

CRISTALIZAÇÃO DE SAIS INORGÂNICOS DO PROCESSO KRAFT

Paloma Vieira Durães¹, Rodrigo Condotta²

^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI

¹paloma_duraes@yahoo.com.br, ²rcondotta@fei.edu.br

Resumo: Este trabalho teve como objetivo o estudo experimental para uma possível implementação de um cristalizador no Processo KRAFT de produção de papel e celulose no intuito de se separar ou reduzir os teores de sais corrosivos e incrustantes no processo de recuperação do licor negro.

1. Introdução

O aumento do consumo de papel e celulose no mundo nos trouxe problemas ambientais causados pelo descarte no meio ambiente. No processo KRAFT além dos problemas causados pelo descarte do efluente no meio ambiente, o licor negro provido de sais como KCl, NaCl, Na₂SO₄ e Na₂CO₃ pode apresentar problemas de incrustações e corrosões nas tubulações dos processos (FREITAS, 2014).

Visando um melhor aproveitamento dos compostos utilizados nesse processo e remoção dos sais problemáticos, o uso da técnica de cristalização se mostra promissora. Para tanto, as condições de operação desse cristalizador devem ser ajustadas de forma a separar os cristais provenientes desse licor negro, que tem descarte direto ao meio ambiente, de forma unitária, formados em tempos diferentes.

Assim, visto que cada componente possui temperatura de cristalização diferente, a qual uma vez atingida inicia-se o processo de cristalização apenas deste componente, é possível fazer um processo de cristalização fracionada. Entretanto, deve-se verificar se a fase sólida inicialmente formada é a prejudicial (incrustação) ou a desejada (reaproveitamento) no processo. Finalmente, uma remoção completa dos sais possibilitaria a obtenção de água de descarte 100% livre dos sais, a qual poderia ser reutilizada ou descartada sem prejudicar o meio ambiente.

2. Metodologia

Os experimentos de cristalização em laboratório serão realizados de duas formas diferentes. A primeira, consistiu na cristalização por resfriamento, utilizando-se um reator encamisado, como mostra a Figura 1, ligado a um banho termostático para controle da temperatura. Esta técnica será empregada para se obter as principais propriedades de cada um dos sais individualmente, tais como temperatura de solubilização e cristalização. Uma vez cristalizados, os cristais de cada sal serão filtrados, secos e submetidos a técnicas de microscopia ótica e difração de raio-X obtendo desta forma, a morfologia e o difratograma específico de cada componente.

Na segunda parte do experimento, cristalização por evaporação, será realizado o comportamento dos sais de forma conjunta. O sistema consistirá de um Erlenmeyer colocado sob uma chapa de aquecimento e acoplado à

um condensador em um sistema totalmente fechado, conectado à uma bomba de vácuo para controle da pressão do sistema, conforme ilustrado pela Figura 2.

Serão avaliados sistemas contendo mais de um tipo de sal simultaneamente, em concentrações e pressões diferentes. Após a formação de quantidade considerada de sais, estes foram removidos, filtrados e analisados pelas técnicas já mencionadas. O intuito deste segundo método é identificar a ordem de cristalização das possíveis estruturas salinas presentes na solução inicial.



Figura 1 - Sistema de Cristalização por Resfriamento



Figura 2 - Sistema de Cristalização por Evaporação

3. Resultados

Na etapa do Resfriamento, foi possível observar uma correlação dos sais através das temperaturas experimentais com as teóricas. Além disso, foi possível avaliar a morfologia de cada um dos cristais estudados, com exceção do NaCl que não pode ser obtido por resfriamento. Verificou-se que os cristais de KCl são conhecidos pelo seu formato cúbico, como mostrado pela Figura 3, formando estruturas similares à um “forte” ou castelo. Já o Na₂SO₄ possui uma morfologia irregular, como mostrado pela Figura 4, com superfícies lisas e lineares, e o Na₂CO₃ observado, possui uma

morfologia hexagonal, partículas irregulares, porém arredondadas na superfície.

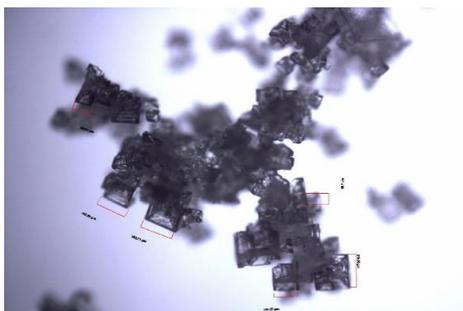


Figura 3 - Morfologia do KCl

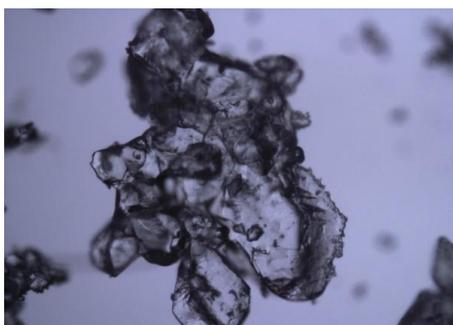


Figura 4 - Morfologia do Na₂SO₄

Através das análises de temperaturas, comparou-se os valores ~~pontos~~ teóricos com os pontos experimentais para averiguar a largura da zona metaestável (comprimento da região de supersaturação do sistema), aonde a formação da fase sólido pode ocorrer. A título de exemplo, apresenta-se os dados da mistura de Na₂SO₄ e Na₂CO₃, segundo a Tabela 1 e, graficamente, pela Figura 5.

