



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
MESTRADO PROFISSIONAL

EXTRAÇÃO DE ALUMINA - UMA AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INFLUENTES

Álvaro Antônio de Moraes Alves

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.

Orientador: Clauderino da Silva Batista

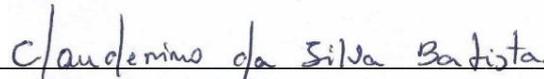
Belém
Dezembro de 2017

**EXTRAÇÃO DE ALUMINA -
UMA AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INFLUENTES**

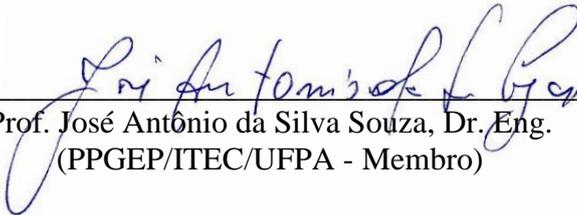
Álvaro Antônio de Moraes Alves

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA 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:



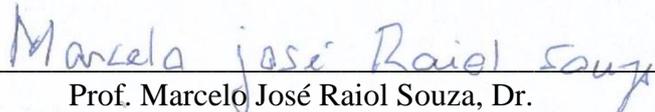
Prof. Clauderino da Silva Batista, D. Eng.
(PPGEP/ITEC/UFGA - Orientador)



Prof. José Antônio da Silva Souza, Dr. Eng.
(PPGEP/ITEC/UFGA - Membro)



Prof. Diego Cardoso Estumano, D. Sc.
(FBIOTEC/ICB/UFGA – Membro)



Prof. Marcelo José Raiol Souza, Dr.
(CCNT/UEPA – Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

DEZEMBRO DE 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Alves, Álvaro Antônio de Moraes, 1958-

Extração de alumina - uma avaliação dos parâmetros influentes /Álvaro Antônio de Moraes Alves.- 2017.

Orientador: Clauderino da Silva Batista

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Belém, 2017

1. Óxido de alumínio 2. Processos de fabricação- Avaliação 3. Óxido de alumínio- Padrões de produção 4. Processo Bayer 5. Engenharia de produção I. Título

CDD 22.ed.622.367

“Acima de tudo e de todas as coisas, agradeço ao bom e generoso Deus, que me deu muitas coisas das quais eu não me considero merecedor. Também por mais esta oportunidade que Ele me concedeu. Aos meus pais Manoel Gregório Alves (in memoriam) e Benedita Ferreira de Moraes Alves meus maiores exemplos de vida. A minha esposa Nilda Marlene Tavares Alves por todo apoio incondicional nessa jornada, demonstrando paciência quando de minhas ausências para o estudo. Aos meus filhos Diego Augusto Tavares Alves e Tamires Tavares Alves, filhos maravilhosos, que sempre me apoiaram e compreenderam minhas dificuldades dando-me sempre suporte emocional para nunca desanimar

AGRADECIMENTOS

Tenho uma enorme gratidão pela Alunorte, uma organização que investe na capacitação de seus funcionários.

Gostaria de ressaltar a valiosa colaboração e orientação do Prof. Clauderino Batista que não mediu esforços para que essa tese fosse concluída e apresentada.

Agradeço aos colegas da Alunorte, com os quais enfrentamos horas de aulas, onde muitas consumiam nossos períodos de descanso.

Um agradecimento especial ao amigo e estatístico Américo Borges pela inestimável colaboração no tratamento dos dados gerados por esse experimento, assim como, agradecer a coordenação do laboratório da Alunorte pelo auxílio na condução das análises químicas.

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

EXTRAÇÃO DE ALUMINA - UMA AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS INFLUENTES

Álvaro Antônio de Moraes Alves

Dezembro/2017

Orientador: Clauderino da Silva Batista

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Atingir a máxima produtividade química na extração de alumina (gibsite) tem sido um fator diferencial de competitividade em uma planta que utiliza o processo Bayer. O trabalho tem por objetivo reproduzir, em laboratório, como as variáveis de controle operacionais, utilizadas na refinaria da Alunorte, influenciam na solubilidade da gibsite, em meio cáustico. Esse estudo utiliza métodos estatísticos e modelagem experimental para obter os efeitos no rendimento dessa extração, em virtude de variações na temperatura da digestão, concentração cáustica do licor de ataque, tempo de residência (reação) nos digestores e teor de óxido de cálcio, tendo como resultado da produtividade da extração, a relação entre o teor de Alumina dissolvido no Licor Cáustico (relação A/C) e a concentração de Sílica no licor rico (produto da extração com alta concentração de alumina), pois considera que a Sílica reativa é um contaminante que precisa ser controlada e descartada juntamente com os demais óxidos presentes na bauxita. Por meio dos resultados laboratoriais e análises estatísticas conclui-se que tiveram impacto significativo, tanto na relação A/C quanto na sílica dissolvida, a Concentração Caustica, Temperatura e Tempo de residência (reação) na digestão. Os comportamentos dessas variáveis foram modelados em equações propostas para a relação A/C e teor de Sílica, com boa previsibilidade entre o valor real obtido em planta e o valor calculado pelas equações.

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

ALUMINA EXTRACTION - AN ASSESSMENT OF INFLUENT PARAMETERS

Álvaro Antônio de Moraes Alves

December/2017

Advisor: Cláudio da Silva Batista

Research Area: Process Engineering

The maximum chemical productivity in the extraction of alumina (gibbsite) has been a differential factor of competitiveness in a plant that uses the Bayer process. The objective of this paper is to reproduce, in the laboratory, how the operational control variables used in the Alunorte refinery, they influence the solubility of gibbsite in caustic liquor. This study uses statistical methods and experimental modeling, to obtain the effects on the yield of this extraction, due to variations in digestion temperature, caustic concentration of the attack liquor, residence time (reaction) in the digesters and calcium oxide content. This study uses as result of extraction productivity, the ratio between the content of Alumina dissolved in Caustic Liquor (A / C ratio) and the concentration of silica in the green liquor (high alumina extraction product). Because considers that the reactive silica is a contaminant, it needs to be controlled and discarded along with the other oxides present in the bauxite. By means of the laboratory results and statistical analysis it was concluded that they had a significant impact, both in the A / C ratio and in the dissolved silica, the Caustic Concentration, Temperature and residence time (reaction) in the digestion. The behavior of these variables were modeled in proposed equations for A / C ratio and silica content, with good predictability between the actual value obtained in the plant and the value calculated by these equations.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	2
1.2.1 - Objetivo geral.....	2
1.2.2 - Objetivos específicos.....	2
1.3 – CONTRIBUIÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	2
1.4 - SINTESE DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - CRISTALIZAÇÃO, NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS..	4
2.2 - PROCESSO BAYER.....	5
2.2.1 - Bauxita e leite de cal.....	7
2.2.2 - Digestão.....	10
2.2.2.1 - Solubilidade da bauxita.....	10
2.2.2.2 - Solubilidade da $Al(OH)_3$ no processo Bayer.....	11
2.2.2.3 - Dados operacionais da digestão.....	11
2.2.3 - Separação, lavagem e deposição de lama vermelha.....	12
2.2.4 - Clarificação do licor rico (filtração)	15
2.2.5 - Precipitação do aluminato de sódio.....	15
2.2.6 - Calcinação de hidrato.....	17
2.2.6.1 - Características da alumina.....	17
2.2.6.2 - Algumas propriedades físicas da alumina e suas influências.....	18
2.2.7 - A química da extração.....	19
2.3 - TESTE DE “BREAK POINT” – SOLUBILIDADE DA ALUMINA.....	20
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 - DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO.....	24
3.1.1 - Bloco digestor.....	24
3.1.2 - Estufa rotativa.....	25
3.1.3 - Titulador potenciométrico Metrohm.....	26
3.1.3.1 – Potenciometria.....	26
3.1.3.2 – Equipamento.....	26
3.1.3.3 - Método para determinar a relação alumina/caustico.....	27
3.1.4 - Espectrofotômetro UV.....	28

3.2 - PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS.....	30
3.2.1 - Objetivos e benefícios.....	30
3.2.2 - Técnicas de planejamento.....	31
3.2.2.1 - Quanto aos ensaios.....	31
3.2.2.2 - Quanto ao planejamento.....	32
3.2.3 - Etapas do planejamento.....	33
3.2.4 - Tipos de variáveis.....	34
3.3 - EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	34
3.3.1 - Condições dos experimentos.....	34
3.3.2 - Características das matérias primas.....	35
3.3.3 - Delineamento dos experimentos.....	35
3.3.4 - Método de execução dos experimentos.....	36
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 - RESULTADOS DA VARIÁVEL RESPOSTA RELAÇÃO e SÍLICA.....	37
4.2 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO E MODELAGEM	37
4.2.1 - Tratamento estatístico e modelagem para relação A/C.....	39
4.2.2 - Tratamento estatístico e modelagem para sílica.....	43
4.2.3 - Fatores de ajustes (otimização) das variáveis de controle.....	47
4.3 - VALIDAÇÃO DA MODELAGEM.....	48
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	50
5.1 - CONCLUSÕES.....	50
5.2 - RECOMENDAÇÕES.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama simplificado do processo Bayer.....	7
Figura 2.2	Amostra de bauxita.....	8
Figura 2.3	Esboço de um tanque de decantação.....	13
Figura 2.4	Esboço de um decantador contínuo.....	14
Figura 2.5	Fluxo dos ensaios para obtenção do “break Point”.....	20
Figura 2.6	Curva de “ break point” – bauxita da MRN.....	22
Figura 3.1	Bloco digestor e bombas Parr.....	24
Figura 3.2	Estufa rotativa.....	25
Figura 3.3	Equipamento metrohm.....	27
Figura 3.4	Espectrofotômetro.....	30
Figura 3.5	Fluxo da execução dos experimentos.....	36
Figura 4.1	Análise de Pareto para relação.....	40
Figura 4.2	Análise de resíduos para relação.....	41
Figura 4.3	Efeitos principais para relação.....	42
Figura 4.4	Análise de Pareto para sílica.....	44
Figura 4.5	Análise de resíduos para sílica.....	45
Figura 4.6	Efeitos principais para sílica.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Comparação entre bauxitas.....	9
Tabela 2.2	Características da bauxita extraída em porto Trombetas.....	9
Tabela 2.3	Características da cal calcinada.....	10
Tabela 2.4	Níveis típicos de impureza no hidrato precipitado.....	17
Tabela 2.5	Composição química da bauxita da MRN.....	21
Tabela 2.6	Dados obtidos para a bauxita da MRN.....	21
Tabela 3.1	Variáveis de controle e seus níveis.....	34
Tabela 3.2	Matriz de planejamento – experimentos.....	35
Tabela 4.1	Resultados da variável resposta relação.....	37
Tabela 4.2	Resultados da variável resposta sílica.....	37
Tabela 4.3	ANOVA - Experimento Fatorial: relação	39
Tabela 4.4	ANOVA - Experimento Fatorial: SiO ₂	43
Tabela 4.5	Validação da modelagem.....	48

NOMENCLATURA

ALCAN	ALUMINIUM LIMITED OF CANADA
ANOVA	ANÁLISE DE VARIÂNCIA
CaO	ÓXIDO DE CÁLCIO
DSP.	DESILICATION PRODUCTS – PRODUTOS DA DESSILICAÇÃO
HCl	ÁCIDO CLORIDRICO
MRN	MINERAÇÃO RIO DO NORTE
PPM	PARTES POR MILHÃO
RPM	ROTAÇÕES POR MINUTO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O alumínio pode ser considerado um elemento bastante popular, pois está presente em quase todas as esferas da atividade humana. As inúmeras aplicações em diversos setores da indústria (automóveis, aeronaves, trens, navios; construção civil: portas, janelas, fachadas; eletroeletrônico: equipamentos elétricos, componentes eletrônicos e de transmissão de energia; petroquímica, metalurgia e outros) e a frequente presença no nosso cotidiano (móveis, eletrodomésticos, brinquedos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, latas de refrigerantes, produtos de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos) ilustram bem a sua importância econômica no mundo contemporâneo. A própria reciclagem de embalagens de alumínio, setor no qual o Brasil se destaca, tem papel relevante do ponto de vista econômico, social e ambiental (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

1.1 – MOTIVAÇÃO

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre representando 8,1% da sua composição. É encontrado como íon Al_3^+ combinado com silicatos e outros óxidos, além de ser um produto que exige tecnologia avançada, alto consumo eletro intensivo e necessidade de grandes investimentos, inclusive grande volume de insumos consumidos em sua produção (ESCOBAR, 2004).

O minério para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio, é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminos silicatos. Apesar de ser frequentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de óxidos de alumínio hidratados contendo impurezas (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

O processo de produção de alumínio inicia-se na mineração com a lavra do minério. Em seguida têm-se duas etapas distintas. A primeira, conhecida como processo Bayer, consiste em produzir o óxido de alumínio anidro a partir da bauxita. A segunda denominada redução, consiste em reduzir o alumínio do óxido por eletrólise em célula eletrolítica (AUTHIER *et al.*, 2001).

O processo Bayer é um dos mais importantes métodos utilizados para produção de alumina metalúrgica, consistindo em três etapas principais: a digestão da bauxita, a precipitação da gibsita presente no licor rico (rico em concentração de alumina em relação à concentração de cáustico) e a calcinação da gibsita precipitada (ESCOBAR, 2004).

Na planta industrial da Hydro Alunorte (indústria localizada no Pará), o processo de extração é controlado por meio das variáveis temperatura, concentração de cáustico no licor de ataque, tempo de reação e adição de óxido de cálcio.

As dificuldades de controle para obter a melhor extração, proporcionam oportunidades de melhorias, dessa forma esse estudo busca identificar de que forma essas variáveis interferem nesse rendimento, obter equações representativas desses processos e definir suas faixas de trabalho para assegurar o controle desses parâmetros.

1.2 – OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

A proposta desse estudo é avaliar as influências dos parâmetros de processo envolvidos na extração de alumina do minério de bauxita visando obter o máximo rendimento nesse processo.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Obter modelos matemáticos que permitam entender as influências da concentração cáustica, temperatura, tempo de reação e adição de CaO, no processo de extração da gibsita e a conseqüente formação de aluminato de sódio;
- Determinar o efeito (direção) que cada variável produz na relação Alumina / Cáustico e na concentração de Sílica no Licor rico (alta concentração de aluminato de sódio).

1.3 – CONTRIBUIÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação descreve uma alternativa para solucionar a questão da pouca flexibilidade para testes na linha operacional, principalmente em plantas de operação contínua, por meio da utilização de técnicas que visam reproduzir, em laboratório, as

condições operacionais. Com o desenvolvimento dessas técnicas e a utilização de programas de estatística, para processar os dados obtidos nos experimentos, é possível obter, com boa precisão, equações que governam os fenômenos químicos ou físicos envolvidos nos processos operacionais de uma planta industrial.

1.4 - SINTESE 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 conceitos e aspectos gerais relacionados a cristalização, nucleação e crescimento de cristais. Apresenta também uma revisão da literatura e o estado da arte acerca do processo Bayer para produzir alumina, enfatizando as etapas de digestão da bauxita e os processos de separação sólido-líquido envolvidos na obtenção e clarificação do licor rico (solução contendo elevada concentração de hidrato de alumínio). As características e propriedades físicas da alumina calcinada, incluindo as reações química da extração, finalizando esse capítulo é descrito o teste de break point utilizado em laboratório para obter graficamente a solubilidade da Alumina em licor cáustico.

O Capítulo 3 apresenta a descrição dos equipamentos utilizados em laboratório para execução dos experimentos, assim como as técnicas utilizadas e a execução desses experimentos.

O Capítulo 4 demonstra os resultados obtidos para as variáveis resposta relação alumina/ cáustico e concentração de Sílica diluída no licor digerido, nesse capítulo é mostrado o tratamento estatístico dos resultados e a modelagem final para a relação A/C e concentração de sílica. O cálculo dos fatores de ajustes que otimizam os modelos preditos assim como a validação desses modelos em comparação com valores reais.

Finalmente o Capítulo 5 apresenta as conclusões referentes à presente dissertação, bem como recomendações sugeridas para a continuação em etapas futuras.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - CRISTALIZAÇÃO, NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Um cristal pode ser definido como um sólido composto por átomos dispostos numa configuração ordenada e repetitiva. As distâncias inter-atômicas num cristal de uma substância definida, são constantes e características desse material (PERRY e CHILTON, 1980).

A cristalização é importante como um processo industrial em virtude do número de substâncias que são, ou que podem ser, comercializadas na forma de cristais. O seu uso generalizado se deve à forma pura e atrativa de uma substância química sólida que pode ser obtida, a partir de soluções relativamente impuras, numa única etapa do processo. Em termos de exigências energéticas, a cristalização requer menos energia para a separação que a destilação ou outros métodos de purificação comumente usados (PERRY e CHILTON, 1980).

MULLIN (2001) esclarece que a Cristalização é um processo de separação onde, partindo de uma mistura líquida (solução ou sólido fundido-magma) se obtêm cristais de um dos componentes da mistura. Onde criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais.

A cristalização é uma operação unitária baseada, simultaneamente, nos mecanismos de transferência de massa e de quantidade de movimento (PERRY e CHILTON, 1980).

MERSMANN (2010) descreve que a primeira etapa do processo de cristalização é a nucleação. É necessário criar condições no seio da mistura para as moléculas se aproximarem e possam originar o cristal. 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.

A nucleação a que nos referimos até aqui é a 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. Estamos perante a Nucleação Secundária. Muitas vezes, para tornar o processo de cristalização mais rápido, podem-se introduzir sementes (núcleos) no cristalizador (MERSMANN, 2010).

Uma vez formado o núcleo o cristal começa a crescer, e entramos na etapa de crescimento do cristal. A velocidade de agitação ou circulação no cristalizador, o grau de supersaturação, a temperatura, etc. são parâmetros operacionais que condicionam a velocidade de crescimento dos cristais e as características do produto final. Por exemplo, um grau de supersaturação demasiado elevado e, conseqüentemente, uma situação muito instável do ponto de vista termodinâmico, pode dar origem a uma velocidade de nucleação muito elevada. Formam-se muitos núcleos simultaneamente e o produto final é formado por cristais muito pequenos (MCCABE e SMITH, 2000).

A cristalização é uma operação que exige 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 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. O controle da forma cristalina do composto a separar é um aspecto fundamental e extremamente difícil da cristalização industrial (HASLEGO, 2014).

2.2 - PROCESSO BAYER

Conforme KIMMERLE (2004), para se extrair a gibsitá da Bauxita utilizamos o Processo Bayer, desenvolvido pelo químico austríaco Karl Joseph Bayer em 1887 e patenteado em 1889 na Alemanha. O processo Bayer para produção de alumina a partir da bauxita, percorreu um longo caminho desde o final do século dezenove quando Karl

Joseph Bayer, descobriu que uma carga de semente de tri-hidrato de alumina previamente precipitada reduz o tempo necessário para precipitação e permite uma medida de controle sobre o tamanho de partícula do produto.

No processo Bayer, é explorada uma importante propriedade química comum nas formas hidratadas de alumina, gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), e os isômeros bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$). Esses compostos se dissolvem em solução de hidróxido de sódio (NaOH), sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita (KIMMERLE, 2004).

O processo Bayer, tem início com a cominuição da bauxita, em geral, abaixo de 208 microns e uma razão mássica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) maior que 10, é misturada a uma solução de hidróxido de sódio, com a qual reage sob pressão e temperatura, em reatores (digestores). Nestas condições, a bauxita dissolve-se formando uma solução de aluminato de sódio ($\text{Na}(\text{Al}(\text{OH})_4)$), enquanto as impurezas permanecem na fase sólida e são conhecidas como “lama vermelha”. Outras impurezas consistem na presença de certos minerais nos concentrados de bauxita, mesmo em concentrações pequenas, que ainda afetam a operação do processo Bayer e a qualidade da alumina (MACFIE e CARNEIRO, 1993).

Na planta da Hidro Alunorte, situada em Barcarena no Pará, utiliza-se antes da digestão, a adição de CaO para estabilizar essa reação, o qual reagindo com íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio, controla a concentração de fosfato no licor e evitando a precipitação de hidrato.

A produtividade química de uma planta que utiliza esse processo torna-se cada vez mais um fator diferencial de competitividade. Sendo assim, é importante otimizar o rendimento da extração de gibsita da bauxita (KIMMERLE, 2004).

A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo, nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel ou lama vermelha) e líquida (licor rico contendo aluminato de sódio). Normalmente as técnicas empregadas envolvem decantação seguido de filtração (MISRA, 1970).

Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o resfriamento do licor rico. Após este resfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão (KIMMERLE, 2004).

A alumina cristalizada é transportada para a calcinação e o licor pobre (pobre em alumina) é recirculado para a etapa de digestão. A calcinação é a etapa final do processo,

em que a alumina é lavada para remover o hidróxido de sódio. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000 °C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina, de aspecto arenoso e branco (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

Segundo ROSENBERG e HEALY (1996) uma das principais variáveis de processo na indústria da alumina é a análise da supersaturação da gibsita no licor, a qual é verificada em cada ponto do processo. A sua concentração dividida pela do cáustico utilizado na dissolução é conhecida como relação alumina / cáustico e essa medição é necessária para quantificar a alumina presente no licor Bayer e controlar o processo.

A Figura 2.1 mostra um esquema simplificado desse processo.

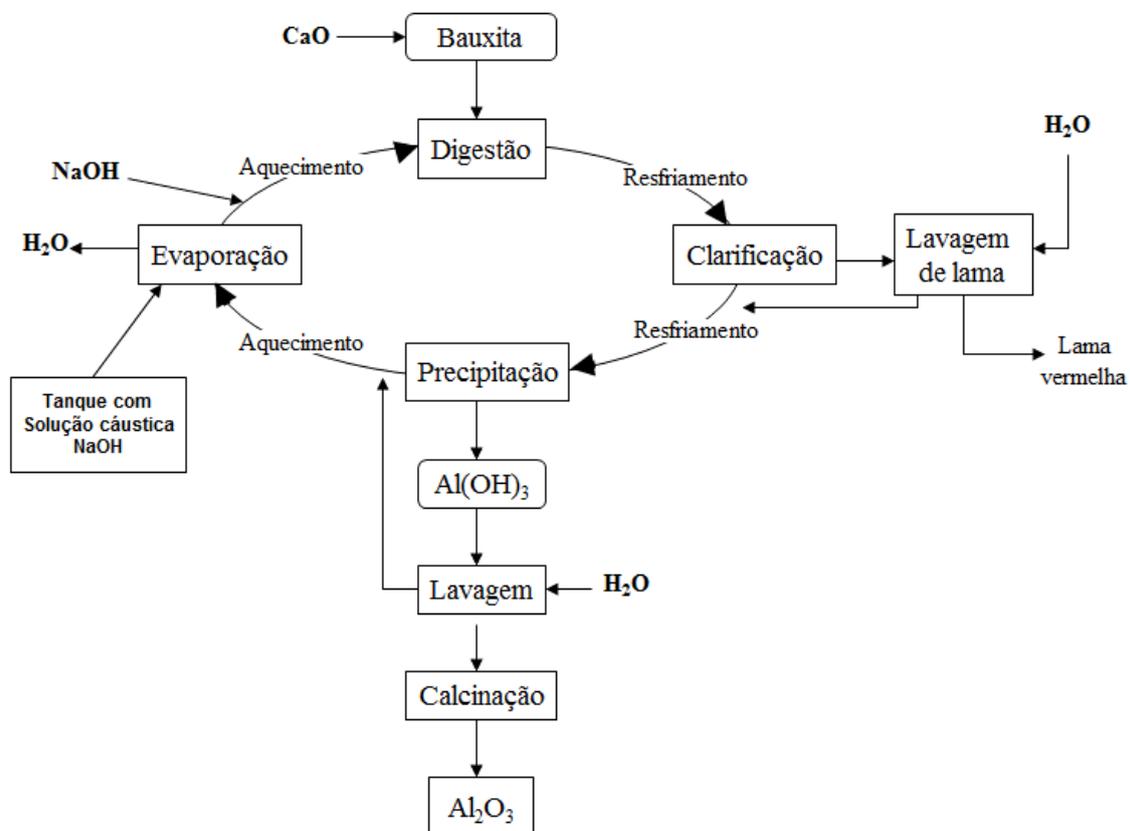


Figura 2.1 - Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de alumina a partir da bauxita.

Fonte: CONSTANTINO *et al.* (2002).

2.2.1 – Bauxita e leite de cal

A bauxita (Figura 2.2) é a fonte natural do alumínio, o terceiro elemento em abundância na crosta terrestre, depois do oxigênio e do silício. Mesmo assim, não há notícias acerca da ocorrência de alumínio metálico na natureza. Sua maior ocorrência é

na forma combinada com outros elementos, principalmente, o oxigênio, formando a alumina (SAMPAIO *et al.*, 2008).

KOTSCHOUBEY (1988) cita que a Bauxita se encontra próxima à superfície da Terra, em uma profundidade média de 5 metros, o que possibilita a sua extração a céu aberto, com a utilização de equipamentos de mineração de pequeno porte. Em alguns casos a Bauxita ocorre perto da superfície com profundidade que varia de um metro a nove metros. Depósitos extensos deste minério foram formados há milhares de anos atrás e devido ao conteúdo de alumina assim como outros elementos solúveis, a extração da bauxita tornou-se viável economicamente.

A Bauxita contém cerca de 40 a 60 % em massa de Al_2O_3 combinada com uma pequena quantidade de óxidos que são as impurezas. É uma rocha de cor geralmente vermelha (a proporção dos óxidos de ferro determina a coloração da rocha) composta por hidróxidos de alumínio, representados pelos minerais gibsita ($Al(OH)_3$) e os isômeros bohemita ($AlO(OH)$) e diásporo ($AlO(OH)$).

A Tabela 2.1 mostra as características desse mineral sendo que, a diferença principal entre bohemita e diásporo, em relação à gibsita, está na estrutura cristalina. A gibsita existe na forma cristalina e os outros, na forma de mono-hidratado.

Além dos hidróxidos de alumínio, outros minerais (impurezas) encontram-se, também, presentes na constituição das bauxitas, tais como: caulinita, quartzo (sílica), hematita (óxido de ferro), goethita (hidróxido de ferro), rutilo e anatásio. Em termos de qualidade (massa específica), as bauxitas brasileiras são do tipo tri-hidratado, o que permite a produção de alumina a preços mais competitivos (SAMPAIO *et al.*, 2008).



Figura 2.2 - Amostra de bauxita.
Fonte: SAMPAIO *et al.* (2008).

Tabela 2.1 - Comparação entre bauxitas.

CARACTERÍSTICAS DAS BAUXITAS			
CARACTERÍSTICA	GIBSITA	BOHEMITA	DIÁSPORO
Fórmula Química	$Al(OH)_3 - \gamma$	$AlO(OH) - \gamma$	$AlO(OH) - \alpha$
$Al_2O_3.H_2O$	1 : 3	1 : 1	1 : 1
(%) máxima de alumínio	65,4	85,0	85,0
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Ortorrômico
Dureza Moh	2,5 - 3,5	3,5 - 4,0	6,5 - 7,0
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450
Produto de desidratação	$Al_2O_3 - x$	$Al_2O_3 - \gamma$	$Al_2O_3 - \alpha$
Solubilidade (g Al_2O_3/L)	128	54	Insolúvel

Fonte: SAMPAIO *et al.* (2008).

No Norte do Brasil, uma das minas onde a bauxita é extraída é em porto Trombetas (MRN). Essa bauxita tem as seguintes características, observadas na Tabela 2.2

Tabela 2.2 - Característica da bauxita extraída em porto Trombetas.

Massa específica de granel	1.200 a 1.700 kg/m ³
Ângulo de repouso	33,5°
Teor de umidade	12 a 14 %
Tamanho máximo de partícula	75 mm
Distribuição granulométrica	100% < 75 mm

Fonte: SAMPAIO *et al.* (2008).

KIMMERLE (2004), ressalta que a adição de CaO, antes da digestão, tem como principal objetivo promover o aumento, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio, durante o processo de decantação, ou seja, a presença do íon cálcio na solução contribui para estabilizar o licor e evitar a precipitação de hidrato. Isso é utilizado para controlar a concentração de fosfato no licor. As principais reações de CaO com fosfato resultam na formação de fosfato de cálcio, o qual reage com o excesso de CaO, com carbonato de sódio e outros sais, formando o carbonato apatita insolúvel.

A cal viva reage com água industrial para produzir uma polpa de hidróxido de Cálcio, $Ca(OH)_2$, chamada de cal extinta. A Eq. (2.1) mostra que o $Ca(OH)_2$ será dosado nos digestores, com a polpa de bauxita, para aumentar a estabilidade do licor rico e reagir com fósforo na bauxita.



A reatividade da cal é relativamente baixa e requer pelo menos seis minutos de tempo de permanência em um moinho de bola. O produto do moinho de bola que é a cal extinta é um material fino, com 90% menor que 325 mesh. A Tabela 2.3 mostra algumas características da Cal Calcinação.

Tabela 2.3 - Características da cal calcinada, em pelotas.

Massa específica de granel	0,85 a 0,96 t/m ³
Massa específica	3,3
Ângulo de repouso	45°
Umidade	0%
Perda por ignição	2%
Teor de cal (CaO)	90%
Tamanho máximo de pelota	2"
Abrasividade	Moderada
Corrosividade	Irrelevante

Fonte: KIMMERLE (2004).

2.2.2 – Digestão

O objetivo do processo de Digestão é solubilizar a alumina total extraível, contida na bauxita, através da reação com NaOH (licor pobre) e proporcionar um tempo adequado de retenção para a efetiva dessilicação do licor (KIMMERLE, 2004).

Os digestores são cilindros verticais que foram projetados para otimizar o tempo de contato entre a bauxita moída e a solução cáustica (licor pobre), proporcionando a extração da alumina e a dessilicação desejada. A eficiência térmica é alcançada por trocadores de calor através da redução de pressão em várias fases. Normalmente um conjunto de reatores (3 ou mais) reduz a temperatura de 145°C para 105°C. Para reduzir a esse mesmo patamar, a partir de uma temperatura de 240°C são necessários um conjunto de 10 reatores (MISRA, 1970).

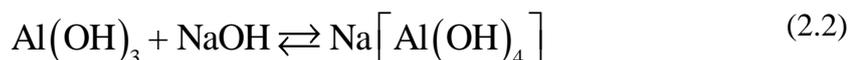
2.2.2.1 – Solubilidade da bauxita

De acordo com PERRY e CHILTON (1980), a medida de solubilidade é a relação da quantidade de soluto e solvente existente na reação estudada. Se a reação em análise tiver pouca quantidade de soluto em relação ao solvente teremos uma solução insaturada.

Por outro lado, grandes quantidades de soluto em relação ao solvente identificam uma solução supersaturada. Logo, o grau de saturação é identificado pela concentração das substâncias da solução e do meio que se dá à reação. Para PANIAS *et al.* (2000), além dos componentes envolvidos, necessita-se validar os efeitos que alguns parâmetros exercem sobre a solubilidade, como por exemplo: a temperatura, o tempo de reação e a concentração cáustica. Lembrando que a solubilidade sofre outras influências como efeito do íon comum e pH da solução.

A solubilidade da bauxita, no caso do processo Bayer, ocorre pelo ataque de solução de soda cáustica (NaOH) sob condições controladas de temperatura e pressão, então teremos uma concentração do íon aluminato como produto, conforme as Equações (2.2) e (2.3) (SAMPAIO *et al.*, 2008):

Para a gibsitita:

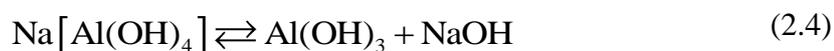


Para a bohemita:



2.2.2.2 – Solubilidade da Al(OH)_3 no processo Bayer

Após a dissolução da bauxita, ocorre a solubilidade do tri-hidrato de alumínio (Al(OH)_3), conforme a Eq. (2.4), sendo que no estado solúvel o mesmo segue todas as etapas até a calcinação como veremos nos próximos tópicos desse estudo.



2.2.2.3 – Dados operacionais da digestão

Em plantas com processo de digestão à baixa temperatura (aproximadamente 145°C), a alta relação de alumina / cáustico ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) aumenta a possibilidade de extração incompleta. Normalmente essas plantas operam com relação na faixa 0,700 a 0,750 (QUEENSLAND ALUMINA LIMITED, 2015).

Uma maior concentração cáustica, no processo de digestão, permite concentração mais alta de gibsitita. Como exemplo, para temperaturas altas de digestão da bauxita

boehmitica, normalmente se utiliza concentrações cáusticas de 300 g/l (QUEENSLAND ALUMINA LIMITED, 2015).

Nesta fase são gastos cerca de 2 kg de bauxita, 2 kg de combustível e 2 kWh de eletricidade por kg de Al_2O_3 obtido.

ESCOBAR (2004), ressalta que nessa fase, especial atenção é dada ao processo de dessilicação, onde ocorre a dissolução rápida de minerais de argilas da bauxita (sílicas) no licor cáustico aquecido e, sua subsequente precipitação como sodalita Bayer, comumente chamada de Produto de Dessilicação ou DSP. Na reação química representada pela Eq. (2.5), a sílica reativa existente na forma de Caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e outros silicatos de alumínio, é dissolvida em soda cáustica, formando aluminato de sódio e silicatos de sódio solúveis. A solução resultante, rica em silicatos, é instável; ocorrendo a precipitação da sílica na forma de complexos de silicatos de sódio e alumínio, os quais são denominados de DSP.



Em seu trabalho FALCÃO (2005), descreve que a concentração de sílica reativa na bauxita e a temperatura de reação determinam a quantidade de produtos de dessilicação formada. Estes parâmetros devem ser rigidamente controlados para que o teor final de sílica na alumina e, conseqüentemente, a pureza do produto sejam bem especificados. A formação de DSP resulta na perda de alumina e de hidróxido de sódio. O NaOH é perdido como carbonato de sódio que é o composto principal da sodalita.

A descarga do digestor, contendo alumina dissolvida e resíduos insolúveis, a uma temperatura de 105°C após resfriamento em tanques de expansão, atinge uma pressão próxima à atmosférica, o que possibilitará o processo de separação sólido-líquido.

2.2.3 – Separação, lavagem e deposição de lama vermelha

A produção de alumina via processo Bayer resulta na geração de uma grande quantidade de resíduo de bauxita (óxidos) conhecido como "lama vermelha", que é o resíduo gerado após a solubilização da alumina contida na bauxita. Uma das etapas chaves do processo de produção da alumina é a etapa de clarificação. Na etapa de clarificação ocorre a separação sólido-líquido, onde o resíduo de bauxita é separado do licor rico que contém alumina solubilizada a qual deve ser direcionada às etapas posteriores.

Normalmente, as refinarias de alumina utilizam duas técnicas de separação sólido-líquido combinadas, que são: decantação seguido de filtração (MÜLLER, 2013).

Na maioria das plantas de alumina, esse processo é iniciado pela separação da areia com granulometria maior que 100 mesh (0,149 mm) em tanques separadores ou ciclones. Essa areia separada é lavada para recuperação de NaOH.

A decantação do resíduo misturado com o licor rico em aluminato dissolvido, proveniente da etapa de separação de areia é realizada em tanques denominados decantadores/lavadores, estes tem por objetivo decantar e posteriormente lavar o resíduo de bauxita, através de um circuito de lavagem em contracorrente, nessa etapa é recuperada o máximo de hidróxido de sódio, conseqüentemente, fornecendo um “overflow” (sobrenadante) para a etapa de filtração contendo uma concentração baixa de resíduos.

O processo de decantação, espessamento e lavagem é conduzido em tanques de grande diâmetro e pequena altura ou vice-versa. Os decantadores contínuos (Figuras 2.3 e 2.4) são tanques rasos (10 a 20 metros de altura), de grande diâmetro (40 a 50 m), onde operam raspas que giram lentamente e removem a lama. O produto da digestão é injetado pela parte central do equipamento. Em torno da borda do tanque existem vertedores para a retirada do líquido límpido (licor rico). As raspas servem para conduzir a lama para o centro, por onde é descarregada. O movimento das raspas promove uma agitação na camada de lama, favorecendo a floculação e a remoção do licor retido na lama. As raspas giram à razão de uma rotação a cada 5 a 30 minutos.

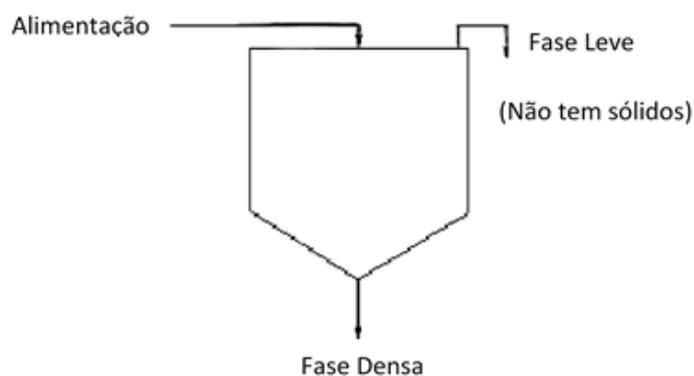


Figura 2.3 - Esboço de um tanque de Decantação.

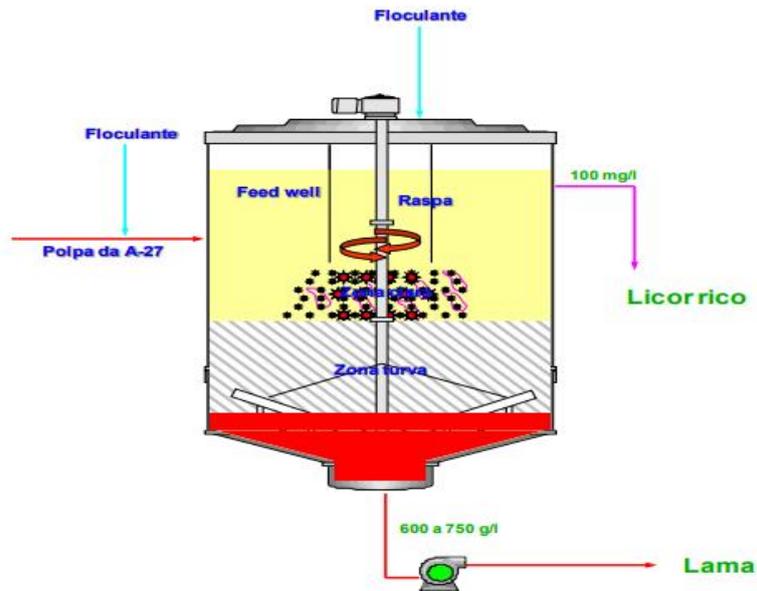


Figura 2.4 - Esboço de um decantador contínuo.
 Fonte: HYDRO ALUNORTE (2008).

Nesse processo são adicionados floculantes e coagulantes (polímeros solúveis em água), com o objetivo de aglomerar as partículas de lama. A floculação consiste em aglomerar as partículas à custa de forças de Van der Waals (força de atração entre as moléculas), dando origem a flocos de maior tamanho que o das partículas isoladas (ESCOBAR, 2004).

Dois fatores estão relacionados com o grau de floculação de uma suspensão:

- A probabilidade de haver o choque entre as várias partículas que vão formar o floco, que depende da energia disponível das partículas em suspensão. Portanto, uma agitação branda favorece os choques, aumentando o grau de floculação. Entretanto, a agitação não pode ser intensa devido a possível desagregação dos aglomerados formados;
- A probabilidade de que, depois da colisão, elas permaneçam aglomeradas.

Os floculantes sintéticos utilizados no processo Bayer são de natureza altamente aniônica e tem como matéria prima básica o ácido acrílico. Uma grande variedade de floculantes é fabricada atualmente pela copolimerização com monômeros que induzem a formação de polímeros, cuja carga iônica pode variar de 100% aniônica a 100% não iônica, dependendo do tipo de monômero utilizado. Um floculante provoca uma aglomeração de partículas para formar cacho ou floco. Esses flocos serão decantados, levando licor limpo à superfície, adequado para filtração (ESCOBAR, 2004).

Por meio de mecanismos de raspas internas o decantado é direcionado para o fundo e bombeado ao estágio de lavagem de lama. Com isso, há o transbordamento de um licor com pequena quantidade de partículas em suspensão. Dependendo do processo, a lama lavada será estocada em depósitos de rejeitos sólidos ou em lago de lama. O licor de transbordo seguirá para o processo de filtração (clarificação) e precipitação, enquanto que a lama será lavada, conforme descrito anteriormente, utilizando-se para isso condensado de processo em fluxo contra corrente (MÜLLER, 2013).

2.2.4 – Clarificação do licor rico (filtração)

KIMMERLE (2004) destaca que o objetivo da filtração é remover sólidos residuais do licor rico oriundo da decantação e lavagem da lama, dessa forma, prover um licor filtrado, contendo não mais que 5 mg/l de sólidos em suspensão, para a área de precipitação. Nesse processo de filtração, entre outros, são usados os filtros de pressão compostos por telas metálicas recobertas por um meio filtrante apropriado para essas condições. O meio filtrante consiste de um tecido de fibra sintética resistente ao meio cáustico, com boas propriedades de reter a lama. Para auxiliar o processo de filtração é adicionado leite de cal juntamente com o licor rico, formando o “tricalcio aluminato de sódio”, por meio do qual é formada uma camada com alta e suficiente permeabilidade para proporcionar uma taxa de filtração aceitável. O tecido filtrante é pré-cortado e costurado formando um “saco”, aberto numa extremidade pelo qual é revestido na tela e fechado posteriormente com costura.

2.2.5 – Precipitação do aluminato de sódio

Segundo KIMMERLE (2004), a precipitação constitui uma das etapas mais importantes do processo Bayer, porque a qualidade obtida pelo hidrato resultará, posteriormente, nas qualidades finais da alumina. De modo geral, espera-se que o produto resultante da precipitação consiga gerar uma alumina que atenda às expectativas dos consumidores.

Nessa etapa, o licor rico, livre dos sólidos não solúveis, deve ser reconvertido ao hidróxido de alumínio (hidrato). Para tanto, deseja-se que ocorra uma reação inversa à digestão. A reação química, representada pela Eq. (2.6), da etapa de precipitação do processo Bayer é:



Obs.: A reação libera calor (exotérmica).

Conforme ZHANG BIN *et al.* (2006), a precipitação inicia com a redução da temperatura do licor rico para aproximadamente 60°C, por meio da passagem por trocadores de placas. Em seguida, são adicionadas sementes de hidrato que atuam como agentes nucleantes, facilitando a nucleação e o crescimento dos cristais de hidróxido, que anteriormente estavam em solução.

A precipitação é conduzida com dois fundamentos principais: a recuperação da máxima quantidade de hidrato do licor e a obtenção de um produto cristalino com tamanho apropriado de partícula.

Por outro lado, alta temperatura e concentração cáustica, favorecem a dissolução enquanto o resfriamento do licor rico fornece a supersaturação essencial para a precipitação ocorrer.

A supersaturação, ou força motriz, é definida como a diferença entre a alumina em solução, a uma dada temperatura e a alumina em equilíbrio. O rendimento da precipitação e o tamanho dos cristais dependem do controle de temperatura, concentração e supersaturação, nos precipitadores, assim como a fragilidade (quebra) das partículas.

Outros fatores afetam o rendimento da precipitação tais como, área de superfície de semente, tempo de residência, relação alumina/cáustico e impurezas do licor.

KIMMERLE (2004) sugere atenção especial a ser dada aos contaminantes do produto, uma vez que o hidrato pode ser contaminado durante o processo de precipitação, dessa forma é essa etapa a principal fonte de impurezas da alumina produzida. A quantidade de impurezas no licor depende da composição da bauxita original. A composição química típica do hidrato (hidróxido de alumínio) é mostrada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Níveis típicos de impureza no hidrato precipitado.

Níveis Típicos de Impureza no Hidrato precipitado	
Impureza	Percentual
Na ₂ O	0.50 – 0.60%
SiO ₂	0.01 – 0.03%
Fe ₂ O ₃	0.01 – 0.03%
CaO	0.01 – 0.06%
ZnO	0.005 – 0.015%
TiO ₂	0.001 – 0.010%
MnO	0.001 – 0.002%
V ₂ O ₅	0.005 – 0.015%

Fonte: HYDRO ALUNORTE – PARÁ (2010).

2.2.6 – Calcinação de hidrato

Neste estágio a alumina tri-hidratada (hidrato) é desidratada e convertida em cristais de várias formas, os quais foram lavados e separados do licor pobre durante a precipitação e, após serem calcinados produzem essencialmente alumina anidra isenta de água. Nesse processo são comumente utilizados calcinadores de leito fluidizado. A uma temperatura de aproximadamente 970°C há formação de cristais de alumina gama e também formação de alumina alfa (KIMMERLE, 2004).

2.2.6.1 – Características da alumina

Por meio da calcinação do hidróxido de alumínio, obtém-se diversificada linha de aluminas calcinadas que são empregadas em diversas indústrias. A Alumina apresenta fórmula química Al₂O₃ e grande inércia química, sendo considerada um óxido refratário pela sua capacidade de resistir a elevadas temperaturas sem sofrer alterações significativas na sua natureza química.

O tipo da alumina é de grande importância, tanto na operação das cubas eletrolíticas (processo Hall – Héroult) como na pureza do metal. KIMMERLE (2004), descreve 2 tipos de alumina.

- Alumina Sandy: calcinada a médias temperaturas, composta de cristais grossos e alta área superficial (BET). Tem baixo teor de alumina alfa e baixo percentual de finos;

- Alumina Flourey: é calcinada a altas temperaturas com alto teor de alumina alfa. Com baixa área superficial e alto teor da fração fina.

2.2.6.2 – Algumas propriedades físicas da alumina e suas influências

GRJOTHEIM e KVANDE (1993), apresentam, como importante, as seguintes características da Alumina:

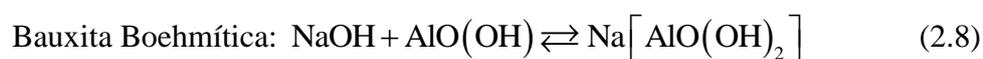
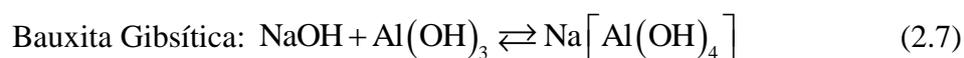
- Soda (Na_2O): reage com o fluoreto (AlF_3) nas cubas eletrolíticas, aumentando o consumo desse;
- Óxido de Cálcio (CaO): reage formando o CaF_2 ;
- Sílica (SiO_2), Óxidos de Ferro (Fe_2O_3), Titânio (TiO_2), Fósforo (P_2O_5), Vanádio (V_2O_5): tem um efeito negativo na eficiência de corrente das cubas eletrolíticas.
- Alumina Alfa: sua principal influência é a formação de crostas e a diminuição na condutividade térmica. Valores entre 8 e 15% em massa são recomendados;
- Índice de Atrito: esse índice mede a tendência à quebra da alumina durante o manuseio e transporte, mede a eficiência da aglomeração das partículas, esse valor mostra indiretamente o percentual de quebra das partículas (< 45 microns). Quanto maior o IA maior será a geração de partículas finas;
- Área Superficial (BET): A área superficial (BET) é influenciada pela temperatura da calcinação e varia desde valores menores que $5 \text{ m}^2/\text{g}$ nas aluminas tipo “floury” até valores entre 80 e $100 \text{ m}^2/\text{g}$, nas aluminas tipo “sandy”, ressaltando-se que valores superiores a $78 \text{ m}^2/\text{g}$ torna a alumina não recomendada ao processo de redução;
- Densidade: Existem dois diferentes tipos de densidade para a alumina, a real e a “Bulk Density”. A densidade Real medida através do método do picnômetro com valores na faixa de 3,45 a $3,60 \text{ Kg}/\text{dm}^3$. A Bulk Density é normalmente determinada em cilindros cujo valores típicos são da ordem de 0,90 a $1,15 \text{ Kg}/\text{dm}^3$. Essa é uma importante propriedade da alumina, pois, orienta a alimentação das cubas eletrolíticas. Variações na densidade, podem causar inconsistência na massa adicionada às cubas eletrolíticas implicando em problemas operacionais;
- LOI – Loss on Ignition: é a perda em massa na alumina (umidade) durante o aquecimento em temperaturas especificadas e numa atmosfera inerte. A perda é

medida em duas faixas de temperatura 110°C a 300°C e 300°C a 1100°C. Normalmente a segunda faixa é a mais importante para as cubas eletrolíticas. Os valores típicos são da ordem de 0,5% a 0,9%;

- Distribuição Granulométrica das partículas: A faixa normal de tamanho das partículas de alumina é 20 a 150 microns. As frações grossas são as partículas retidas numa malha de 100 microns, é recomendado valores menores que 15%, pois, aluminas com alto percentual de partículas grossas apresentam dificuldades em se dissolver no banho eletrolítico. A fração fina é definida como o percentual de partículas menores que 45 micras, com especificação típica menor que 20 %. Aluminas com teores maiores de finos formam lama nas cubas eletrolíticas, além da emissão de pó durante o transporte e manuseio.

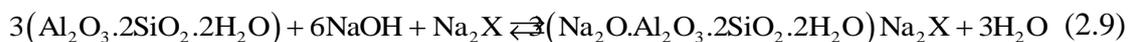
2.2.7 – A química da extração

As reações simplificadas de extração da alumina, contida na bauxita, para a formação do aluminato de sódio, são mostradas a seguir:



Com relação ao produto de dessilicação – DSP (Sodalita Bayer), parte desse resíduo adere em superfícies metálicas à temperaturas superiores a 120°C, formando uma crosta dura e densa. A solubilidade da Sodalita Bayer decresce à alta temperatura, de forma que a precipitação ocorre principalmente nos trocadores de calor e nos digestores.

Reação da sílica com o NaOH



Outra reação adversa é entre a soda cáustica e o material orgânico da bauxita. Os produtos da reação são Carbonatos de sódio e Oxalato de sódio e outros sais complexos de sódio orgânico que permanecem dissolvidos no licor (KIMMERLE, 2004).

2.3 - TESTE DE BREAK POINT – Solubilidade da alumina

Segundo ALVES (2003), a etapa de digestão do processo Bayer, requer um controle preciso das concentrações de soda caustica e de gibsita. Esse controle mantém a solução de aluminato de sódio supersaturada na concentração máxima para suportar as condições do processo de clarificação, sem causar a precipitação do óxido de alumínio tri hidratado nessa etapa do processo, o que provocaria grandes prejuízos por perda do produto e formação de incrustação nos equipamentos, implicando na parada do processo produtivo para a realização da limpeza. O controle da concentração abaixo do limite máximo restringe a capacidade de produção e aumenta o custo do produto por unidade produzida.

A medida de solubilidade da alumina demonstra a eficiência da extração, desse componente, após digestão da bauxita com licor cáustico , essa medida é obtida em laboratório e representada graficamente através de uma curva que mostra o ponto em que a alumina não é mais solubilizada e extraída desse minério , caracterizando-se nesse ponto a relação máxima Alumina / