por fim, outra rota de entrada de NPEs que deve ser abordada são os químicos inseridos nas diferentes etapas do processo, como a cal virgem, soda cáustica, sulfato de magnésio e sulfato de sódio (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006; JARETUN; ALY, 2000).

Tabela 4 – NPEs, principais rotas de entrada e problemas operacionais

Elemento	Símbolo	Fonte	Problema Operacionais
Alumínio	Al	Madeira, cal virgem e água	Formação de incrustações, principalmente em plantas de evaporação
Cálcio	Ca	Madeira e água	Formação de incrustação em plantas de evaporação e digestores
Cloro (íon cloreto)	Cl	Madeira	Corrosão em equipamentos de uma maneira geral e depósitos em caldeiras de recuperação
Fósforo	P	Madeira	Redução da concentração da cal útil na cal calcinada
Magnésio	Mg	Madeira, cal virgem, água e sulfato de magnésio	Entupimento de filtros de licor branco e lama de cal; redução da reatividade da cal produzida no forno de cal
Potássio	K	Madeira	Formação de depósitos em caldeiras de recuperação e anéis em forno de cal
Silício	Si	Madeira, cal virgem e areia	Incrustações na planta de evaporação e redução da reatividade da cal produzida no forno de cal

Fonte: Adaptado de EMUNDS, 2006.

Entre os NPEs, o cloro e o potássio se destacam devido a elevada solubilidade nos licores alcalinos. Diversos estudos sobre os efeitos de altas concentrações desses elementos foram realizados, sendo os principais impactos operacionais a formação e crescimento de depósitos nas caldeiras, corrosão e incrustação em equipamentos (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006; JARETUN; ALY, 2000).

Além de reduzir a eficiência de troca térmica, a formação de depósitos nas caldeiras de recuperação restringe o fluxo dos gases de combustão, o que acarreta em pressurização do equipamento e interrupções da operação para remoção desse material. Os depósitos são majoritariamente compostos por sulfato de sódio (Na_2SO_4) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) e a

formação se dá por meio de dois mecanismos: o arraste de gotículas de licor parcialmente queimado ou de partículas de *smelt* pelos gases de combustão e a condensação dos voláteis gerados na fornalha, compostos por sódio ou potássio. A diferença de temperatura entre as diferentes regiões da caldeira determina qual mecanismo será preponderante, nos superaquecedores normalmente o arraste é o principal mecanismo, enquanto nos bancos e economizadores, a condensação dos voláteis prevalece. A Tabela 5 apresenta a composição química de um depósito (EMUNDS *et al.*, 2006).

Tabela 5 – Composição química de um depósito

Compostos	% Massa
Na ₂ SO ₄	40,8
Na ₂ CO ₃	32,5
K ₂ SO ₄	8,7
NaOH	2,5
NaCl	0,9
Na	29,5

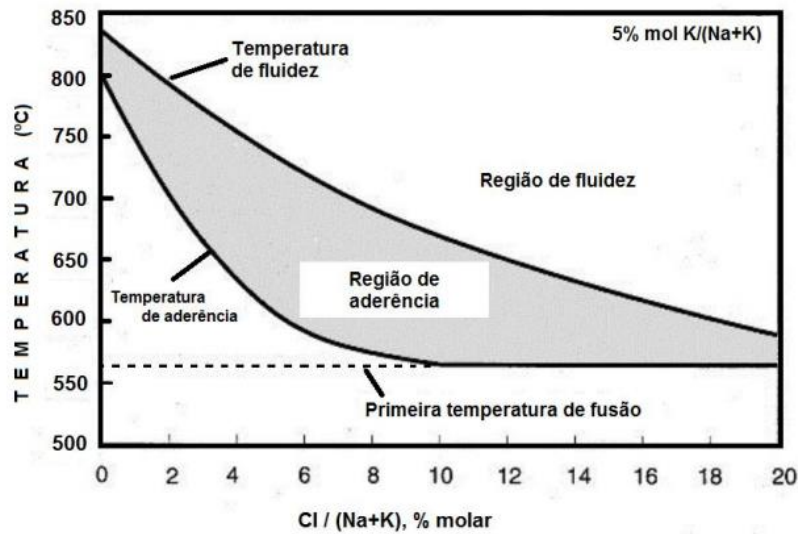
Fonte: Adaptado de KULKARNI, 2010.

A ocorrência dos depósitos está relacionada a quatro variáveis importantes: primeira temperatura de fusão, temperatura em que a fusão do material se inicia; temperatura de fusão completa, acima dela o material encontra-se completamente fundido; temperatura de aderência ou *sticky temperature*, cerca de 15 a 20% do material está na fase líquida e este passa a ser aderente; temperatura de fluidez ou *radical deformation temperature*, cerca de 70% do depósito se encontra na fase líquida e este pode escorrer devido ao próprio peso. Abaixo da temperatura de aderência as partículas encontram-se secas, logo não ocorre a formação de depósitos. Acima da temperatura de fluidez, o escoamento do material não permite o acúmulo e a formação de depósitos. Na medida que circulam pela caldeira trocando calor, a temperatura dos gases de combustão e dos materiais arrastados diminui, sendo que quando estes atingem a faixa entre as temperaturas de aderência e fluidez, os depósitos se tornam aderentes e acumulam (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006).

Dentro desse contexto, tem-se que as concentrações de cloreto e potássio afetam o comportamento das temperaturas de aderência e fluidez. O teor de cloreto tem como principal efeito a redução das temperaturas de aderência e fluidez, já que o íon influencia na quantidade de fase líquida dos depósitos. Em contrapartida, a presença do potássio está relacionada com a redução da primeira temperatura de fusão dos depósitos (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006). A Figura 29 apresenta o efeito na temperatura de aderência do cloreto em função do potássio na concentração 5% mol $[K^+/(K^+ + Na^+)]$. A Figura 30 descreve o comportamento da

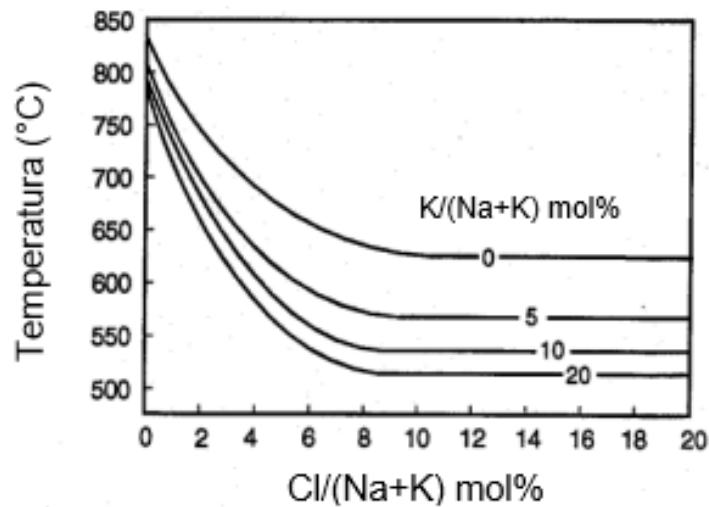
temperatura de aderência em função das razões molares $[Cl/(Na^+ + K^+)]$ e $[K^+/(K^+ + Na^+)]$.

Figura 29 – Efeito do cloreto em função do potássio na temperatura de aderência.



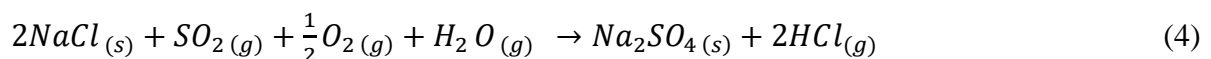
Fonte: Adaptado de BARROS, 2018.

Figura 30 – Efeito das razões molares de cloreto e potássio na temperatura de aderência.



Fonte: Adaptado de LARSSON, 2018.

Outro impacto das altas concentrações de cloreto são as corrosões em fase gasosa. Na região da fornalha, o dióxido de enxofre (SO_2) e o cloreto de sódio ($NaCl$) podem reagir, formando ácido clorídrico (HCl), conforme a Equação 4. A presença desse gás aumenta o potencial de corrosão dos precipitadores, tendo em vista a possível mistura com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) (EMUNDS *et al.*, 2006).



Devido à natureza altamente volátil, os compostos de cloreto e potássio (KCl e NaCl) apresentam concentrações mais elevadas nas cinzas dos precipitadores em comparação ao licor preto. Dessa forma, os processos de remoção desses NPEs têm como foco o tratamento das cinzas das caldeiras. A Tabela 6 apresenta a composição típica das cinzas de precipitadores de caldeiras de recuperação.

Tabela 6 – Composição típica das cinzas dos precipitadores das caldeiras de recuperação.

Componente	% Massa	Compostos	% Massa
Na	28 - 35	Na ₂ SO ₄	65 – 90
SO ₄	45 - 65	Na ₂ CO ₃	9 – 27
CO ₃	5 - 15	NaCl	2 – 10
K	2 - 10	K ₂ SO ₄	5 – 20
Cl	1 - 5	KCl	5- 20

Fonte: Adaptado de BERG *et al.*, [s/d].

2.5 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CL⁻ E K⁺

Visando estabilidade operacional e redução de custos com reposição de produtos químicos, foram desenvolvidos diversos processos para o tratamento das cinzas dos precipitadores, de modo a garantir concentrações adequadas de cloreto e potássio dentro do sistema. De acordo com a literatura, são utilizados comercialmente quatro processos de remoção desses compostos, são eles: purga, lixiviação, cristalização por evaporação e cristalização por congelamento. Exceto a purga, os tratamentos citados têm como princípio a diferença de solubilidade dos sais presentes no sistema, principalmente os sulfatos alcalinos (Na₂SO₄, K₂SO₄) e cloretos alcalinos (NaCl, KCl) (TRAN; EARL, 2004).

Para os processos baseados em diferença de solubilidade, cabe ressaltar a elevada complexidade da solução aquosa formada pelos sais alcalinos. Em soluções puras, o sulfato de sódio (Na₂SO₄) e cloreto de sódio (NaCl) possuem solubilidades similares, principalmente na faixa de temperatura entre 35°C e 100°C. Em contrapartida, se presente em soluções compostas pela mistura de diferentes sais, o NaCl reduz de modo significativo a solubilidade do Na₂SO₄, devido ao efeito do íon comum. No contexto do tratamento das cinzas, isso favorece a recuperação de sódio, na medida em que dificulta a dissolução (lixiviação) e favorece a recristalização (cristalização) do sulfato de sódio. Conforme apresentado na Tabela 6, além do Na₂SO₄ e NaCl, os sais sulfato de potássio (K₂SO₄), cloreto de potássio (KCl) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) também estão presentes no sistema, o que torna a análise da solubilidade mais

difícil. Em ambos os processos de lixiviação e cristalização, a remoção do NaCl também tende a remover Na₂CO₃, o que acarreta em perda de sódio e maiores custos com *make-up* de soda cáustica. Em relação aos sais KCl e NaCl, estes apresentam maior solubilidade se misturados do que como sais puros (TRAN; EARL, 2004).

Comparado ao cloreto, a remoção de potássio do sistema é mais complexa e menos eficiente, devido aos compostos formados pelo íon. O potássio pode estar presente como K₂SO₄ ou 3K₂SO₄.Na₂SO₄ (glaserita), compostos que apresentam comportamento similar ao Na₂SO₄ dentro do sistema, ou seja, a solubilidade dos sais de potássio diminui na medida que a concentração de K⁺ e Cl⁻ aumenta no sistema. Esse comportamento afeta tanto o processo de lixiviação, os compostos de potássio permanecem insolúveis, quanto de cristalização, já que ocorre a reprecipitação dessas substâncias durante a recristalização (TRAN; EARL, 2004).

Os processos de remoção de K⁺ e Cl⁻ serão detalhados a seguir, o principal desafio é atingir concentrações adequadas desses íons sem acarretar em perdas de Na⁺ e (SO₄)⁻². Para a escolha de qual técnica empregar devem ser considerados as entradas de cloreto e potássio, capacidade da planta, composição das cinzas e do licor preto, concentração de K⁺ e Cl⁻ a ser obtida no licor preto e nas cinzas após tratamento, eficiência de remoção, investimentos, balanço de sódio e enxofre da fábrica e custos referentes ao *make-up* de produtos químicos (EMUNDS *et al.*, 2006; BERG *et al.*, [s/d]).

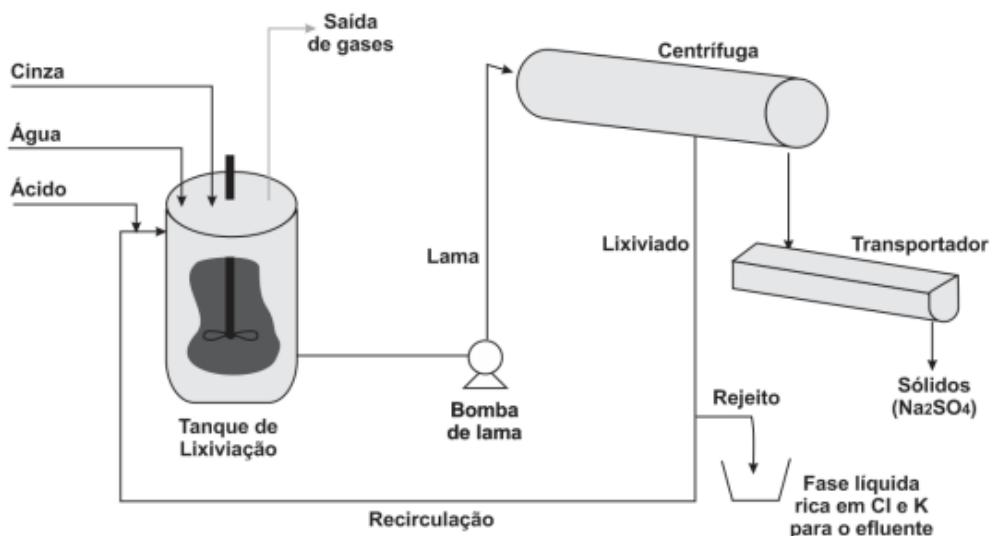
2.5.1 Purga

A purga foi amplamente utilizada durante anos na indústria de celulose e é uma das formas mais simples para realizar o controle de K⁺ e Cl⁻ no sistema, os NPEs são removidos por meio do descarte de parte das cinzas para o tratamento de efluentes. Apesar do baixo custo de implantação, outros compostos essenciais para o processo, como o sódio (Na), sulfato (SO₄) e carbonato (CO₃) também são purgados. Portanto, para manter o balanço de sódio e enxofre adequado para operação da fábrica, são necessárias reposições frequentes de químicos, seja como sulfato ou sulfeto de sódio, o que representa custos elevados ao longo do tempo (BARROS, 2018; EMUNDS *et al.*, 2006).

2.5.2 Lixiviação

O processo de lixiviação das cinzas é composto por dois estágios, sendo o mecanismo de remoção do potássio e do cloreto a elevada solubilidade do NaCl e KCl frente ao Na₂SO₄, principalmente para soluções saturadas em NaCl. A Figura 31 apresenta o sistema de lixiviação das cinzas proposto pela Kvaerner Power (TRAN; EARL, 2004).

Figura 31 – Sistema de lixiviação das cinzas de precipitadores proposto pela Kvaerner.

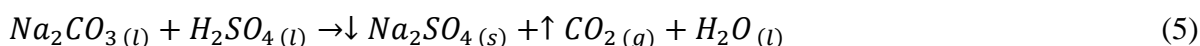


Fonte: Adaptado de BARROS, 2018.

Inicialmente, misturam-se as cinzas com água e reciclo do lixiviado para a formação de uma pasta ou lama que, após agitação, segue para a segunda etapa, onde ocorre a separação sólido/líquido, por meio de filtro ou centrífuga. Os sólidos obtidos são majoritariamente compostos por sulfato de sódio e retornam para o ciclo do licor. O lixiviado ou filtrado apresenta altas concentrações de K⁺ e Cl⁻, sendo uma fração recirculada para o primeiro estágio e outra fração, também denominada rejeito, purgada para o tratamento de efluentes, removendo assim o cloreto e o potássio. A eficiência de remoção dos NPEs para esse método é em torno de 70%, com 80% de recuperação de sódio e 85% de recuperação de enxofre (TRAN; EARL, 2004; BARROS, 2018).

Para garantir resultados satisfatórios, deve-se controlar as proporções água/lixiviado e água/cinzas, de modo a promover apenas a dissolução dos sais de cloreto e potássio. A operação do sistema com temperaturas mais altas também favorece a seletividade do processo, na medida em que os sais de Cl⁻ solubilizam mais em comparação aos sais de (SO₄)⁻² (TRAN; EARL, 2004).

Conforme citado anteriormente, a presença de teores altos de carbonato nas cinzas acarreta na redução da remoção dos NPEs e aumento da perda de químicos. Uma alternativa para reduzir a concentração do carbonato é acidificar o sistema, a partir da alimentação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), como está apresentado na Figura 31. Como apresentado na Equação 5, o H₂SO₄ converte o carbonato em sulfato de sódio que pode ser recuperado (TRAN; EARL, 2004; BERG *et al.*, [s/d]).

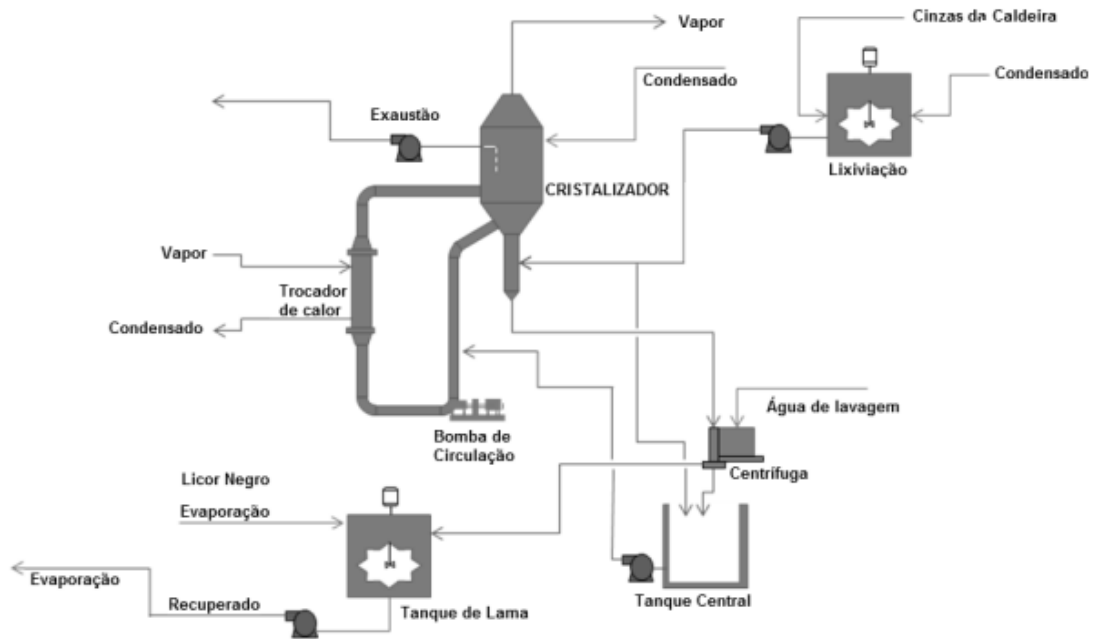


2.5.3 Cristalização por evaporação

A remoção de K⁺ e Cl⁻ por meio da cristalização por evaporação também utiliza como princípio a relativa diferença de solubilidade entre o Na₂SO₄ e os sais de cloreto (NaCl e KCl). As cinzas dos precipitadores são dissolvidas em água ou condensado gerado no processo, sendo a solução formada evaporada em seguida, a partir da adição de vapor. Além do Na₂SO₄ possuir baixa solubilidade, a presença dos íons Cl⁻ reduz ainda mais a solubilidade do sulfato de sódio, permitindo, portanto, que este composto se cristalize primeiro. Os cristais formados apresentam alto grau de pureza e, após serem direcionados para filtração ou centrifugação, retornam para o ciclo do licor na forma sólida. A solução-mãe ou licor-mãe possui altas concentrações de cloreto e potássio, sendo parte recirculada para o cristalizador e parte purgada para remoção dos íons do sistema (TRAN; EARL, 2004; BARROS, 2018).

De modo geral, pode-se resumir o papel do cristalizador em três funções: evaporar a água da solução formada pelas cinzas, cristalizar o Na₂SO₄ e concentrar os demais compostos na solução mãe. Existem diferentes patentes comercializadas, entre as empresas estão: Andritz, Valmet e Veolia. A Figura 32 apresenta um sistema de cristalização desenvolvido pela Veolia (TRAN; EARL, 2004; BARROS, 2018).

Figura 32 – Sistema de cristalização integrada das cinzas de precipitadores (HPD CRP) proposto pela Veolia.



Fonte: Adaptado de BARROS, 2018.

Dentre os sistemas propostos, o processo CRP ocupa uma posição de destaque devido ao menor custo de implantação, consumo energético e eficiência na remoção do K^+ e Cl^- . A eficiência de remoção dos NPEs para esse método é em torno de 95% para cloretos, com 80% de recuperação de sulfato de sódio. Para a remoção de potássio, a eficiência varia entre 50% e 85% e está relacionada com o balanço entre remoção de K^+ e recuperação de sódio e enxofre (TRAN; EARL, 2004; BARROS, 2018).

2.5.4 Cristalização por congelamento

O processo de cristalização por congelamento utiliza a redução brusca da solubilidade do sulfato de sódio decahidratado ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) em baixas temperaturas para a remoção de K^+ e Cl^- do sistema. As cinzas dos precipitadores são misturadas com água para dissolução dos sais de cloreto e potássio, além de frações de sulfato de sódio. A solução formada é direcionada para um tanque de precipitação, onde a temperatura de operação é reduzida para $15^\circ C$ devido à adição de gelo. Para temperaturas inferiores a $30^\circ C$, o comportamento do sulfato de sódio é se precipitar rapidamente na forma de cristais de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Para separação e recuperação dos cristais de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, assim como das frações de sulfato de sódio não dissolvidas, a solução é decantada. A porção líquida, rica em íons K^+ e Cl^- , é purgada do sistema, enquanto

os sólidos purificados retornam para o ciclo do licor. Segundo a literatura, a eficiência de remoção do Cl é de 90% e do potássio de 75%, sendo a recuperação de sódio em torno de 70%. Essa tecnologia foi desenvolvida e é comercializada pela Mitsubishi (TRAN; EARL, 2004; BARROS, 2018).

3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se o simulador de processos ASPEN PLUS 2010 (ASPEN Technology, Inc., Cambridge, MA) para modelar os processos de lixiviação e cristalização das cinzas provenientes dos precipitadores e avaliar a pureza dos cristais obtidos.

Considerando a natureza das cinzas e os mecanismos das técnicas de remoção de cloreto e potássio, selecionou-se a modelagem que considera a presença de eletrólitos para o desenvolvimento das simulações. Esse modelo tem por definição que as espécies químicas se dissociam parcialmente ou completamente em íons na presença de um solvente líquido, e/ou parte das espécies se precipitam na forma de sais. Como as reações de dissolução e precipitação ocorrem de forma muito rápida, considera-se que as reações estão em equilíbrio químico.

Para a modelagem adequada dos processos, é importante selecionar um pacote termodinâmico coerente com o sistema em questão. De acordo com as recomendações do manual do simulador e considerando que a presença de íons na fase líquida acarreta em um comportamento não ideal da solução, utilizou-se o modelo ENRTL-RK (Electrolyte Non-Random Two-Liquid with Redlich-Kwong), em que as propriedades da fase líquida são calculadas a partir do modelo ENRTL e as propriedades da fase vapor são calculadas pela equação de estado Redlich-Kwong. Para caracterizar os sistemas eletrolíticos, esse modelo utiliza os parâmetros de interação binária disponibilizados pelos bancos de dados do simulador.

A definição da composição das cinzas foi feita a partir de dados da literatura (LARSSON, 2012; SATURNINO et al., 2001; SATURNINO et al., 2006; BERG et al., [s/d].) e está descrita na Tabela 7. O composto K_2SO_4 não foi contemplado na composição das cinzas devido à ausência dos parâmetros de interação binária para esse componente no software e modelo utilizados e da dificuldade de encontrar essas informações na literatura. Os efeitos dessa decisão serão abordados nos resultados.

Tabela 7 – Composição das cinzas dos precipitadores das caldeiras de recuperação utilizada para as simulações

Compostos	% Massa
Na ₂ SO ₄	65,0
Na ₂ CO ₃	12,0
NaCl	14,0
KCl	9,0

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir da composição das cinzas, utilizou-se a ferramenta *Electrolyte Wizard* para definir as espécies iônicas e os sais que podem ser gerados dentro do sistema Na_2SO_4 - NaCl - Na_2CO_3 - KCl . Foram aplicadas algumas simplificações e as principais reações estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Espécies iônicas e sais formados no sistema Na_2SO_4 - NaCl - Na_2CO_3 - KCl

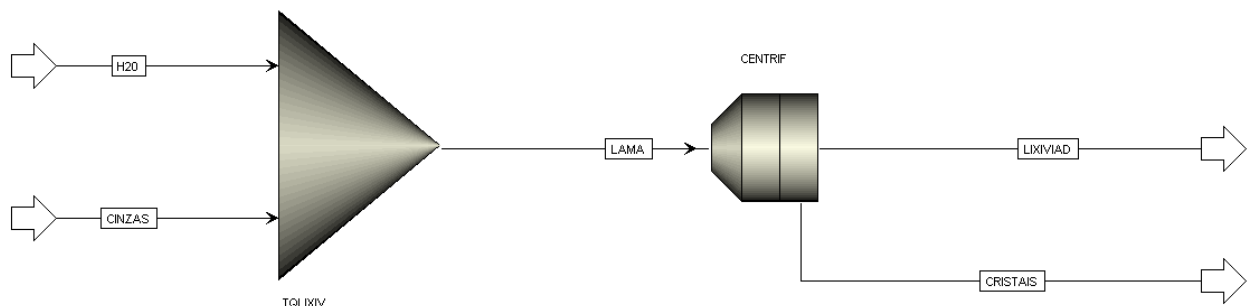
Reação	Tipo	Estequiometria
$\text{KCl}_{(s)}$	Precipitação	$\text{KCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{K}^+$
KCl	Dissociação	$\text{KCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{K}^+$
$\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$	Precipitação	$\text{Na}_2\text{CO}_3(s) \leftrightarrow \text{CO}_3^{-2} + 2\text{Na}^+$
Na_2CO_3	Dissociação	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{-2} + 2\text{Na}^+$
$\text{NaCl}(s)$	Precipitação	$\text{NaCl}_{(s)} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$
NaCl	Dissociação	$\text{NaCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$
$\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$	Precipitação	$\text{Na}_2\text{SO}_4(s) \leftrightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2\text{Na}^+$
Na_2SO_4	Dissociação	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2\text{Na}^+$
$\text{K}_2\text{SO}_4(s)$	Precipitação	$\text{K}_2\text{SO}_4(s) \leftrightarrow \text{SO}_4^{-2} + 2\text{K}^+$

Fonte: Arquivo pessoal.

3.1 SIMULAÇÃO LIXIVIAÇÃO

Para a simulação do processo de lixiviação das cinzas, utilizou-se o equipamento *MIXER* para representar o tanque de lixiviação, onde ocorre a mistura entre as cinzas e água ou condensado do processo, e uma centrífuga com eficiência de separação sólido-líquido de 95%. O sistema de lixiviação opera na pressão de 1 bar, não contempla reciclo e como base de cálculo foi considerado a entrada de 1.000 kg/h de cinzas para o tratamento. A Figura 33 apresenta o fluxograma da simulação.

Figura 33 – Fluxograma simulação do processo de lixiviação das cinzas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Como evidenciado na literatura (LARSSON, 2012; SATURNINO et al., 2001; SATURNINO et al., 2006; BERG et al.; BARROS, 2018.), a temperatura e a razão $\text{kg}_{\text{cinzas}}/\text{kg}_{\text{água}}$ ou concentração de sólidos são variáveis diretamente relacionadas com a eficiência de remoção dos NPEs e recuperação dos produtos de interesse. Considerando isso, foram analisadas a eficiência da lixiviação e a pureza dos cristais obtidos nos dois cenários apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Cenários para análise da eficiência da lixiviação e da pureza dos cristais obtidos.