Tabela 1 - Dados Experimentais

30g de Na ₂ CO ₃ +30g Na ₂ SO ₄ ·100g de H ₂ O	
T _{CRIST} (°C)	T _{SOLUBIL} (°C)
15,5	35,0
16,0	35,0
18,0	35,0
16,5	35,0

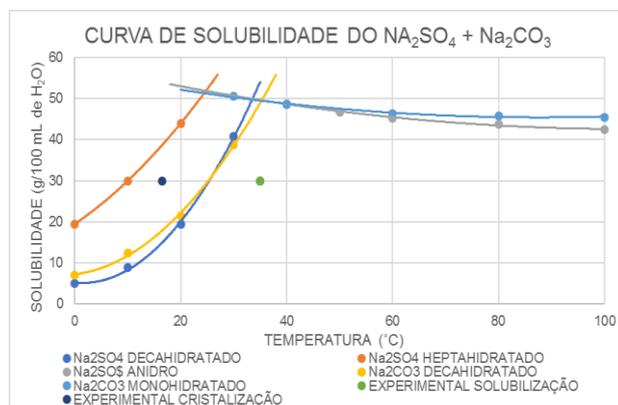
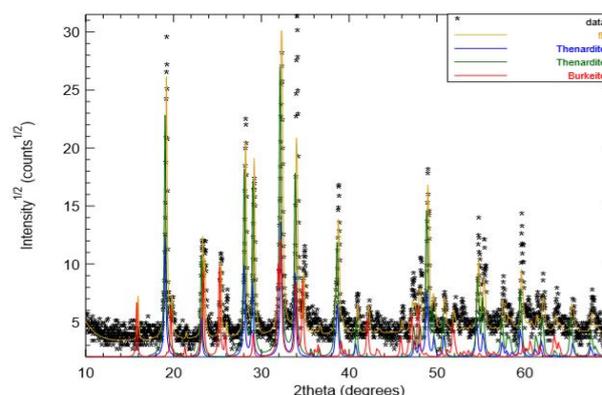


Figura 5 - Diagrama de Solubilidade da Mistura

Os dados observados foram comparados de três formas diferentes: pela análise microscópica, pela análise de Raio-X e pelo programa computacional PHREEQC. Pela análise microscópica percebeu-se cristais pontiagudos puro, morfologia de dos cristais estudados de forma unitária do Na₂SO₄. Pela análise de Raio-X, como mostra a figura 6, observou-se que continha-se 80% de Na₂SO₄ e o restante em uma mistura de Na₄((SO₄)(CO₃)). Pelo programa PHREEQC provou-se que só existia o Na₂SO₄ e a única forma de se obter a estrutura dada pelo Raio-X era que essa quantidade demonstrada era apenas carbonato de sódio recoberto por sulfato de sódio.



Found phases and quantification:

Phase ID	name	vol. (%)	wt. (%)	crystalites (Å)	microstrain
1011184	Thenardite	16.9035	17.1661	914.176	8.85669e-05
9004092	Thenardite	63.1431	63.3517	1000.4	0.000460842
9014034	Burkeite	19.9534	19.4823	1000.01	0.000379297

Final Rietveld analysis, R_w: 0.351518, GofF: 2.1971

Figura 6 - Raio-X Resultados

4. Conclusões

Com isso, conseguiu-se observar uma boa correlação dos pontos experimentais com as curvas de solubilidade, além de identificar a separação dos sais de forma separada e obter os sais a partir de uma mistura dos mesmos.

5. Referências

- [1] CASTRO, H. F.; **Processos Químicos II: Papel e Celulose**. Apostila 4, Escola de Engenharia de Lorena – ELL, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [2] PINHO, M. R. R.; CAHEN, R. **Celulose e papel**. Volume 1. IPT, São Paulo, 1981.
- [3] FREITAS, T. M.; PORTO, P.S.S.; LIRA T. S. de; BACELOS, e M. S.. Análise do processo de lixiviação das cinzas da caldeira de recuperação química. COBEQ. Outubro de 2014.

6. Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade de aprendizado e ao meu orientador por todo o suporte e ajuda.