

# Avaliação da solubilidade dos sais presentes nas cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação em ensaios de lixiviação

*Evaluation of the solubility of the salt forming ashes from electrostatic precipitators during leaching assays*

**Autores:** Daniel Moreira Saturnino\*, Éder Domingos de Oliveira\* e Marcelo Cardoso\*

**Palavras-chave:** Indústria de Celulose, Caldeira de Recuperação, Precipitador Eletrostático, Lixiviação e Cloreto e Potássio

## RESUMO

Estudos já realizados apontam para a lixiviação da cinza do precipitador eletrostático como a técnica mais simples e uma das mais economicamente competitivas para a remoção de íons inertes na indústria de celulose. De acordo com a literatura, pode-se alcançar, a princípio, uma remoção em torno de 75% a 100% dos sais de cloreto e potássio das cinzas provenientes do precipitador da caldeira, com uma perda de sulfato e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) da ordem de 10% a 30%. A implementação desta técnica vem sendo avaliada e implementada pelas indústrias de celulose em várias partes do mundo. Tendo isso em vista, o presente estudo concentra-se na

## Abstract

*Previous studies indicate that the leaching of the electrostatic precipitator ash is the simplest and one of more economically competitive technique for the removal of alkali soluble non-process elements of the pulp industry. According to the literature, it is possible to remove quantities that vary from 75% to 100% of the chloride and potassium salts from the electrostatic precipitator ashes, with a loss of sodium carbonate and sulphate between 10% and 30%. The use of this technique has been evaluated for many pulp and paper mills around the world. Following this tendency, this study has the focus on obtaining solubility experimental data of the salts present in the ash through leaching tests, in determining the solubilities of these salts using a thermodynamic model and so comparing the experimental data with the results calculated by the thermodynamic model. Based on the phase diagrams and on solubility curves plotted using the model, it can be determined not only the salts in the solid phase but also the amount removed of each ion (chloride, potassium, carbonate, sodium and sulphate) in the system. Comparing the removal of the ions predicted by the model with those observed in the leaching tests, it has been possible to verify a good agreement (percentual variation not higher than 15%) between the expected values and the experimental ones. Finally, with the purpose of checking the ash behaviour, it was made a X-ray diffraction analysis in the solid phase formed during the leaching tests, which has showed the presence of the same compounds predicted by the model.*

**Keywords:** Wastewater. Pulp and Paper Plants, Recovery Boiler, Electrostatic Precipitator, Leaching and Chloride and Potassium

## Referências dos autores:

\*Departamento de Engenharia Química/Escola de Engenharia - eder@deq.ufmg.br  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - mcardoso@deq.ufmg.br

obtenção de dados experimentais das solubilidades dos sais presentes nas cinzas por meio de ensaios de lixiviação; na determinação das solubilidades destes mesmos sais utilizando um modelo empírico termodinâmico e por último na comparação dos dados experimentais com os resultados preditos pelo modelo. Com base nos diagramas de fase e nas curvas de solubilidade determinadas pelo modelo, obtém-se os compostos (sais) presentes na fase sólida, bem como o percentual de extração de cada íon (cloreto, potássio, carbonato, sódio e sulfato) presente no sistema. Comparadas às extrações dos íons preditas pelo modelo com aquelas observadas nos ensaios de lixiviação, verificou-se uma boa proximidade (variação percentual inferior a 15%) entre os valores preditos com os encontrados experimentalmente. Finalmente, com o intuito de certificar o comportamento das cinzas no processo de lixiviação, foram feitas análises de difração de raio X na fase sólida formada, sendo encontrados os mesmos compostos preditos pelo modelo, validando-o.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, as indústrias de celulose (processo "Kraft"), como as outras indústrias químicas, têm enfrentado regulamentações ambientais mais rígidas, tornando-se necessário intensificar esforços para manter a qualidade dos produtos, assim como o custo de produção, com um impacto ambiental mínimo. Nesse contexto, é fundamental o fechamento do ciclo de produção, ou seja, aumenta-se o reciclo de material, reduz-se os efluentes do processo, Ricketts (1994). No caso específico da indústria de celulose, a qual já tem um caráter cíclico pronunciado, esta recirculação provoca ainda mais um acúmulo dos elementos não processáveis (íons cloreto, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, silício, entre outros.), principalmente na uni-

dade de recuperação do licor negro, Jeema et al (1999).

Encontra-se descrito na literatura o uso de algumas técnicas para reduzir o teor dos elementos não processáveis, sendo dado um enfoque especial à remoção de cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor negro, pois é a principal o tratamento das cinzas provenientes dos precipitadores eletrostáticos da caldeira de recuperação. Entre estes processos, avaliados sob aspectos técnicos e econômicos, o processo de lixiviação se destaca, Jeema et al. (2000) e Ferreira et al. (2003).

De acordo com a literatura, Pryke (1983) e Minday (1998), verifica-se que o processo de lixiviação pode alcançar, a princípio, uma remoção em torno de 75% a 100% dos sais de cloreto e potássio presentes nas cinzas do precipitador eletrostático da caldeira, com uma perda de sulfato e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) da ordem de 10% a 30%. Essa perda é minimizada, praticamente eliminada, por meio da introdução de um cristalizador após a etapa de lixiviação. A implementação desta técnica vem sendo avaliada e implementada pelas indústrias de celulose em várias partes do mundo.

O presente trabalho tem por objetivo analisar a solubilidade dos sais presentes nas cinzas do precipitador eletrostático no processo de lixiviação com água. Na lixiviação das cinzas deseja-se a máxima solubilização de cloreto e potássio e a mínima do sulfato e carbonato de sódio, uma vez que os mesmos são importantes para a obtenção do licor branco, e suas extrações devem ser minimizadas.