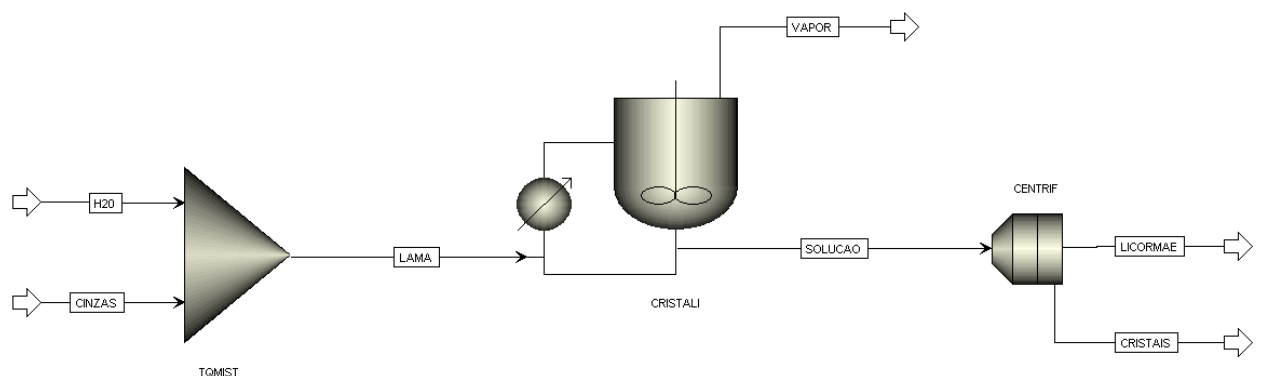
Parâmetros	1º Cenário	2º Cenário
Temperatura água (°C)	75,0	35,0
Temperatura cinzas (°C)	90,0	120,0
Temperatura tanque de lixiviação (°C)	75,0	55,0
Concentração de sólidos (kg cinzas/ kg água)	1,1;1,3;1,5	1,1;1,3;1,5

Fonte: Arquivo pessoal.

3.2 SIMULAÇÃO CRISTALIZAÇÃO

Para a simulação do processo de cristalização das cinzas, utilizou-se o equipamento *MIXER* para representar o tanque de mistura, onde ocorre a mistura entre as cinzas e água quente ou condensado do processo, um cristalizador e uma centrífuga com eficiência de separação sólido-líquido de 95%. De acordo com a literatura (SATURNINO et al., 2006; BERG *et al.*, [s/d]), o cristalizador opera na pressão de 0,3 bar e a corrente do produto deve conter no máximo 30% de sólidos. Para esse estudo, os demais equipamentos operam a 1 bar, não foi contemplado reciclo e como base de cálculo foi considerado a entrada de 1.000 kg/h de cinzas para o tratamento. A Figura 34 apresenta o fluxograma da simulação.

Figura 34 – Fluxograma simulação do processo de cristalização das cinzas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como na simulação anterior, foram definidos dois cenários para avaliar a eficiência do processo de cristalização e a pureza dos cristais obtidos, estes estão apresentados na Tabela 10. Como as cinzas são completamente dissolvidas para serem alimentadas no cristalizador, a concentração de sólidos não é um parâmetro a ser analisado nesse processo.

Tabela 10 – Cenários para análise da eficiência da cristalização e da pureza dos cristais obtidos.

Parâmetros	1º Cenário	2º Cenário
Temperatura água (°C)	75,0	35,0
Temperatura cinzas (°C)	90,0	120,0
Temperatura tanque de mistura (°C)	75,0	55,0
Pressão cristalizador (bar)	0,3;1,0	0,3;1,0

Fonte: Arquivo pessoal.

3.3 VARIÁVEL RESPOSTA

Este trabalho tem como objetivo avaliar o grau de pureza dos cristais obtidos ao final dos processos de lixiviação e cristalização. Essa variável está relacionada com a eficiência de remoção de Cl^- e K^+ do sistema, de modo que os sais que contém esses íons tenham elevada remoção do sistema e os sais de interesse para o processo, Na_2SO_4 e Na_2CO_3 , tenham a menor extração possível. Portanto, as eficiências de remoção e recuperação dos compostos são definidas conforme as Equações 6, 7, 8 e 9.

$$Cl_{(Remoção)}^- : \frac{MCl_{(Cinzas)}^- - MCl_{(Produto)}^-}{MCl_{(Cinzas)}^-} \times 100\% \quad (6)$$

$$K_{(Remoção)}^+ : \frac{MK_{(Cinzas)}^+ - MK_{(Produto)}^+}{MK_{(Cinzas)}^+} \times 100\% \quad (7)$$

$$Na_2SO_4_{(Recuperação)} : \frac{MNa_2SO_4(Produto)}{MNa_2SO_4(Cinzas)} \times 100\% \quad (8)$$

$$Na_2CO_3_{(Recuperação)} : \frac{MNa_2CO_3(Produto)}{MNa_2CO_3(Cinzas)} \times 100\% \quad (9)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

Os principais resultados referentes as simulações do processo de lixiviação nos cenários 1 e 2 estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13. O detalhamento das composições das correntes do processo pode ser encontrado no Apêndice A.

Tabela 11 – Fluxo mássico (kg/h) de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 na corrente de cristais para os cenários 1 e 2.

Fluxo mássico (kg/h)	Cenário 1				Cenário 2		
	Entrada	Razão kg cinzas/kg água			Razão kg cinzas/kg água		
		1,1	1,3	1,5	1,1	1,3	1,5
Na_2SO_4 (s)	650,0	587,9	594,1	601,0	565,1	569,8	577,5
Na_2CO_3 (s)	120,0	77,1	91,6	99,9	16,0	57,5	82,1
K_2SO_4 (s)	0,0	7,1	8,4	4,6	44,5	44,8	39,1
T (°C)	-	77,5	76,9	76,4	54,0	54,8	55,6

Fonte: Arquivo pessoal.

Avaliando os fluxos mássicos do sulfato de sódio e carbonato de sódio na corrente do produto, observa-se que para ambos os cenários a presença desses cristais é maior para valores mais altos de concentração de cinzas.

De acordo com a literatura, em temperaturas mais elevadas, a solubilidade do Na_2SO_4 e do Na_2CO_3 reduz, enquanto a dos sais que contém o íon cloreto aumenta, assim como a solubilidade do K_2SO_4 . Foi possível comprovar essa tendência, uma vez que comparando os cenários propostos e analisando apenas a variável temperatura, tem-se que para temperaturas mais elevadas, a seletividade na corrente de cristais é maior, visto que para todas as razões da mistura de cinzas e água no cenário 1, a corrente mássica de sulfato de sódio e carbonato de sódio é superior as do cenário 2. Além disso, no cenário 1, observa-se valores inferiores para a precipitação de sulfato de potássio, composto que dificulta a obtenção de teores adequados de potássio no sistema, devido ao comportamento similar ao do Na_2SO_4 em misturas. Considerando isso, pode-se afirmar que temperaturas mais elevadas favorecem a eficiência na recuperação dos sais de sódio.

Analisando a diferença das temperaturas nas diferentes razões presentes no cenário 1, é possível observar que a corrente com maior recuperação de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 é a que possui menor temperatura. Esse comportamento é justificado pelo fato que para temperaturas de lixiviação superiores a faixa de 60-65°C, a variação de temperatura não exerce uma influência significativa, conforme discutido por Barros (2018) e Larsson (2012). Nesse contexto, a concentração da mistura entre cinzas e água tem o maior efeito na eficiência de remoção dos NPEs e recuperação do produto de interesse, como ocorre para a razão de 1,5 kg cinzas/kg água que apresentou maiores fluxos mássicos de sulfeto de sódio e carbonato de sódio. Para valores mais elevados de concentração da mistura cinzas/água, utiliza-se uma menor quantidade de água no sistema, o que acarreta majoritariamente na dissolução dos compostos de cloreto e potássio, já que estes apresentam maior solubilidade em água. Além disso, forma-se uma solução saturada com os íons Na^+ e Cl^- que, devido ao efeito do íon comum, reduzem ainda mais a solubilidade no Na_2SO_4 .

Em contrapartida, pela temperatura no cenário 2 ser inferior a 60°C, tem-se que tanto a temperatura, quanto a razão da mistura de cinzas e água afetam a eficiência do processo. Diante disso, temos que a corrente com maior temperatura e concentração de cinzas é a que possui maior fluxo mássico dos compostos desejados.

A Tabela 12 sintetiza a eficiência do processo de lixiviação em termos da remoção dos íons K^+ e Cl^- do sistema e da recuperação dos sais Na_2SO_4 e Na_2CO_3 , de acordo com as Equações 6-9 descritas na seção de metodologia. Conforme discutido anteriormente, o cenário 1 apresenta maiores eficiências de lixiviação. Apesar de eficiências elevadas na remoção dos NPEs, cabe ressaltar que os cristais de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 possuem umidade residual, o que acarreta no arraste dos íons K^+ e Cl^- para o sistema e, conseqüentemente, na redução da eficiência da lixiviação. Segundo Larson (2012), os sólidos obtidos apresentam umidade residual na faixa de 30 a 10%, sendo esse parâmetro diretamente relacionado com o tipo de centrífuga utilizado na separação e o teor de carbonato nas cinzas.

Tabela 12 – Resultados da eficiência (%) do processo de lixiviação para os cenários 1 e 2.

Eficiência (%)	Cenário 1			Cenário 2		
	Razão kg cinzas/kg água			Razão kg cinzas/kg água		
	1,1	1,3	1,5	1,1	1,3	1,5
Cl⁻ (Remoção)	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
K⁺ (Remoção)	88,9	87,7	90,1	57,7	57,3	60,8
Na₂SO₄ (Recuperação)	90,4	91,4	92,5	86,9	87,6	88,8
Na₂CO₃ (Recuperação)	64,2	76,3	83,2	13,3	47,9	68,4

Fonte: Arquivo pessoal.

Em ambos os cenários, os sais de cloreto permaneceram completamente dissolvidos na solução. Diante disso, a eficiência de remoção desse íon foi igual em todas as simulações, sendo a eficiência considerada na separação líquido-sólido na centrífuga o fator limitante para valores de extração mais elevados.

Para avaliar se o tratamento das cinzas no cenário ótimo é adequado, deve-se analisar as razões molares do cloreto e do potássio considerando as correntes de cinza e do produto obtido. Os resultados estão apresentados na Tabela 13. A Figura 31 foi utilizada para determinar as temperaturas de aderência dos depósitos antes e após o tratamento.

Tabela 13 – Resultados das razões molares (%) de cloreto e potássio antes e após o tratamento para o cenário ótimo.

Razões molares (%)	Cenário 1	
	Razão kg cinzas/kg água	
	Antes	1,5
[K⁺/(Na⁺+K⁺)]	8,0	0,02
[Cl⁻/(Na⁺+K⁺)]	24,0	1,20
Faixa de temperatura de aderência (°C)	550 – 600	800 – 850

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir dos dados apresentados, é possível verificar que o tratamento de lixiviação no cenário 1 com razão de kg cinzas/ kg água igual a 1,5 é adequado, tendo em vista o aumento da temperatura de aderência dos depósitos, bem como a redução significativa das razões molares de K⁺ e Cl⁻ em comparação com a entrada do tratamento.

4.2 SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO

Os principais resultados referentes as simulações do processo de cristalização nos cenários 1 e 2 estão apresentados nas Tabelas 14, 15 e 16. O detalhamento das correntes obtidas pela simulação estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 14 – Fluxo mássico (kg/h) de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 na corrente de cristais para os cenários 1 e 2.

Fluxo mássico (kg/h)	Cenário 1		Cenário 2		
	Entrada	Pressão (bar)		Pressão (bar)	
		0,3	1,0	0,3	1,0
Na_2SO_4 (s)	650,0	581,5	578,2	583,2	583,7
Na_2CO_3 (s)	120,0	52,4	86,9	64,5	92,8
K_2SO_4 (s)	0,0	8,1	0,0	11,3	0,0
T (°C)	-	73,6	104,5	73,8	104,8

Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando os cenários 1 e 2, tem-se que os fluxos mássicos de sulfato de sódio são muito semelhantes para as quatro simulações analisadas, entretanto para as simulações na pressão de 1 bar observa-se o aumento significativo na recuperação do carbonato de sódio e a ausência de precipitação do sulfato de potássio. Ambos os resultados são explicados pela temperatura de operação do cristalizador, tendo em vista que para evaporar a água presente na solução na pressão de 1 bar, é necessário fornecer mais energia para a solução, o que acarreta em maiores temperaturas nas correntes. Conforme discutido anteriormente, em altas temperaturas, a solubilidade do Na_2CO_3 reduz, enquanto a do K_2SO_4 aumenta, o que favorece a seletividade da corrente dos produtos.

Além disso, também é necessário avaliar as reações de equilíbrio, Tabela 7, para justificar o aumento significativo na recuperação de carbonato de sódio e a baixa variação na precipitação do sulfato de sódio. Avaliando a corrente de solução na saída do cristalizador para os quatro cenários, é possível observar que cerca de 94% do Na_2SO_4 que entrou no sistema de tratamento está na forma de sal. A elevada quantidade de cristais, associado a pequena variação nas correntes de Na_2SO_4 , pode indicar que o equilíbrio da reação de precipitação está próximo de ser atingido, o que limita o aumento da recuperação desse sal e, simultaneamente favorece a precipitação do carbonato de sódio, na medida que a solução possui Na^+ dissolvido e elevados

teores de CO_3^{2-} , o que desloca o equilíbrio da reação de precipitação do Na_2CO_3 no sentido da formação de sal.

Analisando as simulações cuja pressão de operação do cristalizador é 1 bar, tem-se que a pureza da corrente de cristais é maior, já que apenas os sais de interesse para o processo precipitaram. Apesar disso, a perda do íon SO_4^{2-} é maior, o que representa custos com o *make-up* de Na_2SO_4 para garantir teores de sulfidez adequados no processo. Em contrapartida, valores mais altos para a recuperação de Na_2CO_3 representam menor custo de *make-up* na etapa da caustificação.

A Tabela 15 sintetiza os resultados obtidos para a eficiência do processo de cristalização em função da remoção dos íons K^+ e Cl^- do sistema e da recuperação dos sais Na_2SO_4 e Na_2CO_3 , de acordo com as Equações 6-9 descritas na seção de metodologia. De modo geral, observa-se que o cenário 2 apresenta maior eficiência frente ao cenário 1, sendo necessário uma avaliação mais profunda em relação a viabilidade energética e custos com reposição de químicos para definir a pressão de operação ótima.

Assim como na simulação anterior, os sais de cloreto permaneceram completamente dissolvidos na solução. Para as simulações a 1 bar, os sais de potássio também permaneceram completamente dissolvidos na solução. Dessa forma, para ambos os casos, o fator limitante para a remoção dos íons foi a eficiência de separação definida para a centrífuga. Devido a dificuldades operacionais do equipamento cristalizador, o teor de sólidos na corrente da solução formada foi limitado a 30%. Essa definição também afetou os resultados de eficiência, tendo em vista que a quantidade de água evaporada da solução poderia ter sido mais explorada.

Tabela 15 – Resultados da eficiência (%) do processo de cristalização para os cenários 1 e 2.

Eficiência (%)	Cenário 1		Cenário 2	
	Pressão (bar)		Pressão (bar)	
	0,3	1,0	0,3	1,0
Cl^- (Remoção)	95,0	95,0	95,0	95,0
K^+ (Remoção)	87,8	95,0	84,9	95,0
Na_2SO_4 (Recuperação)	89,5	88,9	89,7	89,8
Na_2CO_3 (Recuperação)	43,7	72,4	53,7	77,3

Fonte: Arquivo pessoal.

Por fim, é importante analisar, por meio das razões molares do cloreto e do potássio, se o tratamento proposto nos cenários ótimos é adequado. Os resultados estão descritos na Tabela 16. A Figura 31 foi utilizada para determinar as temperaturas de aderência dos depósitos antes e após o tratamento.

Tabela 16 – Resultados das razões molares (%) de cloreto e potássio antes e após o tratamento para os cenários ótimos.

Cenário 2			
Razões molares (%)	Pressão (bar)		
	Antes	0,3	1,0
$[K^+/(Na^++K^+)]$	8,0	0,4	0,0
$[Cl^+/(Na^++K^+)]$	24,0	1,2	1,2
Faixa de temperatura de aderência (°C)	550 - 600	750 - 800	800 – 850

Fonte: Arquivo pessoal.

Para ambos os cenários, observa-se que o tratamento proposto foi adequado, tendo em vista o aumento da temperatura de aderência dos depósitos, assim como a redução dos teores de cloreto e potássio no sistema.

5 CONCLUSÕES

Considerando a intensa busca do setor de papel e celulose pela redução de custos, otimização do processo e mitigação dos impactos ambientais, o reaproveitamento das cinzas dos precipitadores, associado ao tratamento adequado empregando as técnicas de lixiviação ou cristalização, configura-se como uma opção viável e consolidada para ampliação da integração das etapas do processo, além da redução de custos com a reposição de químicos. Somado a isso, os tratamentos também garantem maior estabilidade operacional para as plantas de celulose, na medida que as temperaturas de aderência dos depósitos não representam riscos para a operação e campanha das caldeiras de recuperação.

O trabalho desenvolvido atingiu o objetivo inicial de avaliar o grau de pureza dos cristais obtidos após o tratamento da lixiviação e cristalização. A partir dos resultados, observou-se que no processo de lixiviação, condições de concentração de sólidos e temperatura mais elevada favorecem a recuperação dos sais de interesse Na_2SO_4 e Na_2CO_3 e garantem níveis satisfatórios de remoção dos íons K^+ e Cl^- . No processo de cristalização, temperaturas elevadas também refletiram na maior recuperação do sulfato de sódio e carbonato de sódio, entretanto, a pressão de operação do cristalizador também foi um fator relevante para a seletividade da corrente dos cristais, sendo a maior recuperação dos sais de interesse para condições de pressão mais alta.

É importante destacar que a eficiência de remoção dos NPEs também está relacionada com a perda de íons relevantes para o processo. Portanto, é importante avaliar o balanço da planta como um todo para verificar se as condições propostas nas simulações são viáveis. Como citado anteriormente, para uma maior precisão da modelagem, seria interessante avaliar futuramente a umidade residual dos cristais obtidos na corrente do produto, já que esta acarreta no retorno NPEs para o sistema e, conseqüentemente, reduz a eficiência dos processos apresentados.

Para o desenvolvimento deste trabalho, os conhecimentos teóricos adquiridos ao longo da graduação em Engenharia Química foram fundamentais para a compreensão e abordagem adequada do tema, dada a complexidade do processo de produção de celulose. As disciplinas de Desenvolvimento de Processos Químicos 1 e 2 proporcionaram a visão macro do processo produtivo, estabelecendo conexões entre as diferentes etapas. Além disso, a realização de projetos utilizando o simulador Aspen Plus foi essencial para definir a metodologia aplicada neste trabalho. A análise dos resultados e a construção da discussão, juntamente com a definição de pacotes termodinâmicos e outras considerações das simulações, refletem os conhecimentos

adquiridos nas disciplinas de Termodinâmica, Operações Unitárias, Cinética e Reatores Químicos. Por fim, a disciplina de Estágio Supervisionado aproximou a teoria da prática, o que ampliou o entendimento do tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRITZ. **ANDRITZ chloride and potassium removal systems**. Disponível em: <https://www.andritz.com/products-en/spectrum/pulp-and-paper/pulp-production/kraft-pulp/arc-ale>. Acesso em: 15 jun. 2024

BAJPAI, Pratima. Basic Overview of Pulp and Paper Manufacturing Process. In: BAJPAI, Pratima. **Green Chemistry And Sustainability In Pulp And Paper Industry**. Springer, 2015. Cap. 2. p. 11-39.

BAJPAI, Pratima. Brief Description of the Pulp and Papermaking Process. In: BAJPAI, Pratima. **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. Springer, 2015. Cap. 2. p. 9-26.

BARROS, Eduardo Lopes de. **Avaliação do efeito de variáveis de processo na lixiviação das cinzas de caldeira de recuperação em indústria de papel e celulose**. 2018. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Tecnologia e Gestão, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018. Disponível em: <https://dspace4.ufes.br/items/a797b07b-d5b3-4769-b138-bd7250b58359/full>. Acesso em: 10 dez. 2023.

BERG, Carl-Gustav *et al.* **Cl+K removal in a Kraft Mill**. Andritz Oy, Helsinki, p. 1-9, [s/d]. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero *et al.* **Celulose: área celulose e papel**. 3. ed. São Paulo: Senai, 2013. 352 p.

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.

FERREIRA, Daniel José de Oliveira. **Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft**. 2013. 209 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-26072013-122445/publico/Tese_FerreiraDJO_unprotected.pdf. Acesso em: 10 jan. 2024.

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.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual**, 2023. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>. Acesso em: 20 de janeiro de 2024.

JARETUN, Anders; ALY, Gharib. **Removal of Chloride and Potassium from Kraft Chemical Recovery Cycles**. Separation Science And Technology, v. 35, n. 3, p. 421-438, 3 jan. 2000.

KULKARNI, A. G. **Removal of Non - Process Elements in Chemical Recovery A Review of Technologies**. IPPTA, v. 22, n. 3, p. 113-118, jul. 2010.

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.

PASSINI, Ricardo José. **Análise Eergética de um Sistema de Recuperação Química de uma Fábrica de Papel e Celulose**. 2017. 166 f. Dissertação (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/677>. Acesso em: 10 dez. 2023.

REIS, Haroldo Marinho dos. **Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**. 2013. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de Ciências em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/824>. Acesso em: 10 dez. 2023.

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.

SHREVE, Norris; BRINK JR. Joseph. **Indústrias de Processos Químicos**. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.

TEIXEIRA, Maria Betânia D'Henri *et al.* **The Paper: a brief historical review, a description of the industrial production technology and experiments for preparation of handmade sheets**. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 3, p. 1364-1380, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170079>.

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.

VALMET. **Um novo patamar para a limpeza da caldeira de recuperação e o gerenciamento de corrosão**. Disponível em: https://www.valmet.com/globalassets/brazil/revista/forward_2-2021_portuguese-supplement.pdf. Acesso em: 15 jun. 2024.

VEOLIA. **Smarter Chemical Recovery in Pulping Facilities**. Disponível em: <https://www.veoliawatertech.com/en/publications/articles/smarter-chemical-recovery-in-pulping-facilities>. Acesso em: 15 jun. 2024.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Resultados da simulação de lixiviação no cenário 1 para razão 1,1 kg cinzas/ kg água.

Correntes					
	Cinzas	Água	Lama	Cristais	Lixiviado
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido
Temperatura (°C)	90,00	75,00	77,50	77,50	77,50
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,63	0,05	0,95
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,37	0,95	0,05
H ₂ O	0,00	910,00	910,00	45,50	864,50
K ⁺	0,00	0,00	43,80	2,20	41,60
Na ⁺	0,00	0,00	82,00	4,10	77,90
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	618,90	587,90	31,00
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	7,50	7,10	0,40
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	81,20	77,10
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	16,90	0,80
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	22,00	1,10
	Total	1000,00	910,00	1910,00	732,20
				1177,80	

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.2 – Resultados da simulação de lixiviação no cenário 1 para razão 1,3 kg cinzas/ kg água.

Correntes						
	Cinzas	Água	Lama	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	90,00	75,00	76,90	76,90	76,90	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,59	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,41	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	770,00	770,00	38,50	731,50	
K ⁺	0,00	0,00	43,40	2,20	41,20	
Na ⁺	0,00	0,00	73,30	3,70	69,60	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	625,40	594,10	31,30	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	8,40	8,00	0,40	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	96,40	91,60	4,80
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	12,00	0,60	11,40
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	13,40	0,70	12,70
	Total	1000,00	770,00	1770,00	745,80	1024,20

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.3 – Resultados da simulação de lixiviação no cenário 1 para razão 1,5 kg cinzas/ kg água.

Correntes						
	Cinzas	Água	Lama	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	90,00	75,00	76,40	76,40	76,40	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,55	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,45	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	670,00	670,00	33,50	636,50	
K ⁺	0,00	0,00	45,00	2,30	42,70	
Na ⁺	0,00	0,00	67,20	3,40	63,80	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	632,60	601,00	31,60	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	4,80	4,60	0,20	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	105,10	99,86	5,20
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	9,10	0,50	8,60
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	8,40	0,40	8,00
	Total	1000,00	670,00	1670,00	752,00	918,00

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.4 – Resultados da simulação de lixiviação no cenário 2 para razão 1,1 kg cinzas/ kg água.

Correntes						
	Cinzas	Água	Lama	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	120,00	35,00	54,00	54,00	54,00	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,65	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,35	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	910,00	910,00	45,50	864,50	
K ⁺	0,00	0,00	26,20	1,30	24,90	
Na ⁺	0,00	0,00	117,70	5,90	111,80	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	594,80	565,10	29,70	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	46,80	44,50	2,30	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	16,80	16,00	0,80
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	11,60	0,60	11,00
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	58,40	2,90	55,50
	Total	1000,00	910,00	1910,00	688,20	1221,80

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.5 – Resultados da simulação de lixiviação no cenário 2 para razão 1,3 kg cinzas/ kg água.

Correntes						
	Cinzas	Água	Lama	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	120,00	35,00	54,80	54,80	54,80	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,60	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,40	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	770,00	770,00	38,50	731,50	
K ⁺	0,00	0,00	26,00	1,30	24,70	
Na ⁺	0,00	0,00	97,10	4,80	92,30	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	599,80	569,80	30,00	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	47,20	44,80	2,40	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	60,50	57,50	3,00
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	7,90	0,40	7,50
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	33,70	1,70	32,00
	Total	1000,00	770,00	1770,00	725,20	1044,80

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.6 – Resultados da simulação de lixiviação no cenário 2 para razão 1,5 kg cinzas/ kg água.

Correntes						
	Cinzas	Água	Lama	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	120,00	35,00	55,60	55,60	55,60	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,56	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,44	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	670,00	670,00	33,50	636,50	
K ⁺	0,00	0,00	28,70	1,40	27,30	
Na ⁺	0,00	0,00	83,20	4,20	79,00	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	607,90	577,50	30,40	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	41,20	39,10	2,10	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	86,40	82,10	4,30
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	5,70	0,30	5,40
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	19,00	0,90	18,10
	Total	1000,00	670,00	1670,00	745,40	924,60

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.7 – Resultados da simulação de cristalização no cenário 1 para pressão 0,3 bar.

Correntes						
	Cinzas	Água	Solução	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	90,00	75,00	73,60	73,60	73,60	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,70	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,30	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	4200,00	1050,00	52,50	997,50	
K ⁺	0,00	0,00	43,40	2,20	41,20	
Na ⁺	0,00	0,00	95,50	4,80	90,70	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	612,10	581,50	30,60	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	8,50	8,10	0,40	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	55,20	52,40	2,80
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	20,90	1,00	19,90
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	36,70	1,80	34,90
	Total	1000,00	4200,00	2050	710,70	1339,30

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.8 – Resultados da simulação de cristalização no cenário 1 para pressão 1,0 bar.

Correntes						
	Cinzas	Água	Solução	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	90,00	75,00	104,50	104,50	104,50	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,70	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,30	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	4200,00	1050,00	52,50	997,50	
K ⁺	0,00	0,00	47,20	2,40	44,80	
Na ⁺	0,00	0,00	80,80	4,00	76,80	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	608,70	578,20	30,50	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	91,50	86,90	4,60
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	28,00	1,40	26,60
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	16,10	0,80	15,30
	Total	1000,00	4200,00	2050,00	732,60	1317,40

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.9 – Resultados da simulação de cristalização no cenário 2 para pressão 0,3 bar.

Correntes						
	Cinzas	Água	Solução	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	120,00	35,00	73,80	73,80	73,80	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,70	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,30	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	3800,00	969,80	48,50	921,30	
K ⁺	0,00	0,00	41,90	2,10	39,80	
Na ⁺	0,00	0,00	89,50	4,50	84,00	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	613,90	583,20	30,70	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	11,90	11,30	0,60	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	67,50	64,50	3,00
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	17,80	0,90	16,90
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	29,70	1,50	28,20
	Total	1000,00	3800,00	1969,70	721,90	1247,80

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela A.10 – Resultados da simulação de cristalização no cenário 2 para pressão 1,0 bar.

Correntes						
	Cinzas	Água	Solução	Cristais	Lixiviado	
Fase	Sólida	Líquida	Mistura	Sólido	Líquido	
Temperatura (°C)	120,00	35,00	104,80	104,80	104,80	
Fração mássica líquido	0,00	1,00	0,70	0,05	0,95	
Fração mássica sólido	1,00	0,00	0,30	0,95	0,05	
H ₂ O	0,00	3800,00	969,90	48,50	921,40	
K ⁺	0,00	0,00	47,20	2,40	44,80	
Na ⁺	0,00	0,00	76,30	3,80	72,50	
Na ₂ SO ₄ (s)	650,00	0,00	614,50	587,70	30,80	
K ₂ SO ₄ (s)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fluxo mássico (kg/h)	KCl (s)	90,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	NaCl (s)	140,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Na ₂ CO ₃ (s)	120,00	0,00	97,70	92,80	4,90
	Cl ⁻	0,00	0,00	127,70	6,40	121,30
	SO ₄ ⁻²	0,00	0,00	24,00	1,20	22,80
	CO ₃ ⁻²	0,00	0,00	12,60	0,63	11,97
	Total	1000,00	3800,00	1969,90	743,40	1226,50

Fonte: Arquivo pessoal.