



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO NA PRECIPITAÇÃO HYDRO ALUNORTE

Milton Jasonn Neves Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientadores: Clauderino da Silva Batista

João Nazareno Nonato Quaresma

Belém

Dezembro de 2015

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO NA PRECIPITAÇÃO HYDRO ALUNORTE

Milton Jasonn Neves Maciel

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:

Prof. Cláudio da Silva Batista, D.Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Orientador)

Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Coorientador)

Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)

Prof. Edilson Marques Magalhães, D.Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)

Prof. Marcelo José Raiol Souza, D.Eng.
(CCNT/UEPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

DEZEMBRO DE 2015

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA**

Maciel, Milton Jasonn, 1973-
Simulação da Produção na Precipitação Hydro Alunorte /
Milton Jasonn Neves Maciel. - 2015.

Orientador: Clauderino da Silva Batista;
Coorientador: João Nazareno Nonato Quaresma.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos, Belém, 2015.

1. Simulação de processos. 2. Cadeia produtiva da
precipitação. I. Título

CDD 23.ed.515.723

*À minha mãe ao meu pai e aos meus irmãos
Marcio, Marcele, Marcelo, Michele,
Edmundo e a Tallyta que me dão muita
força e carinho, e colaboraram em todos os
momentos para a realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela força que me impulsionou a chegar ao final de mais uma etapa de minha vida.

À minha mãe que sempre esteve ao meu lado, e ao meu pai que sempre lutou para nos dar condições de estudar.

À Tallyta e aos meus irmãos que me dão muita força e carinho, e colaboraram em todos os momentos da minha caminhada pela vida.

Aos professores Clauderino Batista e João Nazareno Nonato Quaresma, pela orientação, incentivo, amizade e paciência dispensada durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, em especial Emerson Moraes, Cleto Azevedo, Victor Cruz e todos aqueles que diretamente estiveram incentivando e contribuindo para realização desse trabalho.

A todos os companheiros da Hydro Alunorte que me ajudaram e proporcionaram essa oportunidade de crescimento profissional.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGE/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO NA PRECIPITAÇÃO HYDRO ALUNORTE

Milton Jasonn Neves Maciel

Dezembro/2015

Orientadores: Clauderino da Silva Batista

João Nazareno Nonato Quaresma

Área de Concentração: Engenharia de Processos

O simulador da concentração de sólidos no processo produtivo da precipitação é baseado num modelo realizado através de balanços mássicos nos tanques, onde se houve a necessidade de atuar para alavancar o nível de produção diante do mercado concorrido. O simulador terá bases na nucleação, crescimento, quebra, aglomeração, solubilidade e em grande parte processo de cristalização nos precipitadores. O modelo foi usado para resolver um grande problema na variável de processo (Concentração de Massa na Cadeia Produtiva da Precipitação), devido suas grandes variações e perdas e assim prever o comportamento da produção em todo circuito até sua etapa final. Através dessas soluções, resultados numéricos e laboratoriais foram obtidos e comparados, permitindo assim uma avaliação crítica da presente metodologia da solução.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

SIMULATION OF PRODUCTION IN RUSH HYDROALUMINATE

Milton Jasonn Neves Maciel

December/2015

Advisors: Clauderino da Silva Batista

João Nazareno Nonato Quaresma

Research Area: Process Engineering

The simulator of solids concentration in the production of the precipitation process is based on a model made by mass balances in tanks, where it was necessary to act to boost the level of production on the competitive market. The simulator will have bases in nucleation, growth, breakdown, agglomeration, solubility and largely crystallization process we precipitators. The model was used to solve a big problem in the process variable (mass concentration in precipitation of the production chain) due to its large variations and losses and thus predict the production behavior in any circuit to its final stage. Through these solutions, numerical and laboratory results were obtained and compared, thereby allowing a critical evaluation of this methodology the solution.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	1
1.3 CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO.....	2
1.4 SÍNTESE DO TRABALHO.....	2
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 ESTADO CRISTALINO.....	3
2.2 SOLUBILIDADE.....	4
2.2.1 Fatores que influenciam a solubilidade.....	4
2.3 SUPERSATURAÇÃO.....	5
2.4 CRISTALIZAÇÃO.....	8
2.4.1 Velocidade de cristalização.....	12
2.4.2 Influência da massa sobre os cristais gibbsita.....	14
2.4.3 Influência da velocidade de agitação sobre os cristais gibbsita.....	15
2.4.4 Influência do tamanho da semente sobre os cristais gibbsita.....	16
2.5 NUCLEAÇÃO.....	16
2.5.1 Cinética da nucleação.....	16
2.5.2 Nucleação primária.....	17
2.5.2.1 Nucleação primária homogênea.....	17
2.5.3 Nucleação Secundária.....	18
2.6 CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	19
2.7 PROCESSO BAYER.....	22
2.8 PROCESSO PRODUTIVO PRECIPITAÇÃO.....	27
2.8.1 Aglomeração.....	29
2.8.2 Cementação.....	30
2.8.3 Precipitadores intermediários.....	31
2.8.4 Ciclonação.....	32
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 MODELO MATEMÁTICO – BALANÇO DE MASSA.....	37

3.1.1 Balanço de massa na aglomeração.....	38
3.1.1.1 Primeiro aglomerador.....	39
3.1.1.2 Segundo e terceiro aglomerador.....	41
3.1.2 Primeiro cementador.....	42
3.1.3 Segundo e terceiro cementador.....	43
3.1.4 Tanques intermediários.....	44
3.1.5 Tanques finais de cadeia.....	47
3.1.6 Balanço nos ciclones.....	47
3.2 DESCRIÇÃO DO PROGRAMA.....	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS FINAL DE CADEIA LINHA 4.....	53
4.1.1 Impacto sobre o controle da concentração de sólidos na amostra de 4 h.....	53
4.1.2 Impacto sobre o controle da concentração de sólidos na amostra de 12 h....	54
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	57
5.1 CONCLUSÕES.....	57
5.2 SUGESTÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Curva de supersaturação em função da temperatura.....	6
Figura 2.2	Exemplos de cristais produzidos industrialmente.....	11
Figura 2.3	Exemplos de cristais.....	11
Figura 2.4	Relação da concentração <i>versus</i> tempo.....	13
Figura 2.5	Grau de cristalização em função da massa de sementes.....	14
Figura 2.6	Grau de cristalização em função da velocidade de agitação.....	15
Figura 2.7	Grau de cristalização em função do tamanho da semente.....	16
Figura 2.8	Gibbsita em cristal de nucleação.....	19
Figura 2.9	Micrografia de cristais de gibbsita produzidos industrialmente....	20
Figura 2.10	Sequência de crescimento de cristais de gibbsita pura.....	21
Figura 2.11	Nascimento e propagação de núcleos de gibbsita.....	22
Figura 2.12	Fluxograma processo Bayer da Hydro Alunorte.....	26
Figura 2.13	Precipitação de partículas: nucleação, cementação, quebra e aglomeração.....	27
Figura 2.14	Fluxograma do Processo da Hydro Alunorte.....	29
Figura 2.15	(a) Semente Fina. (b) Aglomerado. (c) Semente Grossa. (d) Produto.....	30
Figura 2.16	Tanques da aglomeração e cementação da Hydro Alunorte.....	31
Figura 2.17	Tanques de precipitadores intermediários da Hydro Alunorte....	32
Figura 2.18	Corte de ciclonação.....	33
Figura 2.19	Curvas de partição típicas de um hidrociclone com a ilustração dos diâmetros medianos de corte.....	35
Figura 2.20	Distribuição das partículas de ciclonação.....	36
Figura 3.1	Distribuição das partículas dentro tanque precipitador.....	39
Figura 3.2	Primeiro aglomerador.....	39
Figura 3.3	Segundo e terceiro aglomerador.....	41
Figura 3.4	Primeiro cementador.....	42
Figura 3.5	Segundo e terceiro aglomerador cementador.....	44
Figura 3.6	Tanques precipitadores intermediários.....	45
Figura 3.7	Fluxo de licor proveniente do retorno de lavagem.....	45
Figura 3.8	Tanques finais de cadeia.....	47

Figura 3.9	Fluxo de alimentação dos hidrociclones.....	48
Figura 3.10	Fluxograma do balanço no final de cadeia da Hydro Alunorte...	49
Figura 3.11	Fluxograma do balanço Geral nos tanques de produção.	49
Figura 3.12	Simulador do balanço de massa da precipitação.....	51
Figura 3.13	Controle produtivo em todos os tanques de produção da precipitação.....	52
Figura 4.1	Carta CEP – Evolução da concentração de sólidos final de cadeia (4 h).....	54
Figura 4.2	Carta CEP – Evolução da concentração de sólidos final de cadeia (12h).....	55
Figura 4.3	Carta CEP – Evolução da concentração de sólidos final de cadeia Lab x Evolução da concentração de sólidos final de cadeia simulador.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Condições de digestão da bauxita em plantas comerciais.....	26
-------------------	---	----

NOMENCLATURA

C_{ACY}	Concentração da Alumina no Ciclone, g/L
C_{Ae}	Concentração da Alumina em Entrada no Tanque, g/L
C_{AeTA}	Concentração da Alumina em Equilíbrio no Tanque Aglomerador, g/L
C_{AeTC}	Concentração da Alumina em Equilíbrio no Tanque Cementador, g/L
C_{AeTint}	Concentração da Alumina de Equilíbrio do Tanque Intermediário, g/L
C_{ALR}	Concentração da Alumina no Licor Rico, g/L
C_{ARL}	Concentração da Alumina do Retorno de Lavagem, g/L
C_{ASF}	Concentração da Alumina na Semente Fina, g/L
C_{AT}	Concentração da Alumina no Tanque, g/L
C_{ATC}	Concentração da Alumina no Tanque Cementador, g/L
C_{ATint}	Concentração da Alumina do Tanque Intermediário, g/L
C_{CCY}	Concentração Cáustica do Ciclone, g/L
C_{CeTA}	Concentração Cáustica no Tanque Aglomerador, g/L
C_{CeTC}	Concentração Cáustica de Equilíbrio no Tanque Cementador, g/L
C_{CeTint}	Concentração Cáustica de Equilíbrio do Tanque Intermediário, g/L
C_{CLR}	Concentração Cáustica do Licor Rico, g/L
C_{CRL}	Concentração Cáustica do Retorno de Lavagem, g/L
C_{CSF}	Concentração Cáustica da Semente Fina, g/L
C_{CT}	Concentração Cáustica no Tanque, g/L
C_{CTC}	Concentração Cáustica no Tanque Cementador, g/L
C_{CTint}	Concentração Cáustica do Tanque Intermediário, g/L
C_{SCY}	Concentração de Sólidos no Ciclone, g/L
C_{SET}	Concentração de Sólidos na Entrada Tanque, g/L
C_{SeTC}	Concentração de Sólidos em Equilíbrio no Tanque Cementador, g/L
C_{SRL}	Concentração de Sólidos do Retorno de Lavagem, g/L
C_{SSF}	Concentração de Sólidos na Semente Fina, g/L
C_{ST}	Concentração de Sólidos no Tanque, g/L
C_{STC}	Concentração de Sólidos no Tanque Cementador, g/L
C_{STint}	Concentração de Sólidos do Tanque Intermediário, g/L
Q_{CY}	Vazão do Ciclone, m ³ /h
Q_{eTA}	Vazão de Equilíbrio no Tanque Aglomerador, m ³ /h
Q_{eTC}	Vazão de Equilíbrio no Tanque Cementador, m ³ /h
Q_{eTint}	Vazão de Equilíbrio do Tanque Intermediário, m ³ /h
Q_{LR}	Vazão do Licor Rico, m ³ /h
Q_{RL}	Vazão do Retorno de Lavagem, m ³ /h
Q_{SF}	Vazão de Semente Fina, m ³ /h
Q_{ET}	Vazão Entrada do Tanque, m ³ /h

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O capítulo aqui desenvolvido demonstra os princípios do balanço de massa no circuito do processo Bayer para produção de alumina especificamente na precipitação da Hydro Alunorte, com os objetivos de manter em equilíbrio as massas presentes durante todo seu processo de cristalização pelas equações mostrada pelo simulador gerado.

1.1 - MOTIVAÇÃO

O processo Bayer para produção de alumina a partir da bauxita percorreu um longo caminho desde o final do século dezenove e na Hydro Alunorte não seria diferente, onde um dos desafios é manter o ritmo constante de produção e cada vez maior em virtude do crescente procura no mercado.

Ao longo do tempo, estudos e pesquisas realizadas na planta, verificou-se a oportunidade de melhorias, tendo como sugestão da elaboração de um estudo na precipitação sendo conduzida com dois fundamentos principais: a recuperação da máxima quantidade de tri-hidrato de alumínio e o surgimento de um produto cristalino com um tamanho de partícula apropriado para maximizar o ritmo de produção, trabalho esse conduzido por estudos de balanço e simulações em toda cadeia produtiva, tendo como fator principal de entusiasmos e a satisfação dos clientes, acionista ao longo dos anos.

1.2 – OBJETIVOS

Neste contexto, o presente estudo tem por objetivos:

-Através de balanços de massa foi gerado um simulador onde verifica-se o perfil de concentração em todo circuito da precipitação capaz de atuar antecipadamente nos parâmetros e controle de processo;

-Atuar em modo instantâneo na cadeia produtiva da precipitação elevando o limite de produção ao longo do tempo.

1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO

A dissertação mostra uma alternativa para solucionar uma questão atualmente instável na formação dos cristais na precipitação, fazendo-se o uso de um simulador automático onde será obtido através cálculos de massa a produção de hidrato em tonelada/hora, contribuindo para sua estabilidade em toda cadeia da precipitação da Hydro Alunorte, onde elevará uma maior estabilidade e capacidade do processo.

1.4 - SÍNTESE DO TRABALHO

O capítulo 1 apresenta a motivação, os objetivos, as contribuições da dissertação e a forma de organização do trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica onde são apresentados os aspectos gerais relacionados aos casos de cristalização, nucleação, precipitação, taxa de crescimento, nascimento e desaparecimento de cristais no processo Bayer.

O Capítulo 3 apresenta a formulação matemática do problema para o balanço de massas no circuito da precipitação, visando à obtenção dos resultados dos problemas estudados com a criação de um simulador para as concentrações de sólidos na cadeia produtiva dos tanques.

A discussão dos resultados obtidos pelo balanço de massa é mostrada no Capítulo 4, ilustrando-se os resultados numéricos encontrados e comparando-os aos resultados do antes e depois.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões referentes à presente dissertação, bem como sugestões de sua continuação em etapas futuras.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 –O ESTADO CRISTALINO

Os três estados gerais da matéria são sólidos, líquido e gás: eles representam diferentes arranjo atômico ou mobilidade molecular (MULLIN, 2001).

No estado gasoso, as moléculas estão constantemente em vigoroso e aleatório movimento. Uma massa de gás toma a forma de seu recipiente é facilmente compressível e exibe uma baixa viscosidade (MULLIN, 2001).

No estado líquido o movimento aleatório é mais restrito, o volume ocupado por um líquido é limitado e toma a forma da parte ocupada do recipiente, e a sua superfície livre é lisa exceto nas regiões que estão em contato com a parede do recipiente. Um líquido exibe uma viscosidade muito maior que um gás e é menos facilmente compressível (MULLIN, 2001).

No estado sólido o movimento molecular é confinado a uma oscilação em uma posição fixa, e a estrutura rígida geralmente resiste à compressão fortemente; de fato ira sempre se fraturar quando submetido a uma força de deformação (MULLIN, 2001).

Sólidos podem ser cristalinos ou amorfos e o estado cristalino se difere do estado amorfo no arranjo regular padrão das moléculas, átomos e íons constituintes em uma fixa e rígida matriz conhecida como rede cristalina (MULLIN, 2001).

Como o movimento molecular em um gás ou líquido é livre e aleatório, as propriedades físicas desses fluidos são as mesmas não importando em que direção é medida. Em outras palavras eles são isotrópicos. Verdadeiros sólidos amorfos, por causa de seu arranjo aleatório dos seus constituintes molecular, são sempre isotrópicos. A maioria dos cristais, no entanto, é anisotrópica; suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas podem variar de acordo com a direção em que são medidos. Cristais pertencentes a sistema de arranjo cúbico são exceções a esta regra; sua alta simetria interna torna-o opticamente isotrópico (MULLIN, 2001).

2.2 –SOLUBILIDADE

Segundo FELDER e ROUSSEAU (2005), solubilidade de um sólido em líquido é a quantidade máxima desta substância que pode ser dissolvida em uma quantidade específica de líquido no equilíbrio. Esta propriedade física varia consideravelmente de um par soluto-solvente para outro (FIDA, 2010).

Um ponto importante a ressaltar é que a solubilidade não pode ser confundida com a habilidade que uma substância possui em dissolver-se ou liquefazer-se, isto porque a dissolução ou liquefação podem ocorrer não somente pela dissolução, mas também devido a uma reação química. A solubilidade também não depende do tamanho da partícula ou de outros fatores cinéticos, pois se o tempo for suficientemente grande, até partículas de grande tamanho irão se dissolver sob determinadas condições, mas depende do solvente utilizado, concentração de sólidos adicionados à solução, temperatura e pressão (FIDA, 2010).

Se uma solução saturada é resfriada, a solubilidade do soluto geralmente diminui; para que a solução resfriada retorne ao equilíbrio, parte do soluto deve sair da solução e precipitar na forma de cristais sólidos. No entanto a taxa de cristalização pode ser lenta, de tal forma que pode existir uma condição metaestável na qual a concentração de soluto é maior do que o valor de equilíbrio na temperatura de solução. Sob tais condições diz-se que a solução é supersaturada, e a diferença entre a concentração real e a de equilíbrio é chamada de supersaturação (FELDER e ROUSSEAU, 2005).

2.2.1- Fatores que influenciam a solubilidade

De acordo com a teoria, o princípio básico para ocorrência da cristalização se deve a uma solução supersaturada que não se encontra em equilíbrio, nesta condição a solução terá condições para cristalizar, ou seja, que o grau de solubilidade foi alterado, mas a supersaturação não se ajusta espontaneamente para gerar a cristalização e então a adição de semente ou redução da temperatura é utilizada para que seja iniciada, ou seja, ocorre o deslocamento termodinâmico resultando no início da cristalização (FIDA,2010).

Através do princípio de *Le Chatelier* pode ser compreendida a influência da temperatura na solubilidade de uma solução em equilíbrio, tentando alcançar um novo

equilíbrio após a perturbação (MAHAN, 2000). Para muitos sólidos dissolvidos em líquidos, a solubilidade geralmente aumenta com o aumento da temperatura, havendo o aumento da vibração das moléculas do soluto e solvente interagindo através do choque mecânico entre si, deixando a solução mais dispersa, portanto favorecendo a solubilidade do soluto. Mas quando diminuimos a temperatura, as velocidades das partículas se tornam menores por conta do aumento da viscosidade da solução levando a supersaturação do soluto no solvente (RODRIGUES, 2009).

A solubilidade também depende fortemente da presença das espécies dissolvidas no solvente e do excesso ou falta de um íon comum já presente na solução, pois quando ocorre o aumento da concentração de um dos componentes envolvidos na reação, esta tende a deslocar-se no sentido de formação do produto para chegar ao equilíbrio diminuindo a solubilidade da substância resultando na sua precipitação. Partindo do princípio de *Le Chatelier* uma solução quando perturbada através da temperatura, reage expandindo suas moléculas e tornando o soluto mais diluído pelo solvente, diminuindo a concentração do soluto (BATISTA, 2011).

2.3–SUPERSATURAÇÃO

O balanço de massa e entalpia não contempla a distribuição de cristais (DTC) de produto no cristalizador. As leis de conservação são cumpridas se o produto for um cristal muito grande ou um conjunto de cristais muito pequenos (ILIEVSKI, 2001).

A formação de um cristal requer duas etapas: o nascimento de uma nova partícula e o seu crescimento a um tamanho macroscópico. O nascimento de uma nova partícula recebe o nome de nucleação. Em um cristalizador a DTC é determinada pela interação da velocidade de nucleação e crescimento, o processo global é cineticamente complicado. A força motriz para ambas as velocidades é a supersaturação e em uma solução subsaturada ou saturada não ocorre nucleação e nem crescimento. Supõe-se que pode formar pequenos cristais em pequenas ranhuras no recipiente (tanque) que contenha uma solução saturada e estes cristais atuam como núcleos para um posterior crescimento se a solução está supersaturada (ILIEVSKI, 2001).

Nas teorias de nucleação e crescimento utilizam-se as unidades molares em vez da massa. A supersaturação pode ser gerada por um ou mais métodos. Se a solubilidade do soluto aumenta fortemente com a temperatura, uma solução saturada torna-se supersaturada simplesmente pelo resfriamento e redução da temperatura. Se a

solubilidade é relativamente independente da temperatura, uma solução supersaturada pode ser gerada pela evaporação de parte do solvente, conforme a Figura 2.1. Se não é desejável o resfriamento nem a evaporação, como é o caso de solubilidades muito elevadas, a supersaturação pode ser gerada pela adição de um terceiro componente (ILIEVSKI, 2001).

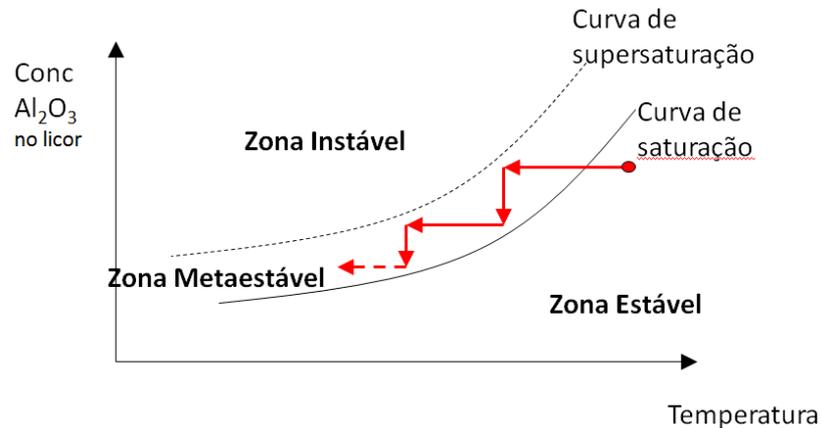


Figura 2.1 – Curva de supersaturação em função da temperatura. Fonte: BATISTA (2011).

Fenômeno apresentado por certas soluções que contém quantidade de soluto acima do limite de solubilidade normal, ou seja, quando a uma determinada temperatura, contém uma quantidade de soluto dissolvido superior ao coeficiente de solubilidade da substância nessa temperatura. A solução supersaturada é instável e a mínima perturbação do sistema faz aparecer precipitados, uma vez que quanto maior a supersaturação mais próxima a solução fica da zona estável (ILIEVSKI, 2001).

Segundo ILIEVSKI (2001), um número de diferentes definições para a supersaturação tem sido mostrado. Estas são expressas em termos de concentração em espécie de alumina no licor, A (g/L) e concentração cáustica total, C , o qual combina o hidróxido livre e concentração de aluminato de sódio e tem como unidade g/L. As definições para supersaturação que aparecem na literatura da cristalização da gibbsita são:

$$\Delta A = A - A_{eq} \quad (2.1)$$

Onde também pode ser representada pela Equação (2.2) abaixo.

$$\alpha = \frac{A}{A_{eq}} \quad (2.2)$$

$$\alpha = (A - A_{eq}) / A_{eq} \quad (2.3)$$

$$SST = (A - A_{eq}) / C_{NaOH} \quad (2.4)$$

$$A_{eq} = C_{NaOH} EXP \left[4,736 - \left(\frac{2193,6}{T + 273,15} \right) + 0,1217M + 0,009Carb \right] \quad (2.5)$$

$$M = \frac{N}{53} + \frac{CARB}{106} + \frac{Na_2SO_4}{142} + \frac{NaCl}{58} \quad (2.6)$$

Em que:

C_{NaOH} = Concentração cáustica (g/L);

$CARB = Na_2SO_4 = TTS$ (~300g/L) - C_{NaOH} (g/L);

Na_2SO_4 = Sulfato de sódio (g/L);

$NaCl$ = Cloreto de sódio (g/L);

$Carb$ = Carbono orgânico (g/L);

T = Temperatura do fluido (°C);

A_{eq} = Alumina em equilíbrio.

Como a reação apresentada na Eq. (2.5) é exotérmica (libera calor), a alta temperatura e o aumento da concentração do hidróxido de sódio favorecem a dissolução, enquanto o resfriamento do licor fornece a supersaturação essencial para a precipitação ocorrer. A taxa da precipitação (SPR) é dada por:

$$SPR = k_G \times \left(\frac{A - A_{eq}}{N} \right) / A_s \quad (2.7, 2.8)$$

$$k_G = 1,9 \times 10^{10} EXP \left(\frac{-7200}{T + 273,15} \right)$$

Sendo:

SPR = Taxa específica de precipitação;

k_G = Constante;

A = Concentração de alumina que entra no tanque;

A_{eq} = Concentração da alumina em equilíbrio;

A_S = Área superficial da semente;

N = Concentração caustica;

T = Temperatura em °C.

2.4-CRISTALIZAÇÃO

A cristalização da alumina hidratada na seção de precipitação determina o tamanho e a resistências mecânicas do produto final, a produtividade do licor Bayer e a soda na alumina. Esta é de fato uma área onde a responsabilidade pela qualidade (granulométrica e soda) e pelo custo (produtividade) fica bastante evidenciada (MYERSON e GINDE, 1993).

O objetivo do processo de cristalização pode ser, por exemplo, a síntese de monocristais ou cristais muito pequenos, se uma elevada superfície específica é a propriedade desejada. A teoria da cristalização é complexa e pode ser pensado como um processo passo a passo, incluindo o desenvolvimento de sobressaturação ou super esfriamento, nucleação e crescimento de cristal (MYERSON e GINDE, 1993).

O desenvolvimento da produção de produtos químicos, farmacêuticos, e alimentícios tem sido acompanhado por demandas crescentes da qualidade desses produtos e suas propriedades físicas finais. A cristalização é um dos métodos de finalização de produtos em indústrias químicas e farmacêuticas. A razão de enfatizar essa operação é que a última operação na produção de substâncias cristalinas afeta a pureza e pode evitar ou diminuir propriedades indesejáveis no produto final como: empedramento, retenção demasiada de umidade e altas perdas de material devido a formação de pó (NYVLT *et al.*, 2001).

A cristalização é empregada, em muitos casos, como uma forma energeticamente vantajosa de separação de espécie químicas de uma mistura de

substâncias, representada por matérias primas ou subprodutos de reação (NYVLT *et al.*, 2001).

Como mencionado, a cristalização tem se desenvolvido significativamente durante os últimos anos, como resultado desse desenvolvimento, o usuário e o projetista de equipamentos de cristalização passam a ter um conhecimento mais profundo dos complexos problemas do processo de cristalização. Entretanto até o momento, não se pode esperar que o projeto de cristalização possa ser feito unicamente com base em medidas de laboratório (NYVLT *et al.*, 2001).

A principal razão para que o projeto não seja baseado unicamente em medidas de laboratório, consiste na complexidade do sistema: o número, o tamanho e a distribuição de tamanho de cristais são determinados por dois processos simultâneos, a nucleação e crescimento de cristais; ambos afetados por um grande número de fatores como, por exemplo, a hidrodinâmica da suspensão de cristais e a presença de traços de impurezas. Em equipamentos industriais de cristalização, as suspensões de cristais não são homogêneas em temperaturas e concentração e, além disso, a interação de efeitos individuais e dependências não-lineares no sistema podem conduzir a ciclos periódicos indesejáveis no processo da cristalização (NYVLT *et al.*, 2001).

Inúmeros critérios já foram estabelecidos para decidir se um determinado processo de cristalização deve ser contínuo ou por batelada (descontínuo). A cristalização por batelada pode ser projetada para qualquer escala e o critério de capacidade de produção não é tão importante (NYVLT *et al.*, 2001).

A facilidade ou a dificuldade do processo de cristalização em si, bem como o tempo necessário para o crescimento cristalino requerido também influenciam na escolha de um ou outro modo de cristalização. Nos casos em que os cristais crescem lentamente, a cristalização por batelada é, em geral, mais adequada (NYVLT *et al.*, 2001).

Diversos autores enfatizam as vantagens da cristalização contínua: custos de operação mais baixos, menores demanda de operadores (em particular com alta produção), possibilidade de classificar o produtor, filtração e lavagem mais efetivas dos cristais, menores demandas de espaço construído, operação constante dos equipamentos e, portanto, características de produtos constantes (tamanho médio e distribuição de tamanho de cristais) e fornecedores de equipamentos conhecidos e experientes (NYVLT *et al.*, 2001).

Menor ênfase é dada a desvantagens: risco de formação de incrustações em superfícies de troca de calor e no nível do líquido, necessidade de projetar corretamente a saída da suspensão de cristais, equipamentos mais complexos com maiores probabilidades de falhas, quando da necessidade de paradas da unidade, normalmente descarregadas e iniciando uma nova operação e, também maiores demandas na qualidade e na experiência da mão de obra (NYVLT *et al.*, 2001).

As vantagens dos cristalizadores de bateladas ou descontínuos são determinadas pelo fato deles, normalmente, serem equipamentos muito simples com possibilidades limitadas de ocorrência de defeitos mecânicos (NYVLT *et al.*, 2001).

O aumento de escala é realizado com baixos riscos. As incrustações são normalmente removidas automaticamente com início de uma nova batelada (NYVLT *et al.*, 2001).

A operação automatizada permite a obtenção de cristais maiores e com distribuição de tamanhos menos dispersa. Os operadores não precisam ser muito especializados e os custos de manutenção são mais baixos. Entretanto a cristalização por bateladas também possui certas vantagens como: a qualidade do produto não é facilmente reprodutível, ou seja, o produto não mantém qualidade constante entre bateladas subsequentes; a demanda é maior na mão-de-obra (em particular nos tipos de equipamentos mais antigos) e no tempo de funcionamento para operações intermitentes, com necessidade de turnos maiores de pessoal; a maior necessidade de espaço coberto construído (NYVLT *et al.*, 2001).

Atualmente, a cristalização por bateladas pode ter uma boa mecanização do transporte dos sólidos, como nos cristalizadores contínuos, e a necessidade de operadores pode ser reduzida significativamente por meio da boa organização da produção. As principais desvantagens da cristalização por bateladas para altas capacidades de produção são a necessidade de amplos espaços construídos e os altos custos operacionais (NYVLT *et al.*, 2001).

A cristalização de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a partir da solução de aluminato cáustico é a etapa determinante na velocidade dentro do processo Bayer, que é usada na produção de alumina primária. O controle da distribuição do tamanho de partículas, através da manipulação das condições de solução, é necessário para minimizar a produção de partículas. Devido à complexidade do processo Bayer, os mecanismos de cristalização ainda não estão completamente entendidos e são consideráveis os objetivos nos esforços de novas investigação (LI, 2005).

A Cristalização é uma operação de separação, onde partindo de uma mistura líquida (solução ou sólido fundido-magma) se obtêm cristais de um dos componentes da mistura com 100% de pureza. Na cristalização criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais, conforme ilustra as Figuras 2.2 e 2.3. Por vezes, as condições operacionais não permitem obter cristais 100% puros verificando-se a existência, nos cristais, de inclusões (impurezas) de moléculas que também têm grande afinidade para o soluto (HASLEGO, 2014).

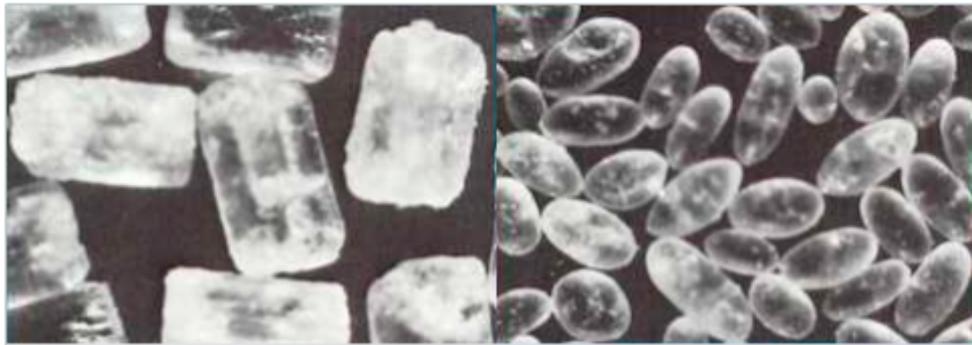


Figura 2.2 – Exemplos de cristais produzidos industrialmente. Fonte: ASLEGO(2014).



Figura 2.3 – Exemplos de cristais. Fonte: HASLEGO (2014).

O primeiro passo num processo de cristalização é a nucleação. É necessário criar condições no seio da mistura para as moléculas se aproximarem e darem origem ao cristal. A cristalização é uma operação unitária baseada, simultaneamente, nos mecanismos de transferência de massa e de quantidade de movimento (HASLEGO, 2014).

A força motriz para a cristalização é a existência de supersaturação na mistura líquida, ou seja, a existência de uma concentração de soluto na solução superior à concentração de saturação (limite de solubilidade). Este estado é naturalmente muito instável, daí ser possível a nucleação. Contudo, para haver cristalização é necessário ocorrer agitação ou circulação da mistura líquida, a qual provoca a aproximação e choque entre as moléculas, ocorrendo transferência de quantidade de movimento (HASLEGO, 2014).

Muitas vezes, para tornar o processo de cristalização mais rápido, podem-se introduzir sementes (núcleos) no cristizador, esse processo é chamado de nucleação secundária, uma vez formado o núcleo o cristal começa a crescer, e essa etapa é o de crescimento do cristal. A velocidade de agitação ou circulação no cristizador, o grau de supersaturação, a temperatura, etc. são parâmetros operacionais que condicionam a velocidade de crescimento dos cristais e as características do produto final (HASLEGO, 2014).

A cristalização é uma operação que exige, para a sua modernização, o conhecimento das relações de equilíbrio entre fases (líquido/sólido). Nas equações da velocidade de nucleação ou da velocidade de crescimento é preciso ter sempre em conta o afastamento do equilíbrio, ou seja, a diferença entre a concentração real existente na mistura e a concentração de saturação (grau de supersaturação) (HASLEGO, 2014).

Uma das características do processo de cristalização é a de que o mesmo composto pode dar origem a formas cristalinas diferentes (polimorfismo) dependendo das condições de operação. Os diferentes tipos de cristais, que correspondem a condições termodinâmicas, no estado sólido, diferentes para o mesmo composto, terão propriedades distintas (velocidade de dissolução, ponto de fusão, forma, etc.) e, como tal, correspondem a produtos diferentes. É o caso, por exemplo, da produção do carbonato de cálcio, por cristalização, o qual pode ser fabricado em diferentes formas cristalinas. O controle da forma cristalina do composto a separar é um aspecto fundamental e extremamente difícil da cristalização industrial (HASLEGO, 2014).

2.4.1 - Velocidade de cristalização

A velocidade de cristalização no processo Bayer é definida como sendo a quantidade de alumina hidratada precipitada na superfície do cristal na unidade de

tempo (NYVLT *et al.*, 2001). A equação mais utilizada é a de Pearson (1955), conforme mostra a Eq.(2.9).

$$\frac{dC_t}{dt} = K \times A_t \times (C_t - C_s)^2 \quad (2.9)$$

Sendo:

C_t = Concentração da alumina no instante t ;

C_s = Concentração da solubilidade da alumina;

t = Tempo;

A_t = Área superficial da semente no instante t ;

K = Constante relacionada com a temperatura.

Como a equação apresentada é uma reação de 2ª ordem, podemos perceber que a concentração decresce mais rapidamente nas primeiras horas, quando a supersaturação é elevada, conforme mostra a Figura 2.4.

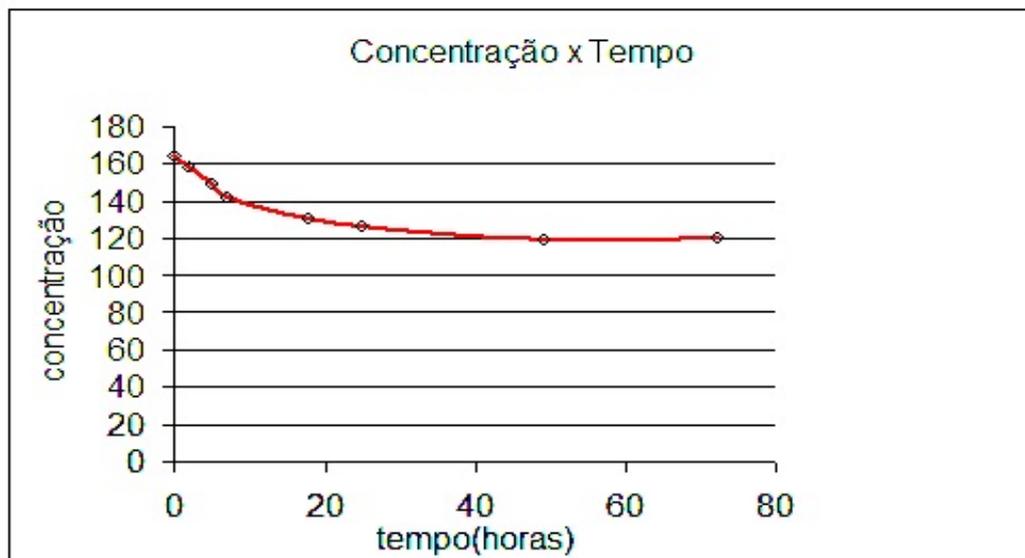


Figura 2.4 – Relação da concentração *versus* tempo. Fonte: NYVLT *et al.* (2001).

Em nosso caso, serão considerados seis parâmetros como possivelmente agindo sobre os cristais de gibbsita. Os parâmetros são: Temperatura de cristalização, tamanho da semente, concentração de soda cáustica do licor, velocidade de agitação da solução, a massa de sementes e a solubilidade (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

Os valores absolutos, verifica-se que o parâmetro mais importante para a cristalização, é a massa de semente, velocidade de agitação e o tamanho da semente (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

2.4.2 - Influência da massa sobre os cristais gibbsita

Uma vez que o tamanho da semente tem influência na cristalização, a massa de sementes usada é de 4 e 6 microns de diâmetro médio. Os resultados destas experiências são apresentados na Figura 2.6, em termos do grau de cristalização, de 2 h após o início da experiência versus a massa de sementes, onde se observa que sementes de 4 microns de diâmetro o grau de aglomeração é máximo para uma massa de sementes de cerca de 50-100 g/L, o que indica que existe uma massa de sementes ideal para a aglomeração máxima, já os resultados com as sementes de 6 microns de diâmetro mediano mostram uma influência qualitativamente idêntica da massa das sementes sobre a cinética de aglomeração, com uma massa de sementes ideal encontra-se entre 50-140g/L. Parece, no entanto, que os graus de aglomeração obtida com a semente de 6 microns são geralmente mais baixos do que a obtida com a semente de 4 microns de diâmetro (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

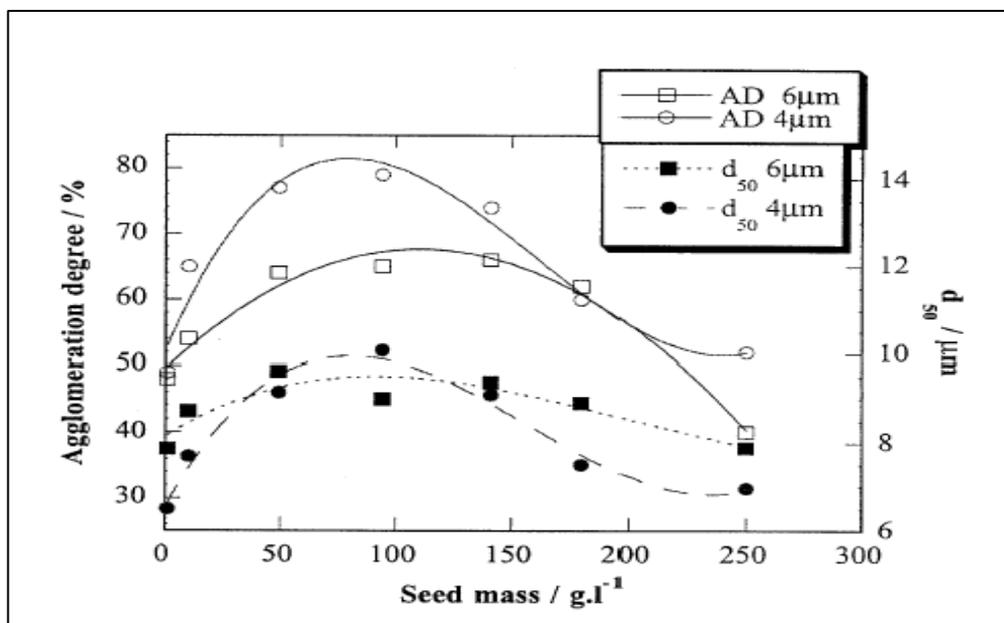


Figura 2.5 – Grau de cristalização em função da massa de sementes. Fonte: SEYSSIECQ *et al.* (1998).

2.4.3 - Influência da velocidade de agitação sobre os cristais gibbsita

Para interpretar a velocidade de agitação da suspensão nos cristais de gibbsita, primeiro se considera a natureza turbulenta do meio. Com efeito, o cristalizador utilizado neste trabalho fornece um fluxo turbulento. A princípio para a turbulência desenvolvida, pode-se dar a seguinte descrição do fluxo de fluido. Suas velocidades são de a mesma magnitude do que a velocidade média de todo o fluxo. O fluxo turbulento também inclui cristais de menor escala, com velocidades menores. A turbulência microescala pode ser calculada pela Eq. (2.10) (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

$$\lambda_0 = \left(\frac{v^3}{\bar{\epsilon}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.10)$$

Sendo:

λ_0 = Turbulência;

v = Viscosidade cinética do fluido;

$\bar{\epsilon}$ = Taxa média de energia dissipada.

Os resultados destas experiências são apresentados na Figura 2.7, em termos do grau de cristalização versus velocidade de agitação, onde a uma concentração de sólidos de 10 g/L, há um aumento da velocidade de agitação na qual induz uma diminuição da aglomeração, enquanto que, numa massa de sementes de 50 g/L, o grau de aglomeração atinge um patamar entre 400 e 500 rpm (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

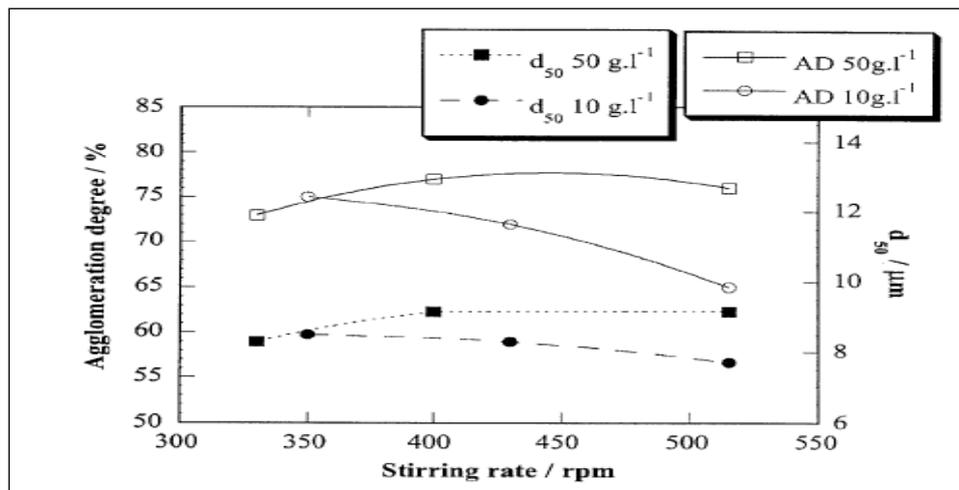


Figura 2.6 – Grau de cristalização em função da velocidade de agitação. Fonte: SEYSSIECQ *et al.* (1998).

2.4.4 - Influência do tamanho da semente sobre os cristais gibbsita

As variações de tamanho de sementes demonstraram que, quando se tem o mesmo número de cristais, o aumento no tamanho levou a uma diminuição do grau de cristalização. Os resultados destas experiências são apresentados na Figura 2.7, em termos do grau de cristalização *versus* tamanho da semente, onde podemos explicar que o grau de aglomeração diminui com o aumento do tamanho da semente (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

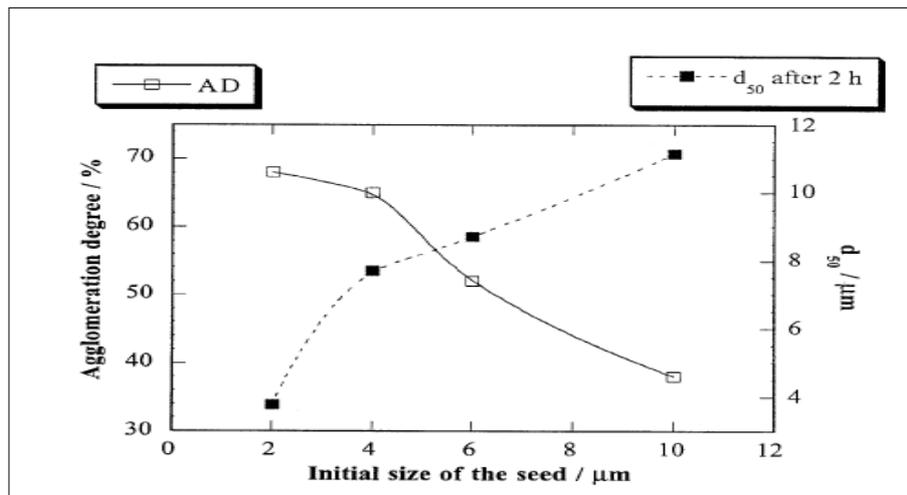


Figura 2.7 – Grau de cristalização em função do tamanho da semente. Fonte: SEYSSIECQ *et al.* (1998).

2.5 –NUCLEAÇÃO

2.5.1 –Cinética da nucleação

Todas as transformações de fase são acompanhadas por uma mudança ou rearranjo na estrutura, ou melhor, na forma com que os átomos se organizam no material. Eventualmente podem ocorrer mudanças na composição e/ou deformações, mas, em essência, todas as transformações de fase ocorrem por nucleação e crescimento de núcleos da nova fase à custa da fase matriz (MULLIN e RAVEN, 1961).

A nucleação pode se dar uniformemente no interior da fase matriz (Nucleação Homogênea) ou, preferencialmente, iniciando-se nas discontinuidades presentes na fase matriz (Nucleação Heterogênea) (MULLIN e RAVEN, 1961).

A nucleação pode ser considerada como a formação de novos cristais de tamanho muito pequeno dentro do licor de precipitação nos níveis de supersaturação

usado no processo Bayer, novos cristais podem ser formados via mecanismos de nucleação secundários, devido à presença de cristais semente (HASLEGO, 2014).

2.5.2 –Nucleação primária

Nucleação em terminologia científica refere-se ao nascimento de corpos muito pequenos dentro de uma fase homogênea supersaturada. Basicamente, o fenômeno da nucleação é o mesmo que a cristalização a partir de uma solução, cristalização a partir de uma fase fundida, condensação de gotículas de neblina em um vapor super-resfriado e geração de bolhas em um líquido superaquecido. Em todos os casos a nucleação é uma consequência das rápidas flutuações locais em escala molecular em uma fase homogênea que está no equilíbrio metaestável. O fenômeno básico é chamado de nucleação homogênea, que é restrito à formação de novas partículas dentro de uma fase não é influenciada por nenhuma espécie de sólidos, incluindo as paredes dos vasos e também partículas sub microscópicas de substâncias estranha (HASLEGO, 2014).

Uma variante de nucleação homogênea ocorre quando partículas sólidas de substâncias estranhas influenciam sobre o processo de cristalização catalisando o aumento na velocidade de nucleação para uma saturação dada, ou dar uma velocidade finita a uma supersaturação em que a nucleação homogênea ocorrer somente após um tempo dilatado. Recebe o nome de nucleação heterogênea (HASLEGO, 2014).

Na nucleação primária as próprias superfícies sólidas do cristalizador podem ser agentes de nucleação. Uma vez formados os primeiros cristais, pequenos fragmentos desses cristais podem transformar-se também em novos núcleos (HASLEGO, 2014).

2.5.2.1 – Nucleação primária homogênea

Na cristalização de soluções quase nunca ocorre nucleação homogênea, exceto talvez em algumas reações de precipitação. No entanto, os fundamentos do fenômeno são importantes para compreender os conceitos básicos dos tipos mais úteis de nucleação (HASLEGO, 2014).

Os núcleos cristalinos podem ser formados de diferentes tipos de partículas: moléculas, átomos ou íons. Em soluções aquosas pode ser hidratado. Por causa de seu movimento aleatório em um pequeno volume pode ser associada a diversas dessas

partículas para formar o que é chamado de cluster: uma agregação lábil geralmente desaparece rapidamente. Entretanto, ocasionalmente são associados com um número suficiente de partículas para formar um embrião (partícula de tamanho crítico), em que há o início de um arranjo e a formação de uma fase nova e distinta (HASLEGO, 2014).

A maioria dos embriões tem uma vida curta e retornam para clusters ou partículas individuais, mas se a supersaturação é grande o suficiente, um embrião pode crescer a um tamanho que esta termodinamicamente em equilíbrio com a solução. Então recebe o nome de núcleo, que é o menor grupo de partículas que não dissolve e, portanto, que cresce em um cristal (HASLEGO, 2014).

O número de partículas necessárias para formar um núcleo estável varia de alguns a várias centenas. Para a água líquida é de cerca de 80. Os núcleos estão em um estado de equilíbrio instável: se um núcleo perde unidades se dissolve, enquanto que se ganha unidades ele cresce e se torna um cristal. Portanto, a sequência de etapas na evolução de um cristal é dada pela Eq.(2.11) (HASLEGO, 2014):



2.5.3 – Nucleação secundária

A nucleação secundária ocorre pelo processo de colisão entre as partículas, agindo sobre os cristais semente e está fortemente associada com o mecanismo de crescimento de cristal pela nucleação superficial (de superfície). Quando a área superficial dos cristais semente é insuficiente para permitir as taxas de crescimento que a supersaturação do sistema pode suportar, altas concentrações de íons aluminato formam-se nas superfícies dos cristais semente, mais rápido do que a sua incorporação na rede cristalina (AMARAL, 2004).

Quando a nucleação secundária ocorre, o número de cristais novos gerados é usualmente muito maior que o número de cristais semente presentes; assim sendo, para um controle efetivo na distribuição do tamanho de partículas é necessário estar apto a controlar a taxa de nucleação secundária (AMARAL, 2004)

Nucleação é facilmente observado em sementes de cristalização a partir do processo Bayer em supersaturação elevadas. A sua ocorrência, que pode ou não envolver o crescimento dendrítico de cristal em superfícies das sementes, foi observado ser um fenômeno de nucleação da superfície bidimensional. A teoria de cluster tem sido

proposta como um mecanismo de nucleação através de interações de cluster na superfície da semente. Ele envolve o bombardeamento das superfícies de cristal de semente com subgrupos de íons aluminato, seguido de uma interfacial formação de clusters de reestruturação e crescimento (LI *et al.*, 2000). A Figura 2.8 apresenta a gibbsita em cristal de nucleação.

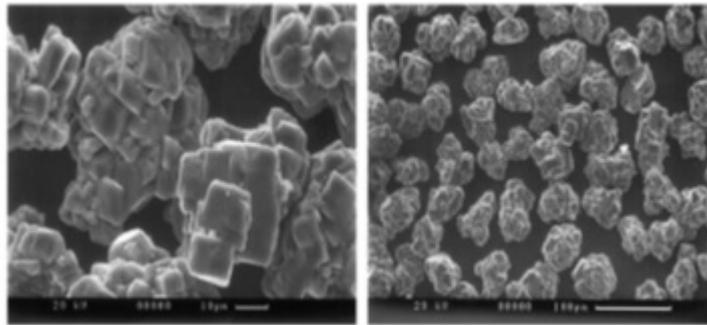


Figura 2.8 – Gibbsita em cristal de nucleação. Fonte: LI *et al.* (2000).

2.6 –CRESCIMENTO DE CRISTAIS

A cinética do crescimento se torna importante quando o embrião ultrapassa o tamanho crítico, tornando-se um núcleo estável. Em alguns casos pode ocorrer num estágio bastante inicial do desenvolvimento da partícula. Como na nucleação, há muitas maneiras de estudar a cinética do crescimento. Assim, somente alguns exemplos serão vistos cuja finalidade é mostrar o processo usado para o estudo do crescimento. De início deve-se apontar que as reações que envolvem um grande calor de transformação, como a solidificação, apresentam uma particularidade especial a velocidade de crescimento podendo ser em grande parte determinada pela velocidade de remoção do calor de fusão (REED-HILL, 1990).

Admitamos uma transformação no estado sólido de uma substância pura, na qual uma partícula cresceu suficientemente, de modo que se tornou um núcleo estável. Suponhamos também que a partícula tenha um formato esférico, que não ocorreu qualquer mudança de volume quando os átomos deixaram a fase alfa e se agregou a fase beta da partícula, e que a energia superficial e os efeitos de capilaridade possam ser desprezados, o que significa que estamos desconsiderando a energia de deformação.

Finalmente, admitamos que o crescimento ocorra continuamente, sem a necessidade de da superfície onde os átomos possam reunir-se.

A força atômica e microscopia eletrônica tem sido utilizado para estudar a topografia da superfície, crescimento e o mecanismo de cristais de gibbsita em licores industriais. Imagens das faces adultas de cristais gibbsita produzidos industrialmente onde a superfície é áspera, contém recursos em forma de diamante, enquanto que recém-formados mostram passos de uma célula unitária, conforme mostra a Figura 2.9 (FREIJI e PARKINSON, 2005).

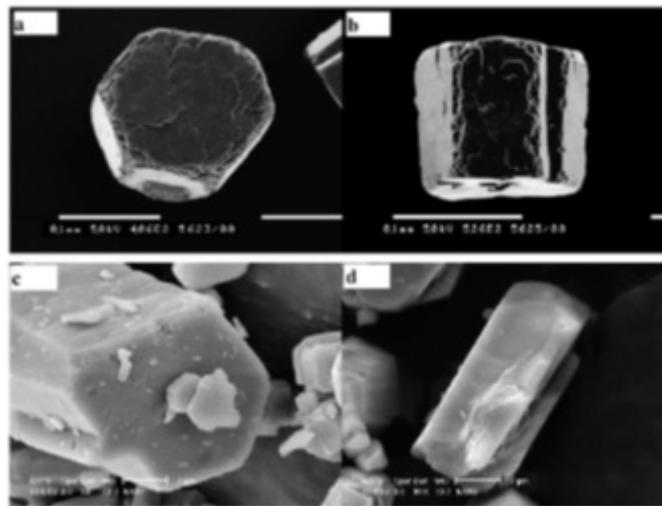


Figura 2.9 – Micrografia de cristais de gibbsita produzidos industrialmente. Fonte: FREIJI e PARKINSON (2005).

Além de sua formação a qualidade dos cristais tem sua importância, como à pureza, perfeição de formação, força e resistência à abrasão, conforme mostra a Figura 2.10 (FARHADI e BABAHEIDARY, 2005).

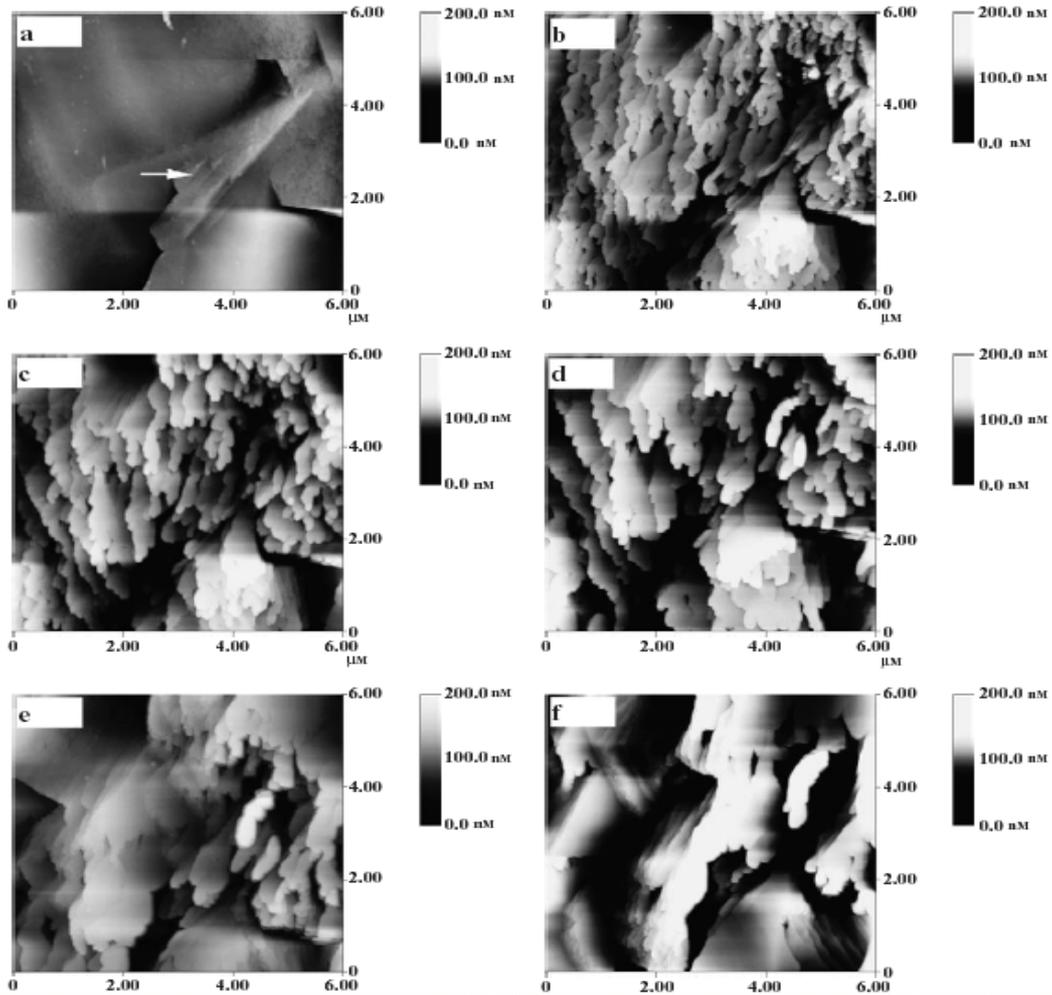


Figura 2.10 – Sequência decrescimento de cristais de gibbsita pura. Fonte: FREIJI e PARKINSON (2005).

O crescimento é um dos dois passos da aglomeração, esse passo é geralmente denominado como cementação das partículas de agregados. Na aglomeração partículas menor do que um tamanho crítico pode cementar um ao outro e formam a partícula maior, se tiverem suficiente contato. A aglomeração é a razão principal para o aumento do tamanho de cristais $[Al(OH)_3]$ no processo Bayer, e, portanto, para a qualidade do produto (FARHADI e BABAHEIDARY, 2005). A Figura 2.11 mostra o nascimento e propagação de núcleos de gibbsita.

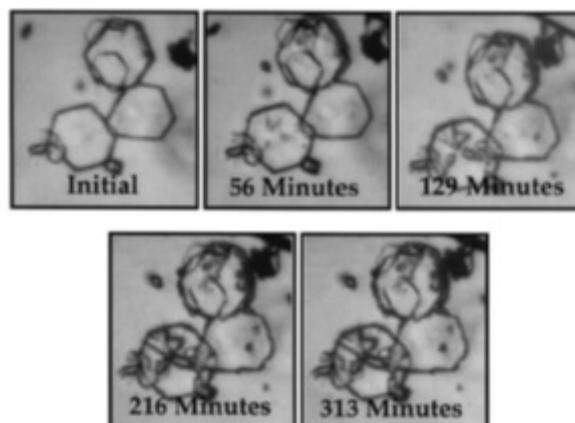


Figura 2.11 – Nascimento e propagação de núcleos de gibbsita. Fonte: FREIJI e PARKINSON (2005).

Sabe-se que a presença de impurezas no sistema pode afetar o crescimento de um cristal. Algumas impurezas podem suprimir o crescimento inteiramente, alguns podem aumentar o crescimento, enquanto outros podem exercer um grande efeito seletivo, atuando apenas nos rostos de cristal certos e, assim, modificar o hábito do cristal. As impurezas podem influenciar mecanismo de crescimento do cristal, alterando as propriedades de solução ou de sua solubilidade, por exemplo, alterando a característica da camada de adsorção na solução das interfaces do cristal e influenciando a integração das unidades de crescimento (FREIJI e PARKINSON, 2005).

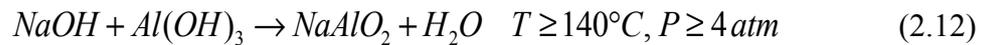
2.7 – PROCESSO BAYER

O processo Bayer é um processo químico de obtenção do hidróxido de alumínio, através do beneficiamento do minério de bauxita. A Bauxita é o minério mais comum para a produção de alumina e de alumínio. É uma rocha laterítica, ou seja, é uma rocha que resulta da ação do intemperismo sobre outros tipos de rocha, constituída essencialmente por um ou mais dos hidróxidos de alumínio, tais como gibbsita, diásporo e boehmita, óxido e hidróxido de ferro, caulinita, óxido de titânio e minerais residuais e traços de outros elementos. A classificação industrial de uma bauxita depende dos teores de Al_2O_3 e SiO_2 , e da espécie mineralógica do hidróxido de alumínio presente. (SANTOS, 1988).

Este minério é escavado, homogeneizado entre as várias minas e moído via úmida com uma solução de soda cáustica e carbonato de sódio. A moagem tem como

principal objetivo aumentar a área de contato do hidróxido de alumínio contida na bauxita, denominada gibbsita, com a soda cáustica para obter alto grau de conversão da reação (MISRA, 1970).

A polpa proveniente da moagem é digerida em reatores tipo autoclaves à temperaturas de em torno de 140°C e pressão, em uma solução com alta concentração cáustica. Após um tempo de residência adequado, tem-se uma reação de solubilização entre o hidróxido de sódio e o hidróxido de alumínio, conforme a Eq. (2.12) (MISRA, 1970).



A reação acima é reversível e quando ocorre no sentido da dissolução do hidróxido de alumínio é endotérmica; no sentido inverso, denominada cristalização é exotérmica. Na etapa da digestão, além da reação de dissolução de alumina na soda cáustica, também ocorre a reação da soda caustica com impurezas como SiO₂, P₂O₃ e CO₃, formando precipitados de compostos insolúveis (MISRA, 1970).

Entre as reações de impurezas, a que se destaca pelo impacto no processo é a reação entre a caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) com o hidróxido de sódio, formando precipitados insolúveis, de acordo com Bell (1970) os quais representam um dos maiores custos nos processos, pois é uma perda irreversível do insumo (NaOH), citada por Pearson (1955). Esta é denominada reação de dessilicação representada pelas Equações 2.13 e 2.14 (CONSTANTINO *et al.*, 2002).



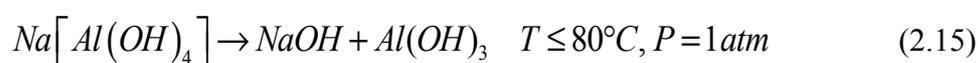
A polpa proveniente dos digestores é resfriada em tanques flash por expansão a baixa pressão. O vapor proveniente destes tanques é utilizado para pré-aquecer a solução cáustica que é bombeada para os digestores (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Após os digestores, tem-se uma solução cáustica com alta concentração de aluminato de sódio, com resíduos de bauxita insolúveis (lama vermelha). Essa lama é constituída principalmente por óxido de ferro, quartzo, alumínio silicatos de sódio, dióxido de titânio e carbonato de cálcio. Esse resíduo é separado da solução de aluminato de sódio por decantação e posteriormente lavado e filtrado antes de ser

descartado no depósito de rejeito. A solução da lavagem é misturada como licor levando a uma diluição da solução cáustica rica em aluminato de sódio. O licor de aluminato de sódio, após a etapa de separação da lama é enviada para filtros de pressão verticais onde a as partículas de lama ainda presente no licor são removidas (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

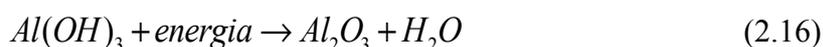
Após a filtração a solução rica em aluminato é resfriada em tanques flash por expansão a vácuo, para promover o sentido inverso da reação ocorrida na etapa da digestão. O vapor liberado da expansão é aproveitado para pré-aquecer a solução cáustica que vai ao sentido da digestão e moagem. A solução cáustica rica em aluminato, agora resfriado, é enviado para cristalizadores que junto com a semente de hidróxido de alumínio, promovem a precipitação do hidróxido de alumínio (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

A reação de precipitação se divide fisicamente em duas etapas. A primeira é aglomeração das partículas sólidos da semente adicionada nos cristalizadores e a segunda é a formação de precipitados entre as partículas aglomeradas, resultando em aglomerados cristalizados de hidróxido de alumínio com adição de semente de Al(OH)₃, tal como mostra a Eq. (2.15) (BECKHAM *et al.*, 2005).



Estas partículas aglomeradas e precipitadas são classificadas de acordo com a sua granulométrica em tanques classificadores gravimétricos ou por hidro cicloneamento, separando o material grosso em produto e o fino em semente para os cristalizadores. As partículas grossas da classificação são filtradas e lavadas com condensado para a retirada da solução cáustica da partícula e calcinados gerando assim, a alumina, principal matéria prima para a produção do alumínio e também aplicada na indústria de refratários, vidros, resinas e tintas (BECKHAM *et al.*, 2005).

A calcinação é a última etapa do Processo Bayer e consiste basicamente na conversão do hidrato de alumínio em alumina. Na reação apresentada a seguir, observa-se que no processo de calcinação, o hidróxido de alumínio perde a água de cristalização para formação do óxido de alumínio (produto final), conforme a Eq. (2.16) (BECKHAM *et al.*, 2005).



A alumina obtida deve atender às especificações de tamanho de partícula, granulometria, área superficial, perda por ignição (LOI) e conteúdo de α -alumina desejada para o tipo que está sendo produzida. Além disso, a quantidade de sódio (principal contaminante da alumina grau metalúrgico) deve ser baixa e a energia empregada na etapa de calcinação deve ser próxima à requerida para a decomposição do hidrato (BECKHAM *et al.*, 2005).

Antes de seguir para os calcinadores, o hidrato recém-chegado do processo de precipitação passa por mais uma etapa de lavagem e filtração. Esta medida reduz a quantidade de sódio solúvel para valores próximos a 0,04%. A torta úmida é então levada a um secador com temperatura próxima a 900°C para remoção da água adsorvida (BECKHAM *et al.*, 2005).

Dependendo do grau de calcinação, a alumina obtida numa faixa de temperatura de processo, de acordo com fish e french (1955), pode ser denominada de alumina gama, que é solubilizada em processo eletrolítico junto com criolita e alumina alfa que atinge um alto grau de estabilidade molecular (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

No processo Bayer, é explorada uma importante propriedade química comum à gibbsita, à boehmita e ao diaspório: esses compostos se dissolvem em solução de soda cáustica (NaOH), sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita. As condições experimentais da etapa de digestão podem variar muito e um dos aspectos a ser considerado é a natureza do composto que contém alumínio, pois a gibbsita apresenta maior solubilidade em solução de soda do que as duas formas $\text{AlO}(\text{OH})$ polimórficas (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

As condições empregadas na solubilização dos compostos de alumínio em uma planta comercial são encontradas na Tabela 2.1. No caso de o minério ser constituído de uma mistura de dois ou dos três compostos, as condições de digestão são escolhidas considerando-se o componente menos solúvel. O processo de extração da bauxita rica em gibbsita é o mais econômico (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Tabela 2.1 – Condições de digestão da bauxita em plantas comerciais. Fonte: KUMAR e CARNEIRO (1993).

Composição da bauxita	Temperatura [K]	NaOH [g/L]	Al ₂ O ₃ [g/L]
	380	260	165
Gibbsita	415	105-145	90-130
	470	150-250	120-160
Boehmita	510	105-145	90-130
Diaspório	535	150-250	100-150

Observando a Figura 2.12, nota-se que esse processo é um circuito fechado denominado de circuito do licor. O balanço de massa é muito importante para manter o nível dos tanques e, como consequência, aumentar o tempo de residência do licor na planta, que favorece o rendimento da reação da cristalização.

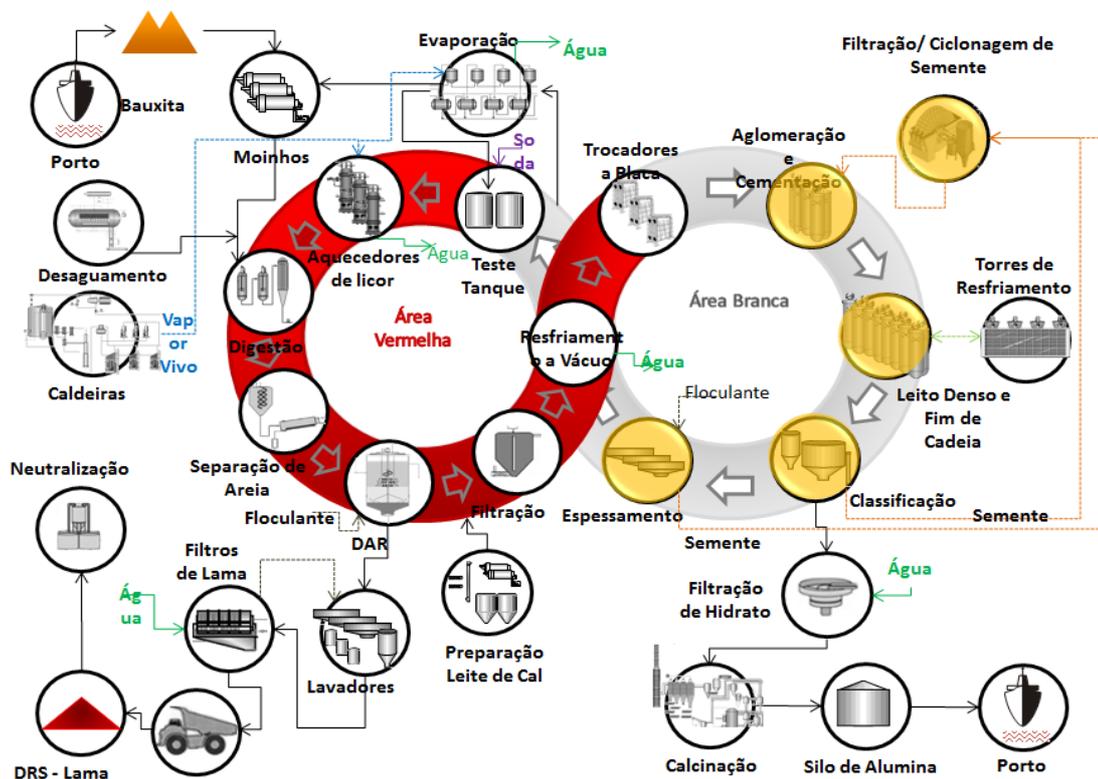


Figura 2.12 – Fluxograma processo Bayer da Hydro Alunorte. Fonte: AMARAL (2004).

Se o volume de licor na planta for muito alto, aproximando-se da capacidade máxima dos tanques, pode ocorrer transbordo proporcionando sérios problemas

ambientais e operacionais. O balanço de massa no circuito do licor é controlado pela entrada e saída de água do processo, aumento a saída de água pela evaporação ou reduzindo a entrada pela filtração.

A precipitação ocorre através de várias etapas, ou seja, nucleação, crescimento de cristais e, eventualmente agregação e quebra como mostra a Figura 2.13. Como o processo é rápido, com mistura em várias escalas, desempenha um importante papel na determinação da distribuição de tamanho do cristal final e na morfologia dos cristais.

Vários testes de reação de precipitação têm sido conduzidos para essa investigação, nos quais se utiliza o carbonato de cálcio, o sulfato de bário, o oxalato de cálcio e o oxalato de ítrio. Uma série de trabalhos foram publicados sobre este assunto tentando explicar os diferentes aspectos do processo (MARCHISIO *et al.*, 2002).

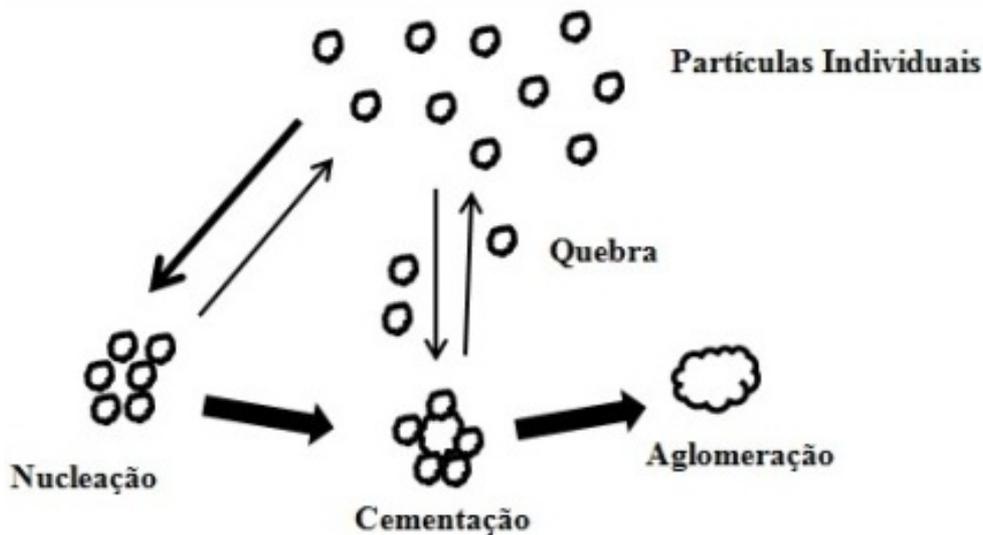
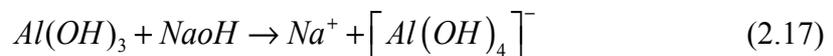


Figura 2.13 – Precipitação de partículas: nucleação, cementação, quebra e aglomeração. Fonte: ILIEVSKI (1991).

2.8 - PROCESSO PRODUTIVO PRECIPITAÇÃO

A química na etapa de precipitação do processo Bayer é aparentemente muito simples. O $Al(OH)_3$ se dissolve numa solução de $NaOH$ com a formação de um ânion complexo, segundo a reação endotérmica dada pela Eq. (2.17):



O rendimento de precipitação é a quantidade total de hidrato (expressa como alumina) precipitada do licor, logo temos a Eq. (2.18).

$$\eta = \frac{A_i}{C_i} - \frac{A_f}{C_f} \quad (2.18)$$

Sendo:

$\frac{A_i}{C_i}$ e $\frac{A_f}{C_f}$ são, respectivamente, as relações inicial e final de alumina e cáustico.

Os fatores que afetam o rendimento da precipitação incluem as variáveis físicas de temperatura, área de superfície de semente, tempo de residência, $\frac{A_i}{C_i}$ e impurezas do licor.

Em geral, o rendimento de precipitação aumenta com o aumento da razão $\frac{A_i}{C_i}$, da área de superfície de semente, do tempo de residência e com a redução da temperatura e das impurezas.

A produtividade não é controlada em sua essência, mas sim pela combinação de todos os parâmetros de operação. Naturalmente o maior valor possível é desejável.

A produtividade é em função da combinação dos seguintes fatores:

- i. Relação no Licor Rico ($> 0,720$);
- ii. Alta concentração cáustica do Licor Rico (270 g/l ~ 280 g/l);
- iii. Carga de semente com mínimo de licor pobre de diluição;
- iv. Tempo de residência, tendo-se o número máximo de tanques em operação (isto inclusive ter o mínimo número de tanques “by passados” pelo licor);
- v. Temperatura de controle do primeiro cementador, aliada à baixa temperatura no final de cadeia;
- vi. Supersaturação (0,220 ~ 0,260);
- vii. Granulometria de hidrato menor.

Alta vazão de Licor Rico na planta faz com que a produtividade do licor seja decrescida, no entanto não deve ser descartada dentro de um limite razoável, uma vez que isto normalmente aumenta a produção. A Figura 2.14 apresenta o processo de

precipitação da Hydro Alunorte a partir da obtenção do licor rico, proveniente da extração da alumina.

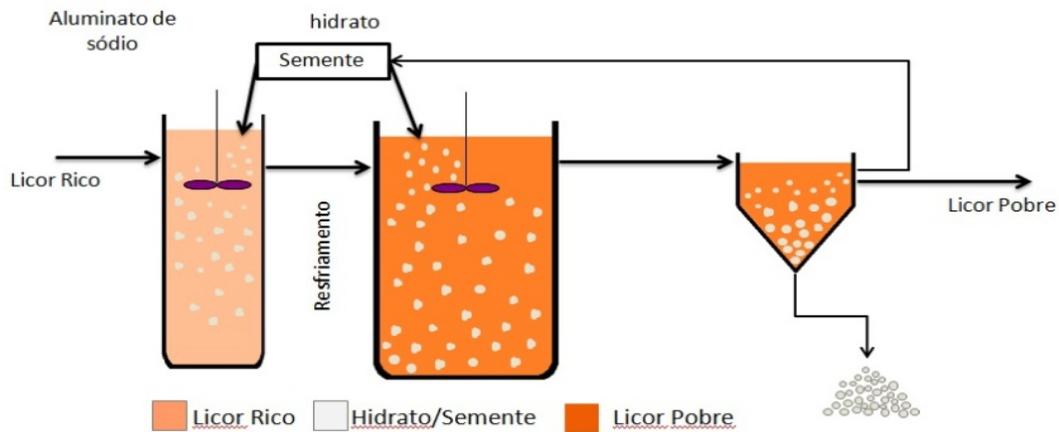


Figura 2.14 – Processo de precipitação da Hydro Alunorte.

2.8.1 – Aglomeração

Na etapa de aglomeração ocorre a precipitação da alumina que está na forma solúvel no licor rico, através de adição de semente fina proveniente dos espessadores, a carga da aglomeração é composta de licor rico mais semente fina, dá origem à formação de partículas maiores devido à aglomeração do hidrato pelos pequenos cristais de semente fina que foram adicionados formando a polpa aglomerada que é transferida para o processo de cementação.

A aglomeração depende da frequência de colisões entre as partículas devido à agitação. Entretanto, qualquer colisão tem somente uma probabilidade finita em terminar numa aglomeração bem-sucedida. A Figura 2.15 apresenta as etapas do processo de aglomeração.

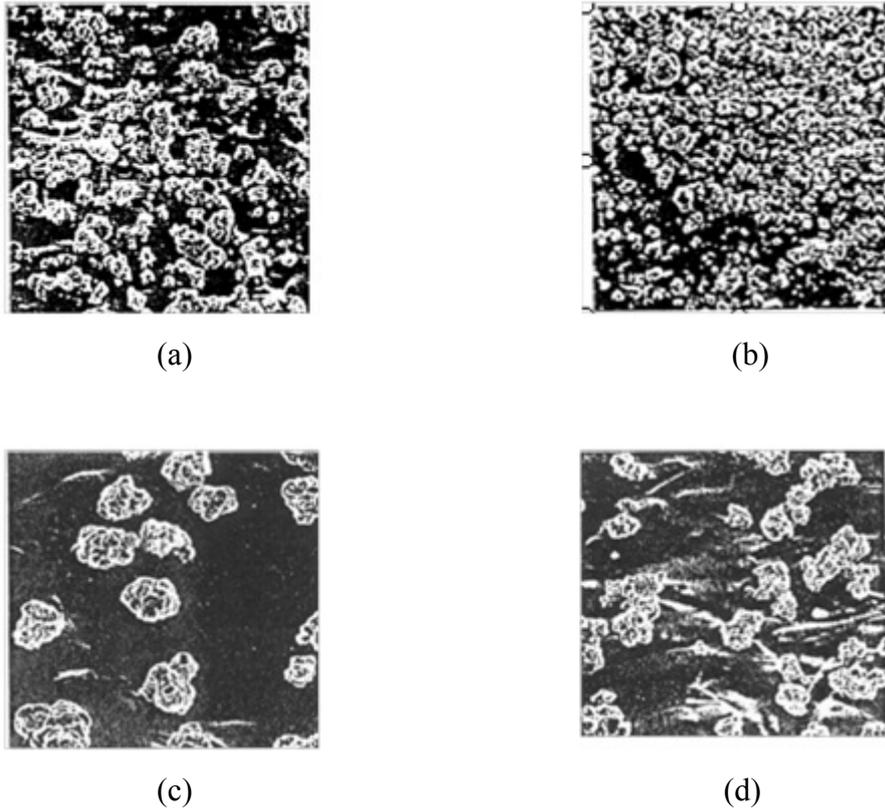


Figura 2.15 – (a) Semente Fina. (b) Aglomerado. (c) Semente Grossa. (d) Produto.
Fonte: AMARAL (2004).

2.8.2 – Cementação

Na etapa da cementação, ocorre o aumento da resistência e crescimento das partículas sob condições e parâmetros de processo adequados. O aumento da resistência e o crescimento se fazem necessários para que o hidrato possa resistir às condições da calcinação com o mínimo de quebra das partículas. Na composição da carga da cementação entra 65% da vazão total de licor rico proveniente da área 41, semente grossa proveniente da classificação secundária passando pela área de ciclonagem secundária, semente fina proveniente dos classificadores terciários (espessamento de hidrato) junto com a polpa de hidrato aglomerado é inserida com o licor rico no primeiro cementador compondo assim a carga da cementação.

O material produzido na primeira cementação flui para o segundo cementador, com o objetivo de promover seu fortalecimento e crescimento antes de entrar nos precipitadores de leite denso. O hidrato no segundo cementador possui uma granulometria maior, comparada com o que foi adicionada no primeiro cementador. Através de agitação, tempo de residência e temperatura, ocorre o processo de

cementação e a polpa é enviada, posteriormente, para os precipitadores intermediários. A Figura 2.16 mostra os tanques de aglomeração e cementação da Hydro Alunorte.



Figura 2.16 – Tanques da aglomeração e cementação da Hydro Alunorte. Fonte: AMARAL (2004).

2.8.3 – Precipitadores intermediários

O objetivo dos precipitadores intermediários é aumentar o rendimento da precipitação através de resfriamento forçado da polpa e aumento do tempo de residência da partícula de hidrato. Nas linhas existem dez (10) precipitadores intermediários para cada cadeia e dois (2) finais de cadeia, onde a polpa de hidrato é resfriada através de trocadores a placas instaladas dentro do tubo agitador-resfriador (*draft tube*), e o meio refrigerante utilizado é a água de resfriamento proveniente da área 58 (torres de resfriamento).

A polpa mantida em suspensão pela agitação no tubo agitador promove a homogeneização da partícula de hidrato e licor, promovendo a precipitação, sendo que na saída dos precipitadores intermediários forma o fluxo de alimentação dos precipitadores de final de cadeia, que tem como objetivo, aumentar o rendimento da precipitação através de resfriamento forçado da polpa e aumento do tempo de residência da partícula de hidrato. Dos precipitadores de final de cadeia, a polpa é transferida para os ciclones primários e enviado para os tanques de hidrato da área 9C (filtração de

hidrato). A Figura 2.17 mostra os tanques de precipitadores intermediários da Hydro Alunorte.



Figura 2.17 – Tanques de precipitadores intermediários da Hydro Alunorte. Fonte: AMARAL (2004).

2.8.4 – Ciclonação

Embora a existência dos hidrociclones reporte a 1890, somente a partir de 1940 iniciou-se a fabricação desse equipamento com tecnologias avançadas. Nos anos seguintes, milhares de hidrociclones foram instalados e hoje esses equipamentos são considerados padrões em muitas empresas. Trata-se de um equipamento versátil, de capacidade elevada e sem partes móveis (FRANÇA e COUTO, 2007).

Os hidrociclones são alimentados com polpa, resultando como produtos o *underflow* e o *overflow*. O primeiro contém a maior parte das partículas grossas que foram alimentadas e o segundo engloba a maioria das partículas finas, que foram classificadas (FRANÇA e COUTO, 2007).

Basicamente um hidrociclone consiste de uma parte cilíndrica seguida de uma parte cônica que possui, em seu vértice, uma abertura, denominada *apex*, pela qual descarrega o *underflow*. A alimentação é introduzida tangencialmente à seção cilíndrica, em que há um tubo coaxial denominado *vortex*, pelo qual é descarregado o *overflow* (FRANÇA e COUTO, 2007).

A energia armazenada na polpa, em razão do bombeamento é transformada em energia cinética, e devido à geometria do hidrociclone, esta produz um movimento rotacional da polpa. As partículas de diâmetros maiores tendem a ocupar as regiões mais periféricas do cilindro e, conseqüentemente, do cone. As partículas de diâmetros menores são deslocadas para a região central do hidrociclone. Desta forma, a região próxima à parede do hidrociclone é ocupada, preferencialmente, por polpa com predominância de partículas grossas e a região central, por polpa com predominância de partículas finas (FRANÇA e COUTO, 2007).

Na região central do hidrociclone, na qual ocorre a mudança da seção cilíndrica para a cônica, o sentido do escoamento é invertido. Nessa seção cônica ocorre o estrangulamento no *apex* do cone, fazendo com que a maior parte do fluxo, com menor quantidade de partículas, seja descarregado no orifício oposto, o *vortexfinder*, de diâmetro relativamente maior que o do *apex*. Isto possibilita a classificação, pois a polpa da região central, descarregada pelo *overflow*, contém uma população relativamente maior de partículas fina comparada àquela descarregada pelo *underflow*. A Figura 2.18 ilustra com detalhes os cortes e/ou partículas no hidrociclone (FRANÇA e COUTO, 2007).

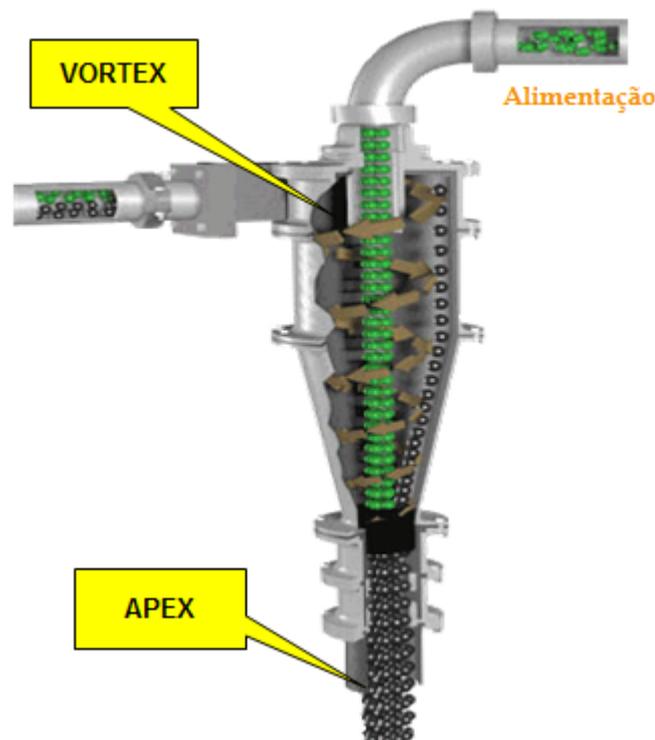


Figura 2.18 – Corte de ciclonação. Fonte: AMARAL (2004).

Na hidrociclonagem ocorre uma classificação de partículas, ou seja, estas estão contidas numa polpa, com as quais se obtêm, após a classificação, duas classes de partículas, uma contida no *underflow* e outra no *overflow*. Teoricamente essas duas classes de partículas deveriam ser uma fina e outra grossa, mas na prática, a fração contida no *underflow* inclui a maior quantidade de partículas grossas, enquanto aquela contida no *overflow* inclui a maior quantidade de partículas finas. É conclusivo que a classificação não é perfeita, ou seja, a classificação não ocorre num tamanho bem definido (FRANÇA e COUTO, 2007).

Desse modo, o exame da classificação por hidrociclone é feito segundo o conceito de percentagem das partículas passantes na abertura de uma determinada malha. Por convenção, ficou estabelecido que o diâmetro de corte fosse P80 ou P50. Trata-se de um procedimento útil à análise da eficiência de classificação por hidrociclone (FRANÇA e COUTO, 2007).

Na operação do hidrociclone há uma regra, quase universal, para utilização do P50, como diâmetro de corte na classificação, mais conhecido como d50, isto é, o diâmetro ou tamanho de partículas com 50% de probabilidade de ir para o *underflow* ou *overflow*, durante a classificação. A determinação desse valor dá-se por meio da análise granulométrica, em laboratório, de amostras dos fluxos da alimentação e *underflow*. Os resultados das análises granulométricas são plotados em um gráfico, em que, no eixo das abscissas estão os tamanhos das partículas em μm e, no eixo das ordenadas, estão os valores da recuperação no *underflow*. A curva obtida é chamada de curva de partição, na qual se determina o diâmetro mediano de partição, conforme ilustrado na Figura 2.19.

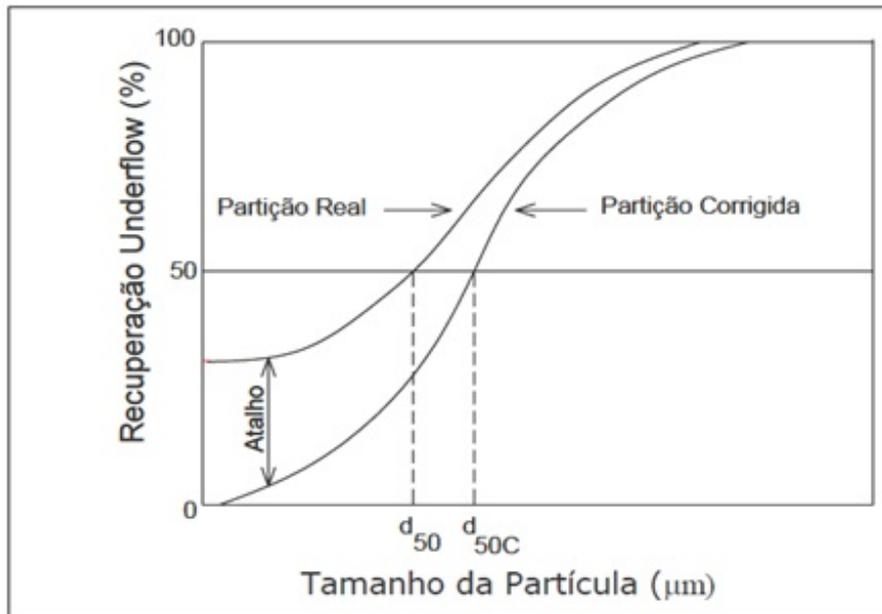


Figura 2.19 – Curvas de partição típicas de um hidrociclone com a ilustração dos diâmetros medianos de corte. Fonte: FRANÇA e COUTO (2007).

O ciclone é um equipamento usado para classificação de partículas sólidas em uma suspensão em meio líquido, denominada polpa, diferentemente de uma tela de peneira, que emprega um tamanho fixo para a separação, o ciclone separa as partículas sólidas levando em consideração também a densidade relativa das partículas, no entanto, além de utilizar a força da gravidade, a ação de separação é promovida pela força centrífuga, que atua sobre as partículas no interior do equipamento (FRANÇA e COUTO, 2007).

A taxa de separação depende da distribuição granulométrica e da forma das partículas, da viscosidade da polpa e principalmente do peso específico e da concentração de sólidos da polpa na alimentação. A Figura 2.20 mostra a distribuição das partículas de ciclonagem (FRANÇA e COUTO, 2007).

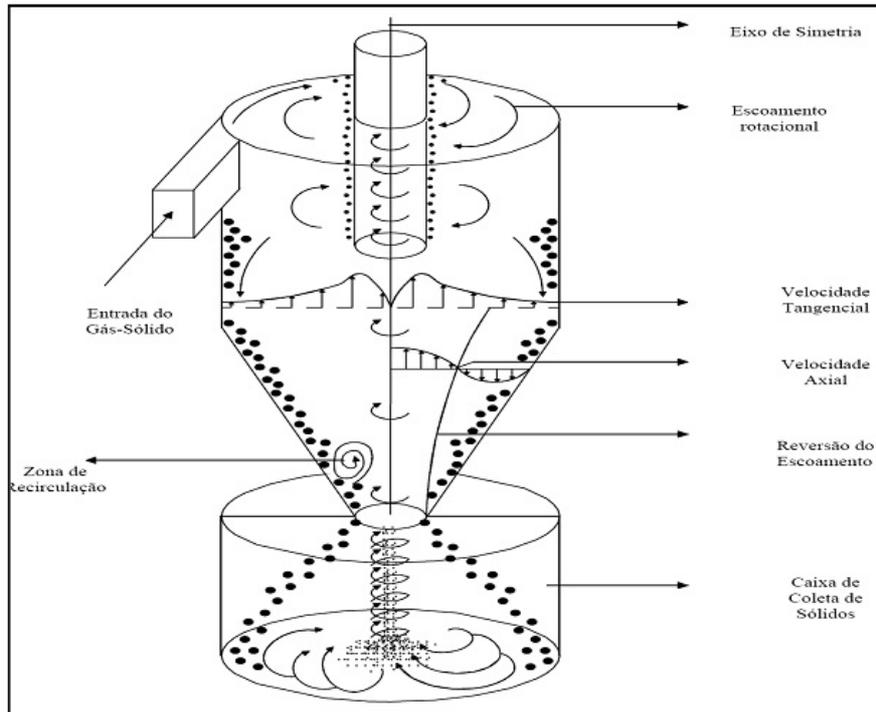


Figura 2.20 – Distribuição das partículas de ciclonação. Fonte: AMARAL (2004).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MODELO MATEMÁTICO – BALANÇO DE MASSA

Para a realização deste trabalho foi usado balanço de massa em todos os tanques precipitadores com seu fluxo por gravidade ao decorrer do processo até o ponto de saída da produção por ciclones.

A implementação do estudo de modelagem no simulador foi marcada pela utilização dos valores médios referente aos parâmetros de controle de processo como dados de entrada para o programa e para o cálculo das propriedades físicas do balanço de massa, concentração cáustica, temperaturas no processo e concentração de alumina no licor rico conforme o modelo proposto.

Os resultados para os parâmetros de saída obtidos a partir do modelo foram calculados no decorrer de toda cadeia produtiva nos tanques precipitadores em operação. Os valores obtidos via simulação para a concentração de sólidos final de cadeia por meio de cálculos de balanço de massa foram comparados com os valores dos respectivos parâmetros fornecido pela refinaria de alumina no intervalo de tempo no qual foi a realizada a simulação.

Os testes foram caracterizados pelo uso de diferentes valores em escala de tempo para a concentração de sólidos final de cadeia em g/L com objetivo de mostrar a influência dos valores para uma avaliação precisa dos parâmetros de controle de processo. A modelagem feita neste trabalho utilizou os valores de concentração de sólidos final de cadeia de 480 g/L, com temperatura de aglomeração de 71°C, temperatura na cementação de 60°C, temperatura final de cadeia 59°C segundo parâmetros de controle de processo pela engenharia de processo da Hydro Alunorte.

A padronização das amostras é importante para obtenção de resultados consistentes, as amostras analisadas da concentração de sólidos no final de cadeia foram coletadas em uma escala de valores diários, onde se obteve uma gama de amostras considerando um *baseline* de 01/01/2012 a 31/10/12 denominado período “antes” e de 01/11/2012 a 31/01/2013 denominado período “depois”, ou seja, após a implantação da nova forma de controle de processo. Cada dado representa o valor móvel de uma

amostra diária em cada hora da referida análise, de forma a eliminar os ruídos mais intensos provenientes de uma coleta de dados amostral. Para avaliar os resultados foi realizado tratamento estatístico dos dados, através de teste de hipótese das variâncias e do valor sobre a concentração de sólidos no final de cadeia do produto da precipitação.

Um processo químico é utilizado para formação de um produto químico, intermediário ou final, compreendendo duas situações bem distintas que funcionam em conjunto para se alcançar o objetivo, que é a formação econômica do produto desejado. Como se sabe, “na natureza nada se cria, nada se destrói, tudo se transforma”, ou seja, a matéria não é criada e muito menos destruída, e, portanto, num balanço material envolvendo certo sistema, a massa que neste entra deverá ser a mesma que dele estará saindo, em um Balanço Material, não se deve confundir massa com volume, pois as massas específicas dos produtos são diferentes.

Assim, um balanço material deverá ser realizado sempre em massa, pois a massa de certo produto que entra em certo sistema, mesmo que transformada em outros produtos, sempre será a mesma que está saindo deste sistema, enquanto os volumes sofrem variação conforme massa específica de cada produto.

3.1.1 – Balanço de massa na aglomeração

O tanque precipitador consiste num cilíndrico dotado de um tubo central (*draft tube*) e um agitador que opera no interior do tubo central. A hélice do agitador força a polpa em direção ao fundo do *draft tube* (fundo do precipitado), o que arrasta os sólidos e faz com que os mesmos sejam conduzidos verticalmente para cima quando deixam o *draft tube*. Dependendo do diâmetro das partículas e da velocidade de circulação, os sólidos podem permanecer num movimento de vaivém ou podem ser arrastados. A Figura 3.1 apresenta a distribuição das partículas dentro do tanque precipitador.

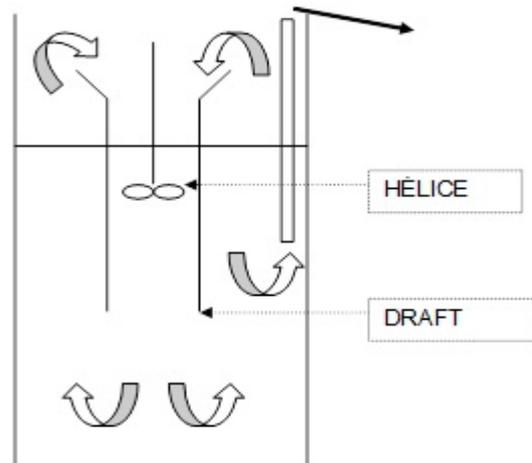


Figura 3.1 – Distribuição das partículas dentro do tanque precipitador.

É o processo no quais pequenos cristais são agrupados em flocos (semente fina) e cimentados pela deposição de novos cristais precipitados (Al_2O_3). O objetivo dessa etapa é aglomerar as partículas mais finas contribuindo dessa forma para o controle da granulometria.

Tomando como base dos argumentos acima, formulas de balanço (Entrada – Saída = 0), serão nossas ferramentas afim de gerar o simulador como base de dados para o trabalho realizado.

3.1.1.1 – Primeiro aglomerador

O primeiro aglomerador a receber as vazões e cargas de semente fina, junto com licor rico saindo uma polpa aglomerada em equilíbrio, conforme detalhes da Figura 3.2.

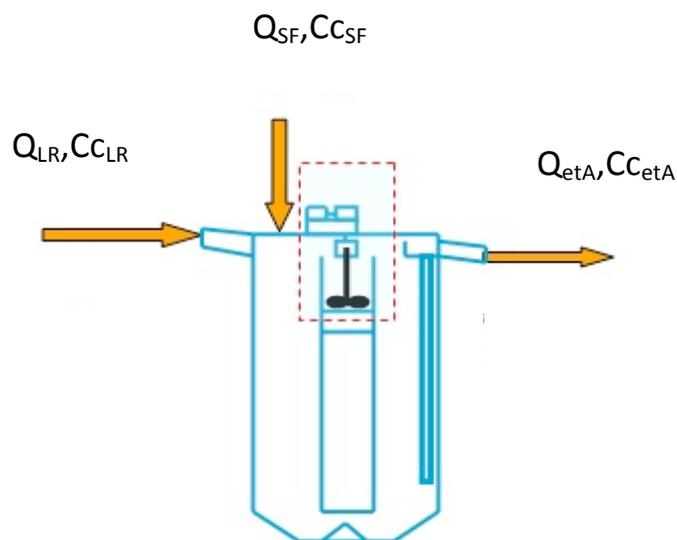


Figura 3.2 – Primeiro aglomerador.

O cálculo da concentração cáustica em equilíbrio no tanque é dado pela Eq.(3.1).

$$C_{CeTA} = \frac{(Q_{LR} \times C_{CLR} + Q_{SF} \times C_{CSF})}{Q_{eTA}} \quad (3.1)$$

Em que: $Q_{eT} = Q_{LR} + Q_{SF}$

Logo:

$$C_{CeTA} = \frac{(Q_{LR} \times C_{CLR} + Q_{SF} \times C_{CSF})}{(Q_{LR} + Q_{SF})} \quad (3.2)$$

$$(Q_{LR} \times C_{ALR} + Q_{SF} \times C_{ASF}) = Q_{ET} \times C_{AET} \quad (3.3)$$

Cálculo da concentração da alumina em equilíbrio no tanque é dado pela Eq. (3.4).

$$C_{AET} = \frac{(Q_{LR} \times C_{ALR} + Q_{SF} \times C_{ASF})}{Q_{ET}} \quad (3.4)$$

Partindo-se da equação geral do balanço de massa, temos que:

$$Entra - Sai \pm Gerado = Acumulado \quad (3.5)$$

Considerando-se regime permanente, temos que: $Acúmulo \rightarrow 0$. Para o cálculo da concentração de sólidos na semente fina, temos:

$$C_{SSF} = X \times \rho_h \times 1000 \quad (3.6)$$

Onde:

$$\rho_{Solução} = X \times \rho_{Hidrato} + Y \times \rho_{Licor} \quad (3.7)$$

Sendo: $X + Y = 1$

Obtém-se:

$$X = \frac{\rho_{Solução} - \rho_{Licor}}{\rho_{Hidrato} - \rho_{Licor}} \quad (3.8)$$

$$C_{SSF} \times Q_{SF} = C_{SET} \times Q_{ET} \quad (3.9)$$

$$C_{SET} = \frac{C_{SSF} \times Q_{SF}}{Q_{ET}} \quad (3.10)$$

Cálculo da concentração da alumina e da cáustica no tanque:

$$C_{AT} = C_{AeT} - SPR \times C_{AeT} \quad (3.11)$$

$$C_{CT} = C_{AeT} + SPR \times C_{AeT} \times \left(\frac{80}{236} \right) \quad (3.12)$$

Onde:

$$\begin{cases} 80 = \text{peso molecular do } 2\text{NaOH} \\ 236 = \text{peso molecular do } 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \end{cases}$$

Após cálculos acima é obtido a Equação 3.13 que apresenta a concentração de sólidos no tanque.

$$C_{ST} = C_{SeT} + SPR \times C_{AeT} \quad (3.13)$$

3.1.1.2 – Segundo e terceiro aglomerador

O tanque em sequência recebe toda carga proveniente do primeiro aglomerador e por gravidade escoam para o terceiro tanque, conforme ilustra a Figura 3.3.

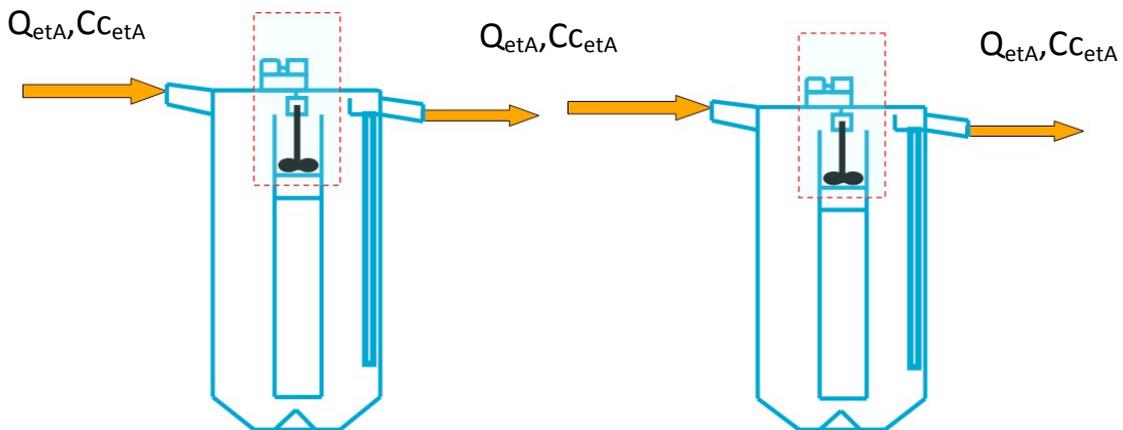


Figura 3.3 – Segundo e terceiro aglomerador.

No termo de entrada do balanço de massa, a concentração e cáustico do licor rico sofrem variações ao decorrer dos tanques, isso se considera pelas variações de temperatura do processo.

3.1.2 – Primeiro cementador

Objetivo dessa etapa é cementar as partículas aglomeradas na etapa de aglomeração. Na cementação é controlada a supersaturação da solução que é de grande importância para o controle da soda ocluída e do índice de atrito. O processo da cementação vem recebendo as cargas de semente e outras vazões conforme mostra a Figura 3.4.

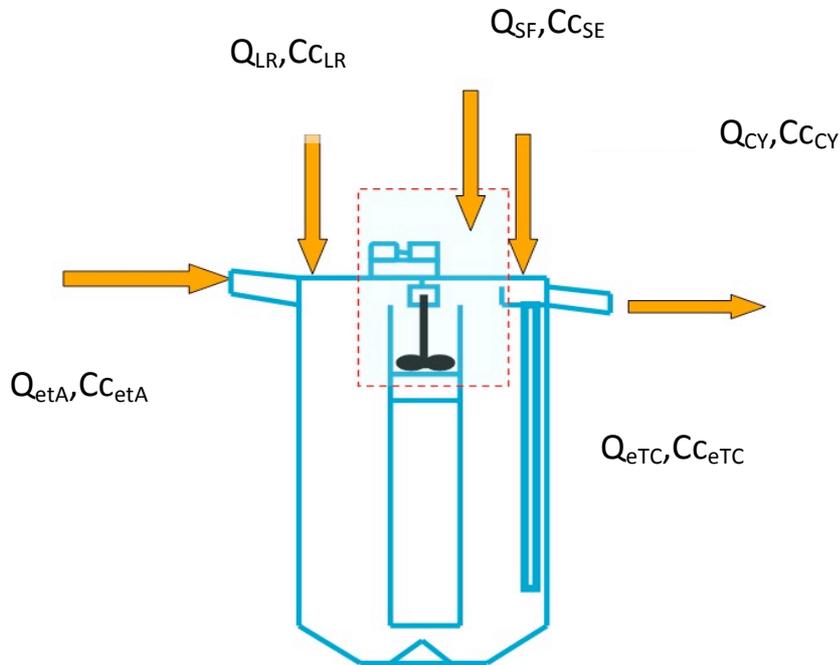


Figura 3.4 – Primeiro cementador.

Cálculo da concentração cáustica de equilíbrio no tanque cementador:

$$(Q_{eTA} \times C_{CeTA} + Q_{LR} \times C_{CLR} + Q_{SF} \times C_{CSF} + Q_{CY} \times C_{CCY}) = Q_{eTC} \times C_{CeTC} \quad (3.14)$$

$$C_{CeTC} = \frac{(Q_{eTA} \times C_{CeTA} + Q_{LR} \times C_{CLR} + Q_{SF} \times C_{CSF} + Q_{CY} \times C_{CCY})}{(Q_{eTA} + Q_{LR} + Q_{SF} + Q_{CY})} \quad (3.15)$$

Cálculo da concentração de alumina em equilíbrio no tanque cementador:

$$(Q_{LR} \times C_{ALR} + Q_{SF} \times C_{ASF} + Q_{eTA} \times C_{AeTA} + Q_{CY} \times C_{ACY}) = Q_{eTC} \times C_{AeTC} \quad (3.16)$$

$$C_{AeTC} = \frac{(Q_{LR} \times C_{ALR} + Q_{SF} \times C_{ASF} + Q_{eTA} \times C_{AeTA} + Q_{CY} \times C_{ACY})}{Q_{eTC}} \quad (3.17)$$

Cálculo da concentração de sólidos nas sementes do ciclone:

$$C_{SCY} = X \times \rho_h \times 1000 \quad (3.18)$$

Onde:

$$\rho_{Solução} = X \times \rho_{Hidrato} + Y \times \rho_{Licor} \quad (3.19)$$

Sendo: $X + Y = 1$, ou $X = 1 - Y$

Obtém-se através de entrada e saída do cementador a Eq. 3.20:

$$C_{SCY} \times Q_{CY} = C_{SeTC} \times Q_{eTC} \quad (3.20)$$

$$C_{SeTC} = \frac{C_{SCY} \times Q_{CY}}{Q_{eTC}} \quad (3.21)$$

$$C_{ATC} = C_{SeTC} - SPR \times C_{AeTC} \quad (3.22)$$

$$C_{CTC} = C_{CeTC} + SPR \times C_{CeTC} \times \left(\frac{80}{236} \right) \quad (3.23)$$

$$C_{STC} = C_{SeTC} + SPR \times C_{AeTC} \quad (3.24)$$

3.1.3 – Segundo e terceiro cementador

A Figura 3.5 apresenta o fluxo de licor proveniente do primeiro e segundo cementador e o escoamento por gravidade.

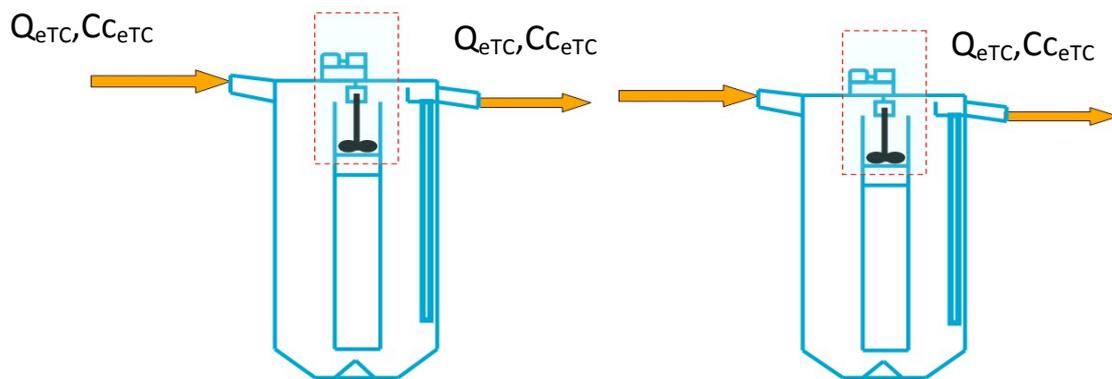


Figura 3.5 – Segundo e terceiro aglomerador cementador.

No termo de entrada do balanço de massa, a concentração e cáustico do licor rico sofrem variações ao decorrer dos tanques, isso se considera pelas variações de temperatura do processo.

3.1.4 – Tanques intermediários

O objetivo dos precipitadores intermediários é aumentar o rendimento da precipitação através de resfriamento forçado da polpa e aumento do tempo de residência da partícula de hidrato.

Nas linhas 4/5 (linha de produção da Hydro Alunorte) existem dez precipitadores intermediários para cada cadeia, a polpa de hidrato é resfriada através de trocadores a placas instaladas dentro do tubo agitador-resfriador (*draft tube*), e o meio refrigerante utilizado é a água de resfriamento proveniente da área 58 (torres de resfriamento). A polpa mantida em suspensão pela agitação no tubo agitador promove a homogeneização da partícula de hidrato e licor, promovendo a precipitação, conforme mostra a Figura 3.6.

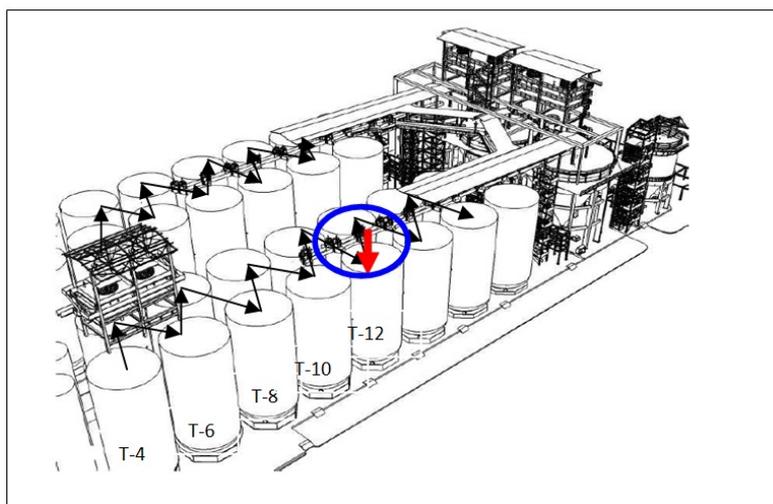


Figura 3.6 – Tanques precipitadores intermediários. Fonte: AMARAL (2004).

A polpa na saída dos cementadores forma o fluxo de alimentação dos precipitadores de final de cadeia, que tem como objetivo também, aumentar o rendimento da precipitação através de resfriamento forçado da polpa e aumento do tempo de residência da partícula de hidrato. Com o fluxo descendente por gravidade de licor rico, verifica-se um comportamento constante, ou seja, um fluxo permanente até o tanque número 12 onde se observa uma entrada de licor proveniente do retorno de lavagem, conforme a Figura 3.7.

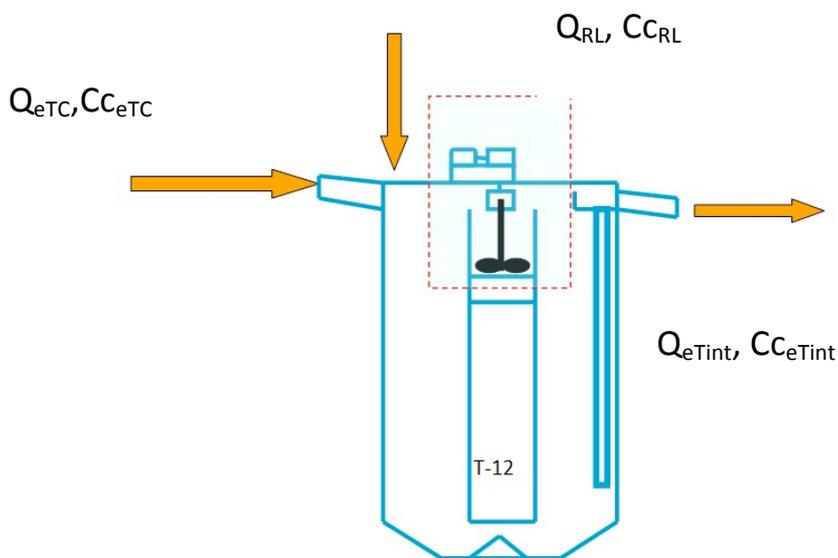


Figura 3.7 – Fluxo de licor proveniente do retorno de lavagem.

Calculo da concentração cáustica de entrada pelo balanço no segundo cementador é dado pela Eq. (3.25).

$$(Q_{eTC} \times C_{CeTC} + Q_{LR} \times C_{CLR}) = Q_{eTint} \times C_{CeTint} \quad (3.25)$$

$$C_{CeTint} = \frac{(Q_{eTC} \times C_{CeTC} + Q_{LR} \times C_{CLR})}{Q_{eTint}} \quad (3.26)$$

Logo:

$$C_{CeTint} = \frac{(Q_{eTC} \times C_{CeTC} + Q_{LR} \times C_{CLR})}{Q_{eTC} + Q_{RL}} \quad (3.27)$$

Cálculo da concentração de alumina em equilíbrio no tanque:

$$C_{AeTint} = \frac{(Q_{eTC} \times C_{AeTC} + Q_{RL} \times C_{ARL})}{Q_{eTint}} \quad (3.28)$$

Cálculo da concentração de sólidos do Retorno de Lavagem:

$$C_{SRL} = X \times \rho_h \times 1000 \quad (3.29)$$

Onde:

$$\rho_{Solução} = X \times \rho_{Hidrato} + Y \times \rho_{Licor} \quad (3.30)$$

Sendo: $X + Y = 1$

Obtém-se:

$$C_{SRL} \times Q_{RL} = C_{SeTint} \times Q_{eTint} \quad (3.31)$$

$$C_{SeTint} = \frac{C_{SRL} \times Q_{RL}}{Q_{eTint}} \quad (3.32)$$

$$C_{ATint} = C_{AeTint} - SPR \times C_{AeTint} \quad (3.33)$$

$$C_{CTint} = C_{CeTint} + SPR \times C_{CeTint} \times \left(\frac{80}{236} \right) \quad (3.34)$$

$$C_{STint} = C_{SeTint} + SPR \times C_{SeTint} \quad (3.35)$$

3.1.5 – Tanques finais de cadeia

A polpa na saída dos precipitadores intermediários forma o fluxo de alimentação dos precipitadores de final de cadeia, que tem como objetivo também, aumentar o rendimento da precipitação através de resfriamento forçado da polpa e aumento do tempo de residência da partícula de hidrato. Dos precipitadores de final de cadeia, a polpa é transferida os ciclones e deste para a classificação secundária.

Com isso fecha-se o balanço de massa nos tanques precipitadores conforme mostrado na Figura 3.8.

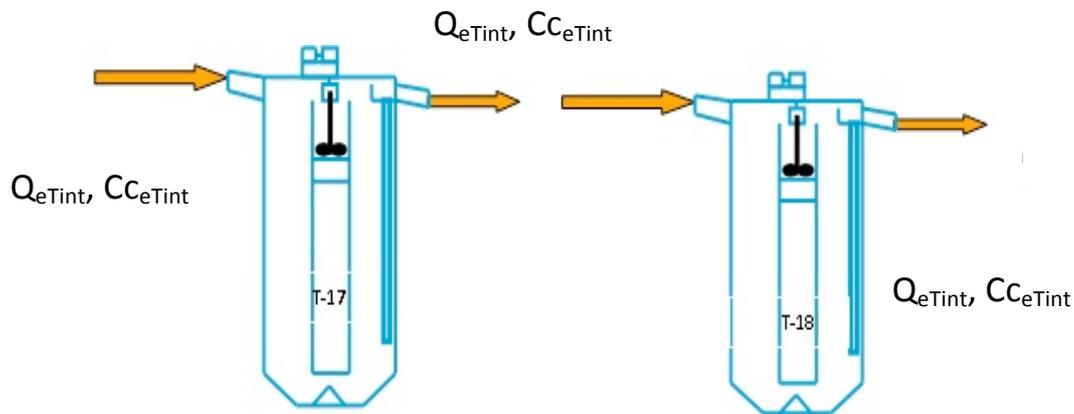


Figura 3.8 – Tanques finais de cadeia.

Ao chegar nos precipitadores final de cadeia, as cadeias de trabalham com ciclones em sua separação do produto e partículas com granulometria usadas como semente jogadas em outros processos dentro da precipitação, ciclones estes apresentados nos balanços abaixo.

3.1.6 – Balanço nos ciclones

Os hidrociclones são equipamentos que não possuem nenhum tipo de componente interno. São formados de um corpo cilíndrico e outros cônicos que funcionam baseados na força centrífuga exercida pela pressão de alimentação nos ciclones. A força centrífuga gera um *vortex* (redemoinho) dentro do ciclone que favorece a saída de um material mais denso em seu *underflow* e um material menos denso e mais fino no seu *overflow*, conforme ilustra a Figura 3.9.

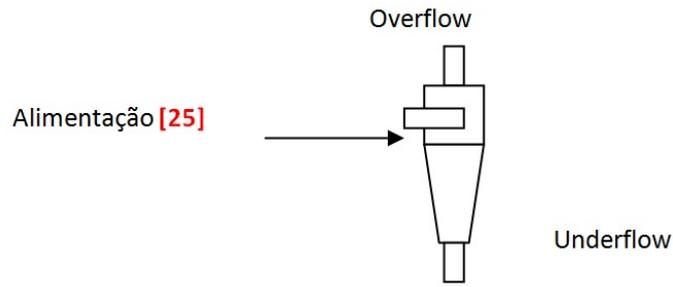


Figura 3.9 – Fluxo de alimentação dos hidrociclones.

O fluxo de alimentação dos hidrociclones é oriundo do bombeamento do fundo do último precipitador (T-18). Ao passar pelos ciclones o fluxo de pasta é classificado por tamanho de partículas. Obtém-se assim o hidrato “produto” e o hidrato “semente”, sendo este último usado para iniciar a cristalização nos precipitadores. O hidrato “produto” é enviado para a área da filtração.

Esses ciclones estão dispostos em forma de círculo em torno do seu tubo distribuidor (*cluster*) de forma que todos os ciclones sejam alimentados com a mesma pressão. A pressão de alimentação será controlada no tubo distribuidor. Para otimizar a performance dos ciclones (manter uma concentração de sólidos no *underflow* em torno de 1000 g/L e com um “corte” de granulometria acima de 98% na faixa de + 44 µm), é necessário que se tenha uma concentração de alimentação na faixa de 250 a 300 g/L.

As especificações dos ciclones utilizados são para uma recuperação de massa (*massrecovery*) em torno de 50% é dado pela Eq. (3.36).

$$mass\ recovery = \left(\frac{\text{fluxo de underflow}}{\text{fluxo de alimentação}} \right) \times 100 \quad (3.36)$$

Considerando-se constantes as características do produto de alimentação dos ciclones, o desempenho dos mesmos e as características do produto de saída podem ser alterados com a pressão de alimentação do ciclone e/ou diâmetro do *underflow* dos ciclones (*apex*).

Altas taxas de concentração de sólidos obtidas no *underflow* dos ciclones (em torno de 1000 g/L) possibilitam a utilização de apenas uma linha de transferência para a calcinação, mesmo porque se precisa imprimir uma velocidade mais alta para evitar obstrução da mesma. O *overflow* dos ciclones cai na caixa do classificador secundário,

juntando-se ao transbordo dos precipitadores e indo para os classificadores terciários, conforme a Figura 3.10.

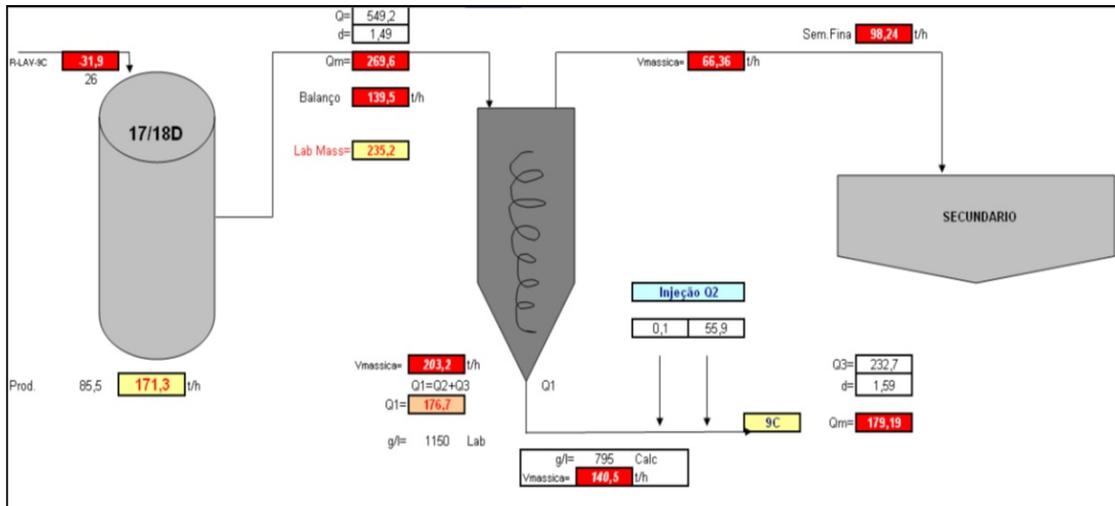


Figura 3.10 – Fluxograma do balanço no final de cadeia da Hydro Alunorte.

Ao se realizado todo balanço nos tanques de produção, segue na figura 3.11 abaixo um resumo geral dos balanços citados acima.

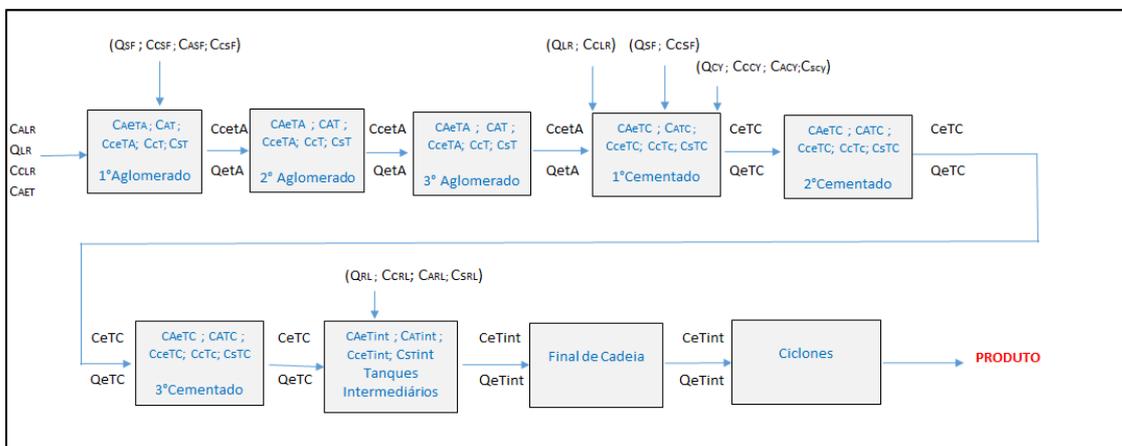


Figura 3.11 – Fluxograma do balanço Geral nos tanques de produção.

3.2 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

Nas cadeias de produção da Hydro Alunorte D/E, parte do transbordo dos tanques do final de cadeia é direcionada para as bombas de alimentação dos ciclones

primários, onde a concentração de sólidos na polpa de alimentação é de 460 a 520 g/L e vazões de 300 a 600 m³/h.

Para a Hydro Alunorte, este cenário trouxe a necessidade de operar com grandes variações na vazão nos ciclones primários, essa situação trouxe a um desafio de equilibrar a concentração de sólidos em todo circuito da precipitação via balanço de massa por toda cadeia de produção, desde sua entrada na aglomeração até sua retirada pela ciclonagem da área 7C (precipitação) enviando o produto final para área 9C (filtração de hidrato), evitando as turbulências em que se opera hoje, com isso vindo a prejudicar as vidas úteis dos equipamentos, acarretando em maiores descartes da peças existentes e com isso aumentando os gastos de produção, mão de obra, recurso, etc.

Tomando como base os parâmetros da conjuntura atual, de modo generalista, independentemente se a perda do controle do parâmetro de concentração de sólidos resulta em valores acima ou abaixo do *range* de controle, a razão fundamentadora, de ambos os casos, é o fato de que o controle está baseado majoritariamente na experiência dos profissionais responsáveis pelo efetivo controle deste parâmetro de processo, o que significa que a possibilidade de perdas do controle dos valores desejados de concentração por razões de natureza técnica é algo com uma probabilidade sensível.

O modelo foi gerado através de balanços de entrada e saídas em todo circuitos nos tanques precipitadores, onde massa, teor cáustico, alumina, temperatura, vazão são inseridos no simulado abaixo, sendo apresentados em modo geral.

Diante desse cenário houve a necessidade da reformulação do simulador onde que através de balanços de massa realizado em cada tanque da cadeia produtiva da precipitação tendo as entradas (Tanque Aglomerador) e as saídas (Tanques final de Cadeia) foi possível verificar todo o perfil de concentração de sólidos e manter assim um melhor controle de processo ao longo do tempo, sendo capaz de se antecipa a uma possível perda de controle, conforme ilustra a Figura 3.11.

10/10/2015 17:05		AJUDA		ENTRADA DE DADOS		SPA-CAD D SIMULADOR DA PRECIPITAÇÃO																	
		31/03/2014	01/04/2014	FINAL		CAUSTICO	ALUMINA	RELAÇÃO	SÓLIDOS	-20um (%)	-44um (%)	W20 (%)	SST	SPR	VAZÃO	TEMPERATURA	G	B*	HDRATO ppt	(%) DA PRODUTIVIDADE	PRODUÇÃO (%) DA PRODUÇÃO	ton/h	
LICOR RICO	VAZAO (m³/h)	1077	144	0,52	222	197,0	212,4	1,078	241	2,2	#REF!	0,467	0,156	0,079	359	70,0	0,0	0,00E+00	-77,9	88,4	-29,4	171,0	
	CAUSTICO	245,9				200,0	203,5	1,018	253	#REF!	#REF!	0,448	0,136	0,039	359	69,0	0,0	0,00E+00	12,1	-13,7	4,6	-26,5	
	ALUMINA	175,1				200,5	202,1	1,008	255	#REF!	#REF!	0,448	0,133	0,007	359	69,0	0,0	0,00E+00	2,0	-2,2	0,7	-4,3	
	RELAÇÃO	0,712				25,7	132,1	0,5	4,8	0,3	#REF!	#REF!								TOTAL	72,4	-24,1	140,1
SEMENTE FINA	TEMPERATURA	88,1				275,0	150,0	0,545	334	#REF!	#REF!												
	% LICOR P/ AGLOM	35				198,1	219,0	1,100	193,5	#REF!	#REF!	0,427	0,254	0,045	1706	61,0	0,0	0,00E+00	-81,0	91,9	-56,7	300,4	
	VAZAO (m³/h)	149				200,4	199,1	0,994	405,9	#REF!	#REF!	0,393	0,173	0,018	2606	61,0	0,0	0,00E+00	21,3	-24,1	22,9	-133,5	
	ALUMINA	116,5				203,3	143,2	0,543	4,2	0,5	#REF!	#REF!											
AGLOMERAÇÃO	CAUSTICO	278,5				201,7	195,3	0,968	411,1	#REF!	#REF!	0,389	0,168	0,018	2606	60,8	0,0	0,00E+00	5,1	-5,8	5,5	-32,2	
	RELAÇÃO	0,417				202,9	191,6	0,944	415,9	#REF!	#REF!	0,386	0,156	0,017	2606	60,6	0,0	0,00E+00	4,9	-5,5	5,2	-30,6	
	DENSIDADE	1,50				204,1	188,1	0,922	420,6	#REF!	#REF!	0,382	0,145	0,017	2606	60,4	0,0	0,00E+00	4,6	-5,3	5,0	-29,1	
	-20um	2,20				205,2	184,7	0,900	425,0	#REF!	#REF!	0,379	0,135	0,016	2606	60,2	0,0	0,00E+00	4,4	-5,0	4,8	-27,8	
SEMENTE GROSSA	-44um	96,0				206,2	181,5	0,880	429,1	#REF!	#REF!	0,376	0,125	0,016	2606	60,0	0,0	0,00E+00	4,1	-4,7	4,4	-25,9	
	ÁREA SUPERF.	40,0				204,3	177,2	0,867	418,9	#REF!	#REF!	0,374	0,116	0,015	2614	60,0	0,0	0,00E+00	2,6	-3,0	3,3	-19,5	
	VAZAO P/ 1º CEM	0				205,4	173,9	0,847	423,1	#REF!	#REF!	0,371	0,111	0,016	2614	59,4	0,0	0,00E+00	4,2	-4,8	5,5	-31,8	
	VAZAO P/ 2º CEM	600				206,5	172,2	0,834	425,7	#REF!	#REF!	0,368	0,104	0,015	2614	59,6	0,0	0,00E+00	2,6	-2,9	3,3	-19,4	
	ALUMINA	108,9				207,1	170,7	0,824	427,8	#REF!	#REF!	0,367	0,102	0,011	2614	59,2	0,0	0,00E+00	2,1	-2,4	2,7	-16,8	
	CAUSTICO	277,1				280,0	118,0	0,407	500,0	#REF!	#REF!												
	RELAÇÃO	0,393				201,7	170,5	0,821	426,5	#REF!	#REF!	0,366	0,092	0,011	2614	58,8	0,0	0,00E+00	0,7	-0,8	0,9	-5,0	
	SÓLIDOS	621				275,3	111,5	0,405	546,9	0,3	3,5	#REF!	#REF!										
	-20um	0,6				275,3	111,5	0,405	546,9	den_Ent	1,62	im.Over	7,16	4,30	Conc.under	1799	Conc.Over	892,0		100,0	-17,2	100,0	
	-44um	4,3				275,3	111,5	0,405	546,9														
	ÁREA SUPERF.	32,0																					
	TEMP. 1º CEM	61																					
	TEMP. 2º CEM	61,0																					
	TEMP. 3º CEM	61,0																					
TEMP. 4A	60,8																						
TEMP. 7A	60,6																						
TEMP. 8A	60,4																						
TEMP. 9A	60,2																						
TEMP. 10A	60,0																						
TEMP. 11A	60,0																						
TEMP. 12A	60,0																						
TEMP. 13A	59,4																						
TEMP. 14A	58,6																						
TEMP. 15A	59,2																						
TEMP. 16A	59,0																						
TEMP. 17A	58,8																						
AGLOMERAÇÃO	70																						
TEMP. 1A	69																						
TEMP. 2A	89																						
TEMP. 2A	89																						
SODA	0,400																						
SEMENTE FINA 1º CEMENT.	215																						
S.6 2º OU 3º CEMENT.	0																						
VAZÃO TOTAL	800																						
PARA OS CICLONES	900																						
VAZÃO TOTAL	430																						

Figura 3.12 – Simulador do balanço de massa da precipitação.

Como em destaque abaixo, a Figura 3.12 mostra de forma ampliada o controle produtivo em todos os tanques da cadeia de produção da precipitação, visando manter

uma maior estabilidade das concentrações de sólidos no final de cadeia, onde se prever uma possível perda de controle do parâmetro de controle de processo, sendo este obtidos com balanços citados no trabalho acima.

FINAL DE CADEIA	222,2	178,6	0,004	554,1	#REF!	#REF!	0,352	0,074	0,013	2933	58,8	0,0	0,00E+00	0,7	0,3	1,0	
	294,4	116,8	0,397	375,9	0,5	3,8					TOTAL	0,00	0,00E+00	243,6	100,0	100,0	
CICLONE PRIMARIO	294,4	116,8	0,397		den_Ent	1,62	m_lver	71,16		430	Conc_under	1799	Conc_D0	992,8		257,9	
										1654730,28						184,04	
																	2,379

Figura 3.13 – Controle produtivo em todos os tanques de produção da precipitação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será mostrado o resultado obtido pelo desenvolvimento do simulador pela solução do balanço de massa via taxa de precipitação específica (SPR), o qual é usado para a avaliação a concentração de sólidos em todo processo produtivo da precipitação durante a sua operação. Dados foram coletados através de análises de laboratório onde se tem análises em horários alternados, sendo amostrado no período das 4h e as 12h, sendo utilizado no final a média das duas análises no resultado.

4.1 - CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS FINAL DE CADEIA LINHA 4

4.1.1 –Impacto sobre o controle da concentração de sólidos na amostra de 4 h

Após obtenção de dados em experimentos, foi realizada a validação estatística das conclusões preliminares, onde pelo teste de variância foi comprovado que os intervalos apresentam desvios-padrão estatisticamente diferentes, como pode ser observado na Figura 4.1, através do valor de desvio do teste antes e depois das análises realizadas na refinaria, onde podemos verificar um menor desvio nos intervalos dos dados absolvido através do simulador, verificando claramente que o controle via simulador apresenta um melhor resultado nesse parâmetro.

Como mostra gráfico abaixo, a parti de 2012 houve uma grande evolução no parâmetro estudado com valores de laboratório e pelo simulador, diminuindo assim a perda de cristais elevando a produção da cadeia.

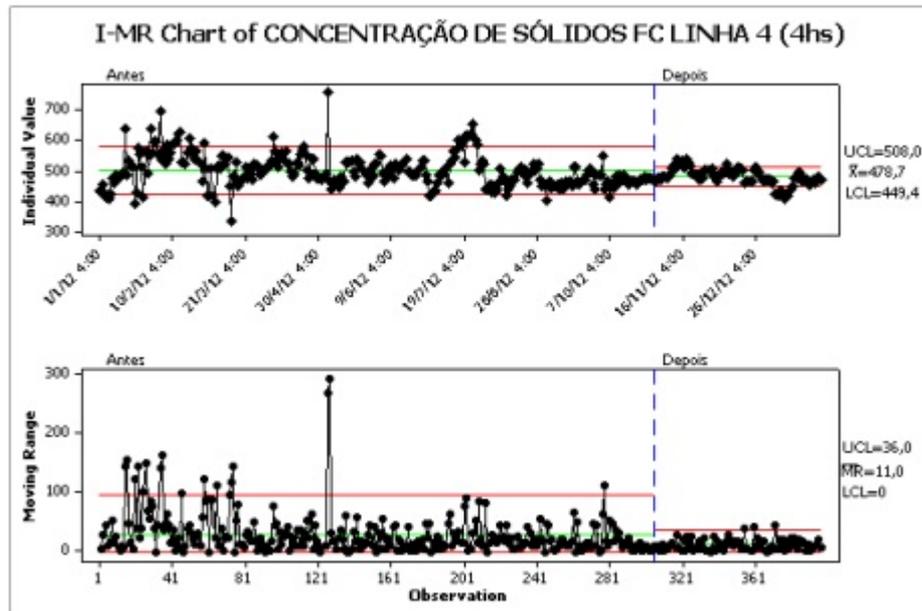


Figura 4.1 – Carta CEP –Evolução da concentração de sólidos final de cadeia (4 h).

Como os valores da concentração de sólidos final de cadeia apresentam estatisticamente diferença entre si, com isso foi verificado gráfico acima, uma grande evolução na estabilidade da concentração de sólidos no final de cadeia via simulador, vindo a ocorrer um melhor controle do processo produtivo da precipitação com o intervalo de saída sendo validado pela obtenção da resposta gráfica estatisticamente acima.

Com o objetivo de validar a eficácia do simulador, foi realizado a mesma análise nos valores de 12h do laboratório, conforme mostra os resultados abaixo.

4.1.2 - Impacto sobre o controle da concentração de sólidos na amostra de 12 h

Da mesma forma que o realizado no item anterior, efetuou-se o teste para a verificação da existência da correlação da variabilidade nos valores da concentração de sólidos final de cadeia na amostra das 12h. A Figura 4.2, mostra que, após a implementação da malha de controle (Simulador), a concentração de sólidos final de cadeia ficou sobre os limites controle foram exauridos, constatou-se também um controle mais robusto neste parâmetro explicitado pela possível diminuição do limite de controle.

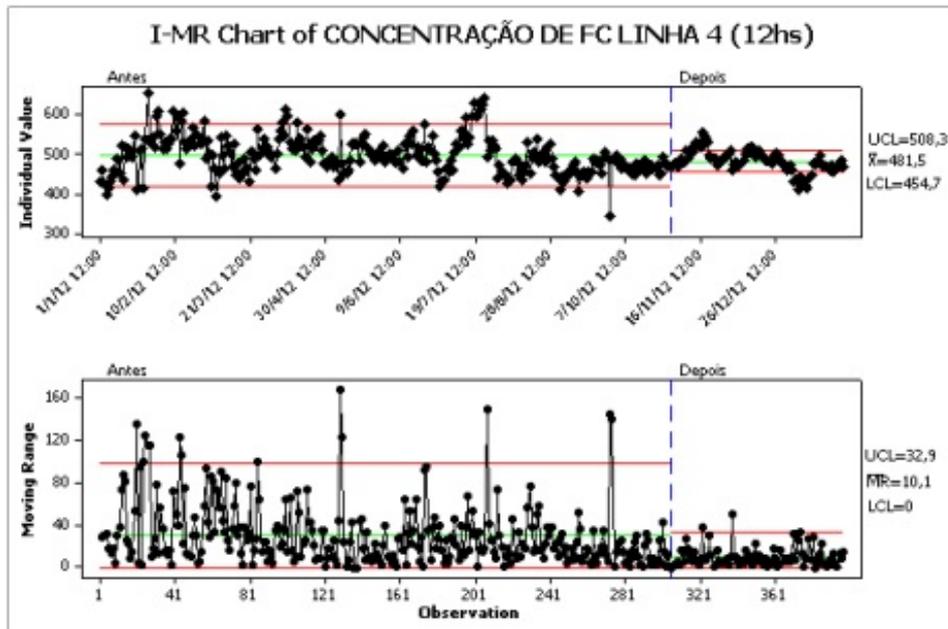


Figura 4.2 – Carta CEP –Evolução da concentração de sólidos final de cadeia (12 h).

Contudo, a variável mais significativa para o processo de produção da precipitação apresentou um menor valor de variação em todas as suas amostras, seja no horário de 4h como o de 12h, tendo um resultado dentro do esperado, uma vez que o uso do simulador desloca equilíbrio por toda cadeia dentro dos tanques precipitadores.

De acordo com os resultados do teste de hipótese, foi evidenciada na Figuras 4.2 uma redução em seu desvio-padrão por análises estatísticas, tendo uma sustentabilidade da eficácia do uso do simulador para controle da concentração final de cadeia produtiva.

Tomando como base os parâmetros da conjuntura atual, podemos verificar que com os resultados do teste entre os períodos antes e depois, comprova-se os ganhos após a implantação do novo controle de processo é estatisticamente diferente do período anterior, tendo resultados não menos importante na produção de hidrato no circuito.

O termo de geração utilizado no balanço foi baseado em resultados de laboratório. Estas amostras são coletadas e analisadas em horários diferentes, podendo contribuir para aumento do erro absoluto.

A obtenção dos dados para elaboração do balanço e os resultados de concentração de sólidos nos tanques, foram obtidos por meio do software *Process Book-PI*, utilizado para o monitoramento da planta. Os dados de laboratório (concentração de sólidos, concentração caustica do licor rico, concentração de Al_2O_3 do licor rico, concentração cáustica da polpa foram obtidos utilizando-se a opção *Compressed Data*

(Sart Time/ End Time) do PI. Os dados de vazão de licor rico, vazão de semente fina e massa específica da semente fina foram obtidos pela opção *Calculated Data* considerando a média entre uma hora antes e uma hora depois do horário da coleta das amostras. A obtenção dos dados se estendeu no período até 31/12/2014, totalizando 730 pontos, conforme ilustra a Figura 4.3.

Como verificado abaixo, foi observado que no período de 01/01/2012 há 30/10/2012 havia uma grande variação no controle, vindo há ocorrer perdas durante o processo de crescimento e formação de cristal, onde as variações estavam entre 420 g/L à 620 g/L. Entretanto com a implementação do simulador podemos verificar e concluir um ganho nessa variação, haja vista que o parâmetro de trabalho veio para o patamar de 450 g/L à 520 g/L, tendo um ganho de 30 g/L de variação, ocorrendo um lucro de 30 ton/d e consequentemente 10.800 ton/ano.

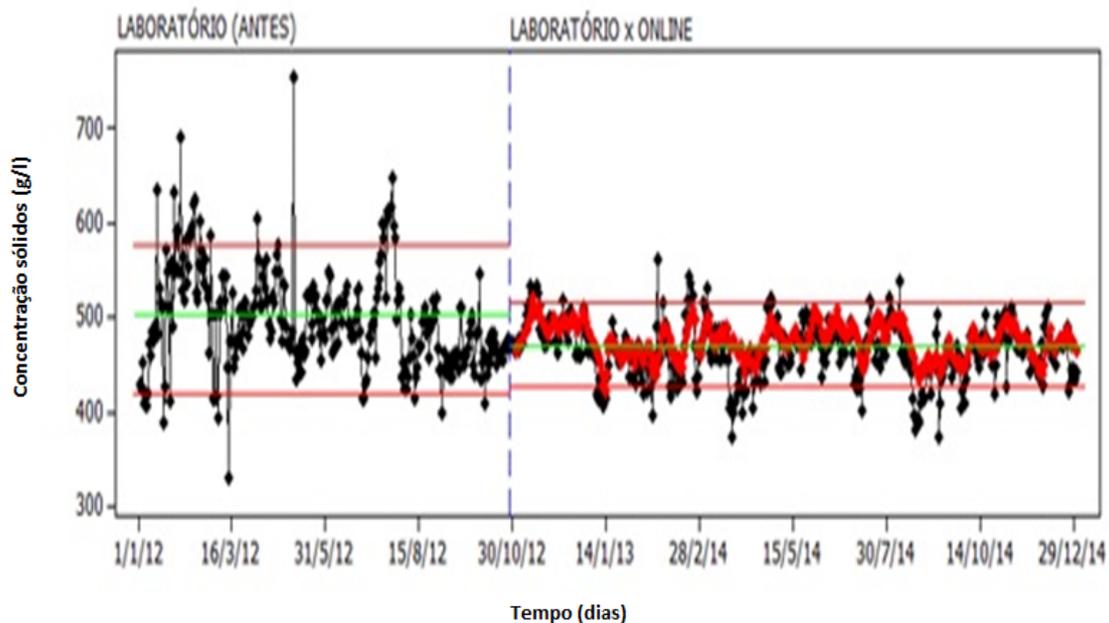


Figura 4.3 – Carta CEP –Evolução da concentração de sólidos final de cadeia Lab x Evolução da concentração de sólidos final de cadeia simulador.

Tomando como base da conjuntura atual, fica claro uma grande evolução no controle de processo na cadeia produtiva da precipitação, sendo estas análises de laboratório nas amostras de 4h ou de 12h, ficando ainda mais evidente gráfico acima, onde a permutação das análises elevando seu grau de evolução, sendo viável a implementação nas outras cadeias.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

A partir de estudos, pesquisas, consultas e discussões para elaboração desta dissertação, pode-se concluir que em uma avaliação dos resultados indica que é possível obter um melhor controle de massa no circuito da precipitação. O aparato experimental se mostrou adequado, versátil e produtivo para a obtenção de valores relativos à produção de hidrato pelos tanques precipitadores das linhas de produção. A metodologia utilizada para produção da cadeia foi satisfatória, pois após as análises realizadas, o simulador foi realmente útil, e foi observado que a variação dos limites de controle de processo apresentou um bom desempenho quando utilizado o balanço de massa em todos os tanques precipitadores.

Variáveis como concentração de alumina, cáustico, soda e etc., devem ser muito bem controladas para evitar perdas durante o processo de cristalização, além de manter a disponibilidade da vazão em plena capacidade. Essas variáveis têm o papel crucial no processo, pois elas mantêm a estabilidade da produção na refinaria da Hydro Alunorte.

A nova filosofia de controle da precipitação via simulador, baseada na estabilização da massa na cadeia, mostrou-se eficaz para estabilização do perfil dos parâmetros de controle de processo, pela redução do desvio padrão do fator estudado e com uma confiabilidade de 95%, os testes realizados mostraram que os comportamentos são equivalentes, sendo a variabilidade dos valores *ONLINE* (Simulador) é confirmado quando comparada aos valores do LAB.

Diante dos valores obtidos através do simulador, onde pelos valores as variações antes do simulador era de 390 g/L há 640 g/L, e com a implantação do simulador esses desvios caíram para 410 g/L há 520 g/L, sendo que entre concentração de sólidos online e valores obtidos por meio de testes em laboratório indicou um aumento da confiabilidade, logo conclui-se que este trabalho como ponto de partida para o desdobramento de uma estabilidade na concentração de sólidos em toda cadeia de produção da precipitação, ajudando, assim, no sucesso de todos no empreendimento para produção de alumina.

5.2 – SUGESTÕES

A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado sobre condições técnicas da produção de hidrato. Neste cenário, como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

- Realização da concentração de sólidos online da aglomeração;
- Realização da concentração de sólidos online da cementação;
- Realização da concentração de sólidos online do leito denso;
- Realização da concentração de sólidos online do final de cadeia;
- Realização da concentração de sólidos online do ciclone;
- Implementa o simulador em outra linha de produção;
- Criação do balanço populacional dos cristais nos tanques precipitadores;
- Automatizar o simulador em todo sistema;
- Dá continuidade no trabalho para um possível Doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, A. R. **Manual de operação precipitação de hidrato**. Barcarena, 2004. 13p. Apostila da Hydro Alunorte.

BARRAND, Pierre; GADEAU, Robert. **Producción del aluminio**. Bilbao: Ediciones Urmo, 1967.

BATISTA, C. da S. **Cristalização**. Belém, 2011. 6p. Apostila da Faculdade de Engenharia Química da UFPA.

BECKHAM, K.; CLARKE, P.; CORNELL, R. Inhibition of gibbsite crystallization: adsorption of the fluconate ion. **Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop, Perth**, Australia, 108-111, 2005.

BELL, G. M. Alumina losses in Bayer process, Part I. Behaviour of silicate minerals in digestion. **Progress Report**, 3-70-1, 1970.

BIN, Z.; KE-CHAO, Z.; QI-YUAN, C. Influences of seed size and number on agglomeration in synthetic bayer liquors. **Journal of Central South University of Technology**, v. 13, n. 5, pp. 511-514, 2006.

CHANDLER, D. J.; CARNEIRO, R. R. **Separação sólidos/líquidos no processo Bayer**. Ouro Preto, SP. ALCAN, 1993.

CHRISTIANSEN, L. *et al.* A novel method of producing a microcrystalline β -sitosterol suspension in oil. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, p. 261-269, 2001.

CONSTANTINO, V. R. L. *et al.* Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

DOGUA, J.; SIMON, B. Crystallization of sodium perborate from aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 44, p. 265-279, 1978.

FALOPE, G. O.; JONES, A. G.; ZAUNER, R. On Modelling Continuous Agglomerative Crystal Precipitation via Monte Carlo Simulation. **Chemical Engineering Science**, vol. 56, pp. 2567-2574, 2001.

FARHADI, F.; BABAHEIDARY, M.B. Mechanism and estimation of Al (OH)₃ crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 78, n. 3-4, p. 246-255, 2005.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU R. W. **Princípios Elementares dos processos Químicos**. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2005.

FIDA, Leonardo Passos; SCHOLZ, Leandro Aluisio; DISTLER, Guilherme Augusto Retali. **Cristalização**. 2010.

FISH, W. M.; FRENCH, E.F. Heat of decomposition of Bayer hydrate. **Progress Report**, n. 3-55-4, 1955.

FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. Análise microgranulométrica: Malvern e Sedigraph. In.: FRANÇA. Centro de Tecnologia Mineral. **Tratamento de Minério: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p. 101-122.

FREIJI, S. J; PARKINSON, G. M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 3-4, p. 246-255, 2005.

HASLEGO, C., 2012. Disponível em <<http://www.cristalização.com.br/>>. Acesso em: 05 dez. 2014.

HILDEBRANDO, Edemario Araújo. **Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural**. 1998.82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 1998.

ILIEVSKI, D. Development and application of a constant supersaturation, semi-batch crystalliser for investigating gibbsite agglomeration. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, p.846–862, 2001.

JONES, A. G.; MULLIN, J. W. Programmed cooling crystallization of potassium sulphate solutions. **Chemical Engineering science**, v. 29, n. 1, p. 105-118, 1974.

KUMAR, Mr. S.; CARNEIRO, J. R. **Curso Processo Bayer – Encrostamento e Remoção**. Ouro Preto: ALCAN, 1993. p. 35.

LI, H. The crystallization mechanism of Al (OH)₃ from sodium aluminate solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 279, n. 3-4, p. 508-520, 2005.

LI, J.;PRESTIDGE, C. A.; ADDAI-MENSAH,J.Secondary nucleation of gibbsite crystals from synthetic Bayer liquors: effect of alkali metal ions.**Journal of Crystal Growth**,v. 219, n. 4, p. 451-464, 2000.

LIVERSIDGE, G. G.; CUNDY, K. C. Particle size reduction for improvement of oral bioavailability of hydrophobic drugs: I. Absolute oral bioavailability of nanocrystallinedanazol in beagle dogs. **InternationalJournalPharmaceutics**, v. 125, p. 91-97, 1995.

MACFIE, R.; CARNEIRO, J. R. **Noções Gerais Sobre o Processo Bayer**. OuroPreto: ALCAN, 1993. p. 4-16.

MACKELLAR, A. J. Et al. The controlled crystallisation of a model powder: 2. Investigation into the mechanism of action of poloxamers in changing crystal properties. **InternationalJournalofPharmaceutics**, v. 112, p. 79-85, 1994

MAHAN, B.M.; MYRES, R.J. **Química um curso universitário**. São Paulo, 2000.

MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; GARBERO, M. Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation. **Alche Journal**, n. 9, v. 48, pp. 2039-2050, 2002.

MISRA, C. Solubility of aluminiumtrihydroxide in sodium hidroxide solution. **Chem. Ind**, n. 19, p. 619-623, 1970.

MORAES E. L. **Projeto de implantação firmup da precipitação de hidrato**. Barcarena, 2010. Apostila da Hydro Alunorte.

MULLIN, J. W.**Cristalization**. Londres: 2001. 4° ed. 1p.

MULLIN, J. W. **Cristalization**. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2000.

MULLIN, J. W., RAVEN, K. D. Nucleation in agitated solutions. **Nature**, v. 190, p. 251, 1961.

MYERSON, A. S.; GINDE R. Crystals, crystal growth and nucleation. In: **Handbook of Industrial Crystallization**. St Louis, MO: Butterworth-Heinemann, 1993, p.33–63

NYVLT, J.; HOSTOMSKY, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos: UFSCar, 2001. p. 69.

PEARSON, T. J. **The chemical background of the aluminium industry**. The Royal Institute of Chemistry. London, 1955.

RAULS, M. *et al.* The influence of impurities on crystallization kinetics: a case study on ammonium sulfate. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, p.116–128, 2000.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1990.

RODRIGUES, Jaime Clayton Pereira. **Estudo das condições de operação de tanques de estocagem de polpa de hidrato**. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química)- Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Para. Belém.

SANTOS, Pêrsio de Souza. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2. ed. ver. São Paulo: Edgard Blucher, 1988. v. 1

SCHÜTH, F. Nucleation and crystallization of solids from solutions. **Curr Opin Solid State Mater Sci.**, v. 5, p. 389–395. 2001

SEYSSIECQ, I. *et al.* Agglomeration of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals in Bayer liquors. Influence of the process parameters. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p.2177-2185, 1998.

TYLE, P. Effect of size, shape and hardness of particles in suspension on oral texture and palatability. **Acta Psychologica**, v. 84, p. 111–118, 1993.

URUBATAN, P. **Manual de operação precipitação C2**. Barcarena, 1995. Apostila da Alunorte.