Tendo isso em vista, o presente estudo concentra-se nas seguintes etapas: (i) obtenção de dados experimentais das solubilidades dos sais presentes nas cinzas através de ensaios de lixiviação; (ii) determinação das solubilidades dos sais utilizando um modelo empírico termodinâmico e (iii) comparação dos dados experimentais com os resultados do modelo.

## TEORIA

Existem na literatura modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases que predizem a solubilidade de sais em uma fase líquida, utilizados para tentar solucionar o problema aqui estudado, Malmberg (2002). O modelo empregado neste trabalho foi desenvolvido originalmente por Gilbert (1976) para descrever o comportamento de fases do sistema químico:  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{S}^{2-} - \text{OH}^-$ , em meio aquoso. Atualmente, o modelo empírico desenvolvido por Gilbert é o único capaz de determinar a solubilidade dos sais presentes nas cinzas do precipitador eletrostático na caldeira de recuperação (Saturnino, 2003).

A expressão matemática utilizada consiste de um polinômio de terceiro grau contendo as variáveis independentes: temperatura, alcalinidade (concentração de hidróxido mais sulfeto em equivalentes) e razão molar de potássio entre os cátions  $[\text{K}/(\text{K}+\text{Na})]$ , além das variáveis compostas a partir das concentrações dos outros componentes em solução. A forma das equações bem como os valores de parâmetros ajustáveis do modelo foram determinados usando-se técnicas estatísticas de "stepwise multiple regression". As equações geradas foram ajustadas a 3450 dados experimentais de solubilidade.

Inicialmente, partindo-se do modelo proposto por Gilbert, procedeu-se a simplificação das equações propostas com intuito de aplicá-lo ao sistema químico:  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$ , estudado no processo de lixiviação com água quente. Através das equações gerou-se curvas de solubilidade para o sistema, obtendo as composições das fases sólidas e da fase líquida. Através da Equação 1 e os dados da Tabela 1 pode-se gerar a curva de solubilidade do cloreto para o sistema em questão, como também para o carbonato e para o sulfato. Realizou-se, então, a comparação das predições do modelo aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de lixiviação com a finalidade

de melhor compreender os resultados encontrados.

$$\begin{aligned}
 YY = & a + b \cdot \frac{K}{K+Na} + c \cdot T + \\
 & d \cdot [CO_3] + e \cdot [Cl] + f \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right]^2 + \\
 & g \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot T + h \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot [CO_3] + i \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot [Cl] + j \cdot [SO_4] + \\
 & k \cdot T \cdot [CO_3] + l \cdot T \cdot [SO_4] + m \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right]^3 + n \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right]^2 \cdot T + \\
 & o \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right]^2 \cdot [CO_3] + p \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot [Cl] + q \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot T^2 + \\
 & r \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot [CO_3]^2 + s \cdot \left[ \frac{K}{K+Na} \right] \cdot [Cl]^2 + t \cdot T^2 \cdot [CO_3] + \\
 & u \cdot T^2 \cdot [SO_4] + v \cdot T \cdot [SO_4]^2
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

### Fase Sólida

A Figura 1 apresenta os compostos presentes na fase sólida, em função do teor de potássio (expresso pela razão molar:  $[K/(K+Na)]$ ) e do nível de alcalinidade do licor em concentração molal de OH). A escolha destas variáveis se deve ao fato que a razão molar é um dos parâmetros utilizados no controle de enriquecimento do potássio nos licores (um dos principais inertes a remover), enquanto a concentração de hidroxila é um importante fator de controle do licor branco (alcalinidade). Deve-se ressaltar que o nível de alcalinidade do licor no processo de lixiviação por água quente se manteve sempre próximo de zero ( $9,0 < \text{pH} < 10,0$ ), ou seja, ao longo da abscissa da Figura 1.

Para utilização do diagrama da Figura 1, é necessário compreender os diversos equilíbrios existentes no sistema:  $Na^+ - K^+ - Cl^- - CO_3^{2-} - SO_4^{2-}$ . Por exemplo, pode-se observar para o cloreto a curva de equilíbrio NaCl/KCl (marcadores em losango). À esquerda desta curva se encontra a região onde a fase cristalina estável corresponde ao cloreto de sódio (NaCl). Portanto, cinzas com teor de potássio  $[Na/(K+Na)]$  situado nesta região apresentarão cloreto cristalizando-se apenas como cloreto de sódio, caso limite de solubilidade deste ânion seja superado na mistura de cinzas e água que se está lixivi-

Tabela 1 - Coeficientes para equação de solubilidade

Coeficientes	Cloreto (Cl)	Carbonato ( $CO_3^{2-}$ )	Sulfato ( $SO_4^{2-}$ )
a	6,06	3,83	0,457
b	3,97	5,54	0
c	0,00489	0	0
d	-1,08	0	0
e	0	-0,421	0
f	2,66	-10,4	0
g	0	-0,0298	0
h	0,0727	0	-0,00321
i	0	0	0,233
j	-0,00000145	0,000000708	0
k	0	0,000141	0
l	0	0,000086	0
m	0	11,2	0
n	0,0566	0,0613	0
o	0	0	0,465
p	0	-0,565	0
q	0,000000124	0	0,00000477
r	0	0	-0,0606
s	0	0	-0,0303
t	0,000038	0	0
u	0	0,000000469	0
v	0	0,0000000243	0

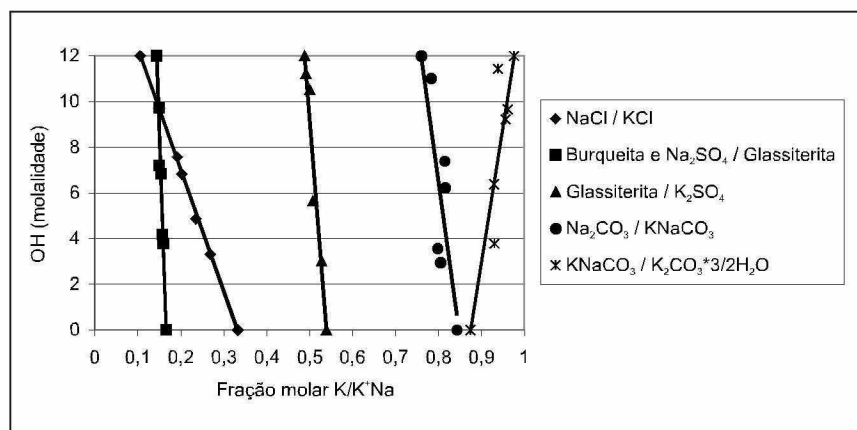


Figura 1 - Diagrama da fase sólida para o sistema:  $Na^+ - K^+ - Cl^- - CO_3^{2-} - SO_4^{2-}$  na temperatura de 55 °C.

ando. Na região à direita da curva, a cristalização do cloreto será como cloreto de potássio (KCl). Misturas para as quais o valor de  $[K/(K+Na)]$  se situe sobre a curva apresentarão cristalização de ambos os sais.

Analisando-se o equilíbrio de fa-

ses apresentado pelo sulfato (Figura 1), podem ser observadas duas curvas de transição e quatro fases sólidas possíveis de serem formadas - burqueita ( $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ ), sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ), glassiterita ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ) e sulfato de potás-

sio ( $K_2SO_4$ ). A primeira curva de transição (marcadores quadrados) delimita a região de coexistência entre sulfato de sódio e burqueíta com a glassiterita ou mudança da fase sólida formada a partir da cristalização do sulfato. À esquerda da curva ocorre a cristalização das duas primeiras fases sólidas enquanto à direita se situa a região onde a glassiterita será formada. Aumentando-se ainda mais o teor de potássio no licor haverá uma segunda região de transição do sulfato de potássio.

Finalmente, o diagrama de fases identifica para o carbonato três curvas de transição e quatro fases sólidas possíveis de se formarem - burqueíta ( $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ ), carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), carbonato de sódio e potássio ( $KNaCO_3$ ) e carbonato de potássio hidratado ( $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ ). À esquerda da primeira curva (marcadores quadrados) há a cristalização de burqueíta. Entre esta curva e a segunda curva de transição (marcada por círculos) ocorre a cristalização de carbonato como carbonato de sódio. A cristalização de carbonato de sódio e potássio acontece na região cuja razão  $[K/(K+Na)]$  se situa entre a segunda e a terceira curva de transição de fase (marcada por asteriscos). Finalmente, na região à direita desta curva há a formação de carbonato de potássio hidratado como fase cristalina.

Uma vez identificadas às fases sólidas possíveis de serem formadas, pode-se proceder à determinação das curvas de solubilidade dos íons que compõem o licor formado no processo de lixiviação com água quente. As curvas são apresentadas a seguir.

### Fase Líquida

Uma vez estabelecidos os diagramas da fase sólida, definindo assim as regiões de estabilidade para cada sólido que possa a vir se formar no ensaio de lixiviação, a próxima etapa é a determinação quantitativa das concentrações dos íons na fase líquida. Essa determinação será dada pelas curvas de solubilidade

no sistema:  $Na^+ - K^+ - Cl^- - CO_3^{2-} - SO_4^{2-}$  de cada ânion:  $Cl^- - CO_3^{2-} - SO_4^{2-}$  em função da razão molar dos cátions representado pela razão  $[K/(K+Na)]$ . De posse deste dado é possível, através do balanço de massa, determinar também as concentrações na fase sólida e assim proceder ao cálculo de extração de cada íon. Desta forma, pode-se comparar os resultados das porcentagens de extração de cada íon previsto pelo modelo empírico com os dados obtidos nos ensaios de lixiviação realizados, obtendo assim possíveis explicações para os comportamentos observados.

É válido salientar que as curvas de solubilidade de cada ânion serão dadas em função da razão molar dos cátions  $[K/(K+Na)]$ , a uma concentração de  $OH^-$  bem próxima de zero, uma vez que não foi adicionada nenhuma base à mistura de cinza. Serão geradas curvas de solubilidade em função das temperaturas avaliadas nos testes de lixi-

viação. A Figura 2 apresenta a curva de solubilidade para o cloreto a 55 °C.

Nesta curva destaca-se um ponto (triangular) cuja abscissa possui o valor de 0,333 que é o ponto de transição do sistema NaCl/KCl para a concentração de  $OH^-$  próxima a zero. Semelhante ao diagrama das fases sólidas, tem-se à esquerda (linha contínua) a precipitação de NaCl e à direita (linha pontilhada) a cristalização de KCl. Porém, na curva de solubilidade tem-se a concentração limite, ou seja, acima desta curva referente ao sistema 2 (curva com triângulo) o cloreto cristaliza e abaixo, este se encontra na fase líquida. Assim é possível saber qual composto irá cristalizar (determinado pela razão molar  $[K/(K+Na)]$  que a cinza apresenta) e definir a quantidade de cloreto cristalizada. Logo, se tem uma descrição qualitativa e quantitativa do cloreto nas fases sólida e líquida.

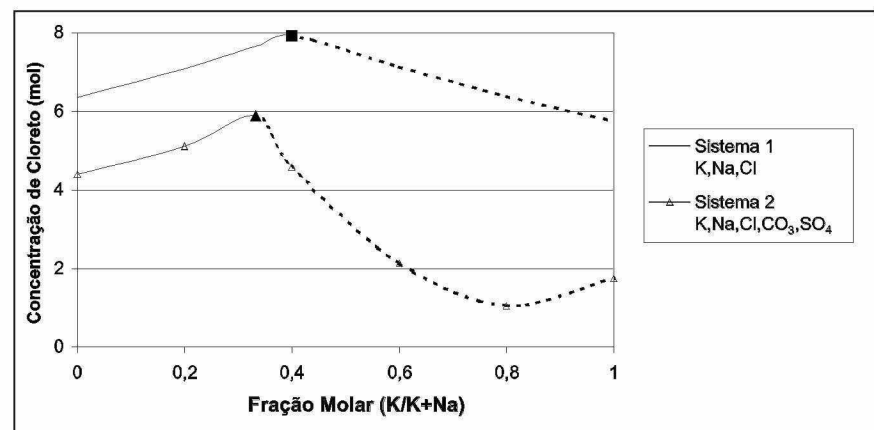


Figura 2 - Curva de solubilidade para o cloreto a 55 °C.

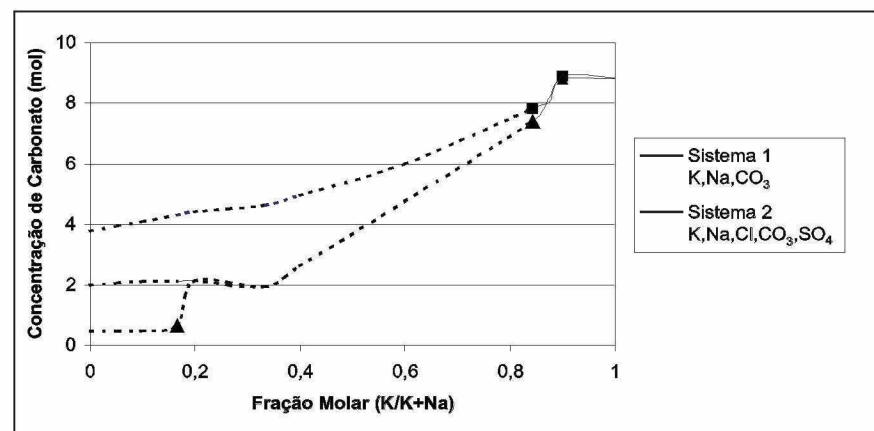


Figura 3 - Curva de solubilidade para o carbonato a 55 °C.

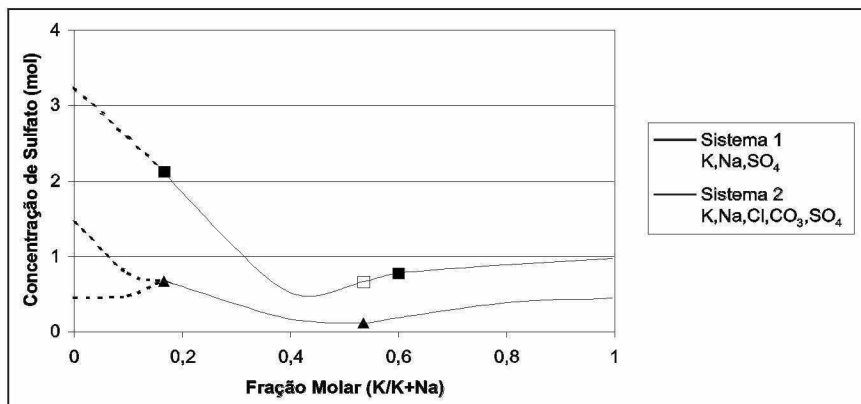


Figura 4 - Curva de solubilidade para o sulfato a 55 °C.

Curvas de solubilidade para o carbonato e sulfato em função da concentração de cátions e temperatura foram, também, obtidas. As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de solubilidade para o carbonato e sulfato a 55 °C, respectivamente.

Na curva de solubilidade do carbonato para o sistema 2, a 55°C (Figura 3), tem-se a identificação de três pontos (triangulares): o primeiro é a transição de burqueíta ( $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), visualizado no ponto de abscissa 0,166. É importante ressaltar que a presença de duas curvas nesta região é devida às concentrações relativas de sulfato e carbonato, ou seja, se a concentração de carbonato ultrapassa a curva inferior cristaliza-se a burqueíta, até que se esgote o ânion sulfato (caso em que se tem excesso de carbonato). Se a concentração for superior à curva de cima o carbonato restante cristaliza-se como carbonato de sódio. À direita do primeiro ponto, apenas ocorre a cristalização de carbonato de sódio, logo se tem a junção das duas curvas após este ponto. Assim, a linha pontilhada representa a região de precipitação de burqueíta e carbonato de sódio simultaneamente. Um segundo ponto é visualizado na abscissa 0,843 e é referente à transição do carbonato de sódio para o carbonato de sódio e potássio ( $\text{KNaCO}_3$ ). Assim, na região de linha contínua este sal irá cristalizar. Finalmente o terceiro ponto, na abscissa 0,875, indica a última transição de carbonato de sódio e

potássio para carbonato de potássio hidratado ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ ). A região de cristalização deste composto é representada pela linha reforçada. É importante ressaltar que a solubilidade dos sais de carbonato contendo o potássio como cátion é praticamente indiferente com relação à presença de outros ânions conforme se pode observar pela junção das curvas dos dois sistemas na região de formação de sais com o potássio.

Na curva de solubilidade do sulfato para o sistema 2 a 55°C (Figura 4), tem-se a identificação de dois pontos de transição (triangulares): o primeiro localizado na abscissa 0,166 que delimita a região de formação da burqueíta. As duas curvas presentes à esquerda do ponto representam o limite de solubilidade da burqueíta (curva inferior) e do sulfato (curva superior). Uma interpretação análoga à realizada anteriormente explica a presença destas curvas, assim, se a concentração de sulfato ultrapassa a curva inferior precipita-se a burqueíta e, no caso de excesso de sulfato, este irá cristalizar como sulfato de sódio caso a concentração remanescente seja superior ao limite dado pela curva superior. Entre os pontos de abscissa 0,166 e 0,539 ocorre a cristalização de glassiterita ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e à direita do segundo ponto a cristalização de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Nas demais temperaturas, as curvas diferem nos valores das concentrações e os perfis apresentados são semelhantes.

## METODOLOGIA

Para a obtenção de dados experimentais, inicialmente prepararam-se cinzas sintéticas similares às estudadas por Jaretun e Aly (1998), com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos resultados, bem como validar as metodologias dos ensaios e das análises químicas empregadas. A cinza sintética foi obtida a partir da mistura de quantidades pré-definidas de sais (cloreto de sódio, carbonato de sódio, sulfato de sódio e cloreto de potássio), sendo que estes sais e a composição obtida foram iguais às definidas por Jaretun e Aly (1998). Coletaram-se amostras de cinzas provenientes dos precipitadores eletrostáticos da caldeira de recuperação, em uma unidade industrial brasileira. As composições das cinzas sintéticas e industriais são apresentadas na Tabela 2.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em reator de vidro borossilicato imerso em banho de água termostaticado. A Tabela 3 apresenta as condições de lixiviação estudadas. É importante ressaltar que todos os ensaios foram realizados em 15 minutos, tempo que é suficiente para que se atinja o equilíbrio de fases no sistema. As cinzas foram aquecidas previamente, a fim de reproduzir com maior fidelidade o processo real. Efetuou-se o monitoramento da temperatura, assim como a agitação vigorosa da polpa (300 RPM) durante todo o experimento. Ao final do ensaio, filtrou-se a polpa a vácuo e amostras da solução foram retiradas para análise química.

Na análise química dos íons utilizaram-se métodos analíticos distintos. Para o potássio e sódio, utilizou-se a espectrofotometria de absorção atômica; para o cloreto e carbonato, a titulação com cloreto de prata e ácido clorídrico, respectivamente. Já a concentração de sulfato foi determinada por balanço de massa e espectrofotometria de absorção molecular. Enquanto as análises empregadas por Jaretun e Aly foram de cromatografia iônica para determinações de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e

**Tabela 2 - Composição das cinzas sintéticas e industriais**

Elementos	Sintética e estudada por Jaretun e Aly (% em massa)	unidade industrial (% em massa)
Sódio	33,11	29,08
Potássio	1,79	10,13
Cloreto	19,24	17,93
Carbonato	3,04	3,82
Sulfato	42,82	39,04
Total	100,00	100,00

**Tabela 3 - Níveis de cada parâmetro para lixiviação das cinzas**

Temperatura (°C)	Concentração (kg/l)
55	0,6
65	1,0
75	1,4

espectrofotometria de Emissão de Plasma Induzido para determinações de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>. É importante ressaltar que as fases sólidas presentes no sistema após os ensaios de lixiviação foram também analisadas por meio de difratometria de raio X.

Após a obtenção dos dados experimentais, determinaram-se as solubilidades dos sais utilizando o modelo termodinâmico (conforme apresentado anteriormente), comparando os dados do modelo com os resultados experimentais.

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na primeira série de experimentos, foram empregadas cinzas sintéticas com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos resultados apresentados por Jaretun e Aly, bem como validar a

metodologia de ensaio e de análises químicas empregadas. Após a validação, foram realizados experimentos com amostras de cinzas de uma unidade industrial. Os resultados de extração são apresentados na Tabela 4.

Comparando, inicialmente, os resultados obtidos nos ensaios das cinzas sintéticas com as estudadas por Jaretun e Aly, observou-se que existe uma semelhança nos resultados obtidos para a extração dos íons (cloreto, potássio, carbonato, sódio e sulfato), originando curvas de comportamento semelhante, diferenciando somente nos valores de extração. Especificamente para o carbonato, houve uma diminuição da extração com aumentos de temperatura e concentração, concordando com as tendências apresentadas por Jaretun e Aly, ressaltando-se que a solubilização mí-

nima deste composto foi da ordem de 60%, enquanto na literatura foi de 85%. As altas porcentagens de extração de potássio observadas, valores de até 90% na faixa experimental, também estão de acordo com a literatura. Comparando os resultados obtidos na extração do cloreto, estes se diferenciam em seus valores absolutos, mas a tendência observada é a mesma. Observou-se alta solubilização deste íon (mínima de 65%), sendo que a faixa de extração (65% a 90%) encontra-se próximo à observada (75% a 100%) na literatura. Os resultados relativos à extração de sódio concordam com os encontrados por Jaretun e Aly, estando ambos na faixa entre 35% e 70%. Quanto à extração do sulfato, os resultados encontrados foram um pouco diferenciados dos publicados, sendo 18 a 53% e 10 a 50%, respectivamente. Estas diferenças podem ser explicadas pelas diferentes análises utilizadas. Enquanto as análises empregadas por Jaretun e Aly foram de cromatografia iônica e espectrofotometria de Emissão de Plasma Induzido, neste trabalho empregaram-se análises de via úmida e absorção atômica, contudo esta diferença não invalida os resultados obtidos. Comparando-se as faixas de extração dos ensaios da cinza industrial com as das cinzas sintéticas e as estudadas por Jaretun e Aly, observou-se que estas diferem das demais, originando curvas de comportamentos diferentes. Estas diferenças devem-se principalmente a influência da composição química dos sais presentes nas cinzas.

Uma vez apresentadas as faixas de

**Tabela 4 - Faixas de extração dos íons potássio, cloreto, carbonato, sulfato e sódio das cinzas: sintética, estudada por Jaretun e Aly e industrial.**

Íons Extraídos	Faixa de extração de Jaretun e Aly (%)	Faixa de extração da cinza sintética (%)	Faixa de extração da cinza industrial (%)
Potássio	90 - 100	93 - 100	26 - 74
Cloreto	75 - 100	65 - 90	65 - 90
Carbonato	85 - 100	60 - 90	5 - 10
Sulfato	10 - 50	18 - 53	5 - 35
Sódio	34 - 70	34 - 70	30 - 60

**Tabela 5 - Razão molar [K/(K+Na)] das cinzas sintéticas e industriais**

	Cinza sintética e estudada por Jaretun e Aly	Unidade industrial
[K/(K+Na)]	0,0265	0,1704

extração dos íons presentes nas cinzas, passa-se à etapa de avaliação dos resultados obtidos no processo de lixiviação. Para análise dos resultados serão comparadas as faixas de extração previstas pelo modelo empírico com as faixas de extração obtidas experimentalmente. Inicialmente, determinou-se a razão molar [K/(K+Na)] para as cinzas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Com base nos valores da razão molar [K/(K+Na)], localizaram-se estes pontos nos diagramas de fase sólida, Figura 1, verificando se estes estão presentes na região onde há formação de sais de potássio. Assim, através da utilização do modelo pode-se prever se há extração de 100% do potássio ou não.

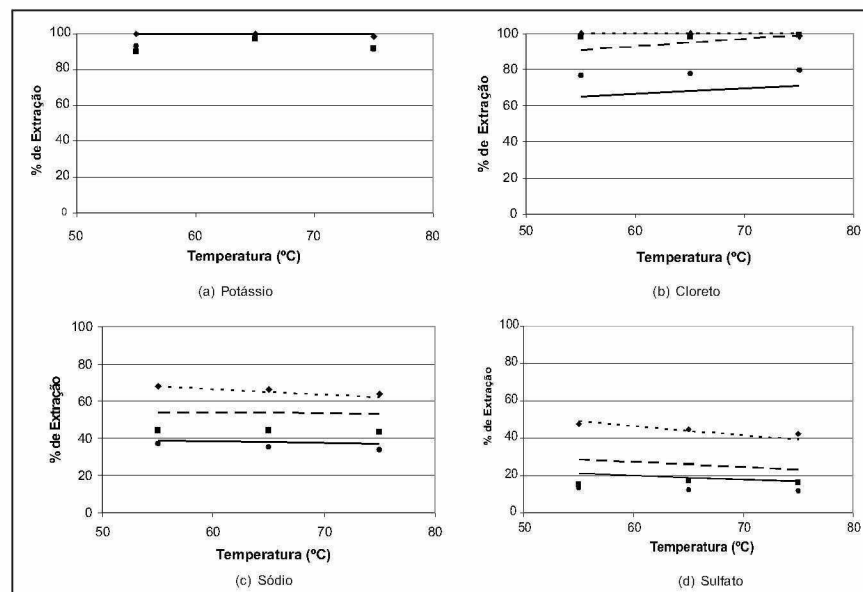
A tabela 6 apresenta as comparações dos resultados obtidos experimentalmente com aqueles previstos pelo modelo.

Com isso nota-se, para a cinza sintética e estudada por Jaretun e Aly, que a localização destes pontos no diagrama da fase sólida ocorre em uma região onde não há formação de sais de potássio. Assim, através da utilização do modelo pode-se prever a extração de 100% do potássio ou, considerando-se condições não ideais, próximo a este valor para as cinzas sintéticas e estudadas por Jaretun e Aly. É válido salientar que apenas seis pontos em um total de 18 para a cinza sintética e de

Jaretun e Aly foram diferentes de 100%, sendo estes pontos para altas concentrações de cinza, o que era esperado devido às dificuldades de se obter uma mistura homogênea nestas condições. Quanto a cinza industrial, pode-se verificar que, na região onde o ponto 0,1704 se localiza ocorre a

transição da formação de burqueíta ( $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ ) para glassiterita ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ), logo a extração de potássio será inferior a 100%. Pode-se observar para este íon que o modelo e os resultados experimentais praticamente coincidem quanto à extração de potássio. Estes resultados podem ser observados nas Figuras 5, 6 e 7.

Partindo dos parâmetros da Tabela 4, pode-se verificar através das Figuras 2, 3 e 4 que o cloreto irá cristalizar como cloreto de sódio (NaCl) para todas as cinzas. O sulfato cristaliza como sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) para as cinzas sintéticas e como glas-



**Figura 5 - Gráficos de remoção dos íons em função da temperatura para a cinza da Jaretun Curva pontilhada: predição do modelo para a concentração de 0,6 kg/L**

**Curva tracejada: predição do modelo para a concentração de 1,0 kg/L**

**Curva contínua: predição do modelo para a concentração de 1,4 kg/L**

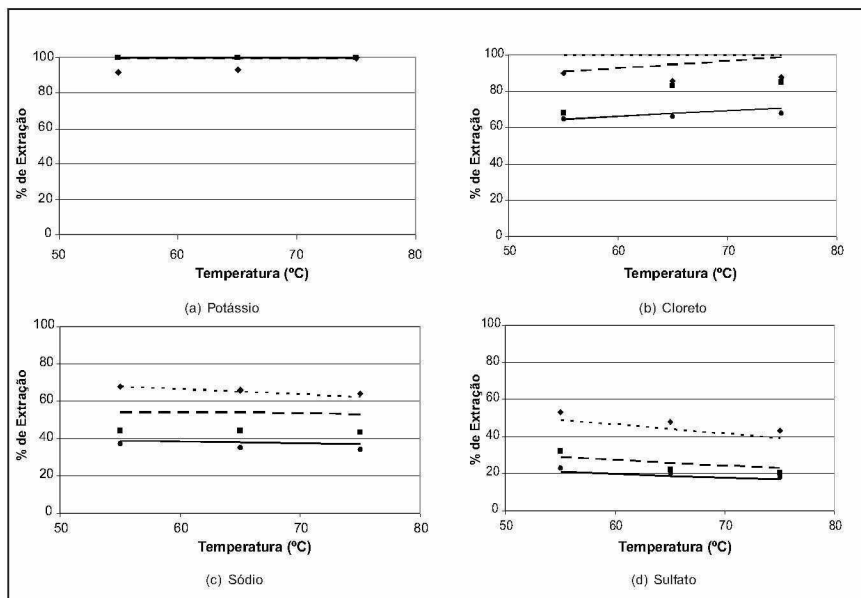
■ Dados experimentais para concentração de cinzas de 0,6 kg/L

◆ Dados experimentais para concentração de cinzas de 1,0 kg/L

● Dados experimentais para concentração de cinzas de 1,4 kg/L

**Tabela 6 - Faixas de extração de Potássio para as cinzas avaliadas**

	Jaretun e Aly	Sintética	Unidade industrial
<b>Faixa de extração Experimental</b>	90% - 100%	93% - 100%	26% - 74%
<b>Faixa de extração Modelo</b>	100%	100%	27% - 67%



**Figura 6 - Gráficos de remoção dos íons em função da temperatura para a cinza Sintética. Curva pontilhada: predição do modelo para a concentração de 0,6 kg/L**

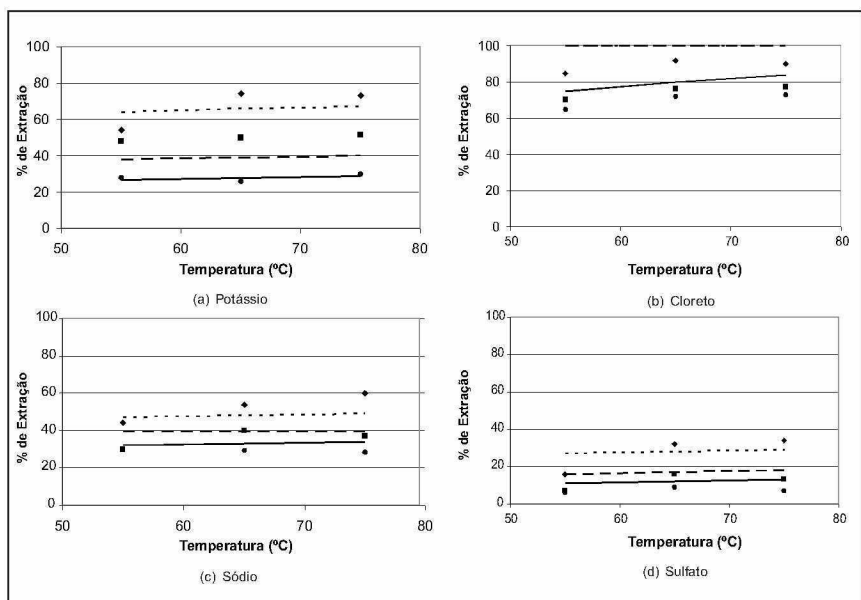
**Curva tracejada: predição do modelo para a concentração de 1,0 kg/L**

**Curva contínua: predição do modelo para a concentração de 1,4 kg/L**

■ **Dados experimentais para concentração de cinzas de 0,6 kg/L**

◆ **Dados experimentais para concentração de cinzas de 1,0 kg/L**

● **Dados experimentais para concentração de cinzas de 1,4 kg/L**



**Figura 7 - Gráficos de remoção dos íons em função da temperatura para a cinza da Bahia Sul. Curva pontilhada: predição do modelo para a concentração de 0,6 kg/L**

**Curva tracejada: predição do modelo para a concentração de 1,0 kg/L**

**Curva contínua: predição do modelo para a concentração de 1,4 kg/L**

**Dados experimentais para concentração de cinzas de 0,6 kg/L**

**Dados experimentais para concentração de cinzas de 1,0 kg/L**

**Dados experimentais para concentração de cinzas de 1,4 kg/L**

siterita ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ) para a cinza industrial. O carbonato como burqueíta ( $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ ) para as cinzas sintéticas, sempre lembrando que a cristalização ocorre apenas se o limite de solubilidade do referido íon for ultrapassado. Finalmente, com o intuito de certificar o comportamento descrito, foram feitas análises de difração de raios X na fase sólida formada no processo de lixiviação, sendo encontrados os compostos: sulfato de sódio, cloreto de sódio e burqueíta para as cinzas sintéticas e cloreto de sódio, sulfato de sódio, burqueíta e glassiterita para a cinza industrial, em conformidade com o diagrama de fases sólidas apresentado na figura 1. A Tabela 7 apresenta a comparação das faixas de extração dos íons cloreto, carbonato, sulfato e sódio preditas pelo modelo em relação às cinzas de Jaretun e Aly e cinzas sintéticas.

Pode-se observar na Tabela 6 que existe uma boa proximidade entre a faixa esperada para remoção e os valores encontrados experimentalmente, validando o modelo. Pode-se observar, também, que todos os resultados obtidos por Jaretun e Aly estão dentro da faixa esperada pelo modelo e, para a cinza sintética, carbonato e sulfato apresentam uma faixa mais ampla. Isto, provavelmente, é devido às diferenças de análises químicas empregadas. Desta forma, é necessário salientar que os resultados apresentados por Jaretun e Aly aproximam-se mais do modelo devido à maior precisão dos métodos de análises por eles empregados.

A Tabela 8 apresenta a comparação das faixas de extração dos íons cloreto, carbonato, sulfato e sódio preditas pelo modelo em relação às amostras de cinza industrial.

Observando os resultados, verifica-se para o cloreto, que a extração esteve abaixo do esperado. Para o carbonato a situação verificada é semelhante, sendo que neste caso a diferença observada é de uma extração superior à esperada. Para o sulfato, as faixas obtidas pelo modelo e o resultado dos ensaios mostraram-se próxi-

**Tabela 7 - Extração para os íons cloreto, carbonato, sulfato e sódio da cinza sintética, de Jaretun e Aly.**

Íons Extraídos	Faixa de extração pelo modelo (%)	Faixa de extração De Jaretun e Aly (%)	Faixa de extração das cinzas Sintéticas (%)
Cloreto	65 - 100	75 - 100	65 - 90
Carbonato	70 - 100	85 - 100	60 - 90
Sulfato	17 - 50	10 - 50	18 - 53
Sódio	37 - 70	34 - 70	34 - 70

**Tabela 8 - Extração para os íons cloreto, carbonato, sulfato e sódio da cinza industrial.**

Íons Extraídos	Faixa de extração pelo modelo (%)	Faixa de extração da cinza industrial (%)
Cloreto	75 - 100	65 - 90
Carbonato	0	5 - 10
Sulfato	10 - 30	5 - 35
Sódio	32 - 50	30 - 60

mas e, dentro das precisões das análises, como um resultado perfeitamente aceitável. Finalmente, para o sódio uma faixa maior foi encontrada. Entretanto, apenas um ponto (60,2%) ficou mais distante da faixa esperada pelo modelo.

Os dados da cinza industrial foram utilizados para verificar a eficácia do modelo na predição do comportamento de cinzas com características diferentes das duas avaliadas. A presença de sais contendo cloreto e potássio após a lixiviação reduz a eficiência deste processo. Assim, avaliações das cinzas com diferentes composições permitem verificar a formação de sais, como a glassiterita, e assim prever o comportamento do processo de lixiviação. De acordo com o modelo termodinâmico a eficiência desse processo dependerá da composição inicial da cinza. Para a cinza industrial em questão, o modelo conseguiu prever a formação da classiterita, confirmada pela análise de raio X, bem como as faixas de extração experimentais, as quais se mostraram distintas das observadas para as cinzas sintéticas. Entretanto, uma análise da influência da composição da cinza no processo de extração será objeto de um estudo futuro.

## CONCLUSÕES

Com base nos diagramas de fase e nas curvas de solubilidade determinadas pelo

modelo, obtém-se os compostos (sais) presentes na fase sólida, bem como o percentual de extração de cada íon (cloreto, potássio, carbonato, sódio e sulfato) presente no sistema. Comparadas às extrações dos íons previstas pelo modelo com aquelas observadas nos ensaios de lixiviação, verificou-se uma boa proximidade (variação percentual de não superior a 15%) entre os valores preditos com os encontrados experimentalmente. Finalmente, com o intuito de certificar o comportamento das cinzas no processo de lixiviação, foram feitas análises de difração de raio X na fase sólida formada, sendo encontrados os mesmos compostos preditos pelo modelo, validando-o.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERREIRA, L.M.A.; SOARES, M.A.R.; EGAS, A.P.V.; CASTRO, J.A.A.M.; Selective removals of chloride and potassium in kraft pulp mills; *Tappi Journal*; 2 (4): 63-66; 2003.
- GILBERT, A.F.; The Effect of Potassium on the Effluent-Free Bleached Kraft Pulp Mill; PhD Thesis; Toronto University; 1976.
- JARETUN, A.; ALY, G.; Leaching of chloride and potassium from precipitator catch; *TAPPI International Chemical Recovery Conference*; Vol. 3; 989-1008; Tampa; 1998.
- JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M.; Non-process elements in the kraft cycle, Part I :

sources, levels and process effects; *Pulp and Paper Canada*; 100 (9): 47-51; 1999.

JEMAA, N.; THOMPSON, R.; PALEOLOGOU, M.; BERRY, R.M.; Non-process elements in the kraft cycle, Part II : control and removal options; *Pulp and Paper Canada*; 101 (2): 41-56; 2000.

MALMBERG, B.; EDWARDS, L.; JÖNSSON, T.; THELANDIER, H.; SALTIN, J.; Dynamic modeling of potassium and chloride in the recovery area; *Tappi Journal*; 1 (4): 3-6; 2002.

MINDAY, A.M.; BURKE, M.A.; REID, D.W.; BROWN, C.J.; An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill; *TAPPI International Chemical Recovery Conference*; Vol. 3; 961-970; Tampa; 1998.

PRYKE, D.C.; REEVE, D.W.; LUKES, J.A.; DONOVAN, D.A.; Valiquete, G.; Yemchuk, E.M.; Chemical recovery in the closed cycle mill / Part II: The salt recovery process; *Pulp and Paper Canada*; 84 (2): 59-62; 1983.

RICKETTS, J.; Considerations about the closed cycle mills; *Tappi Journal*; 77 (11): 43-49; 1994.

SATURNINO, D.M.; OLIVEIRA, E.D.; CARDOSO, M.; Redução dos Teores dos Íons Cloreto e Potássio na Unidade de Recuperação do Licor Negro das Indústrias de Papel e Celulose; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte/MG, Brasil, 2003. 🌱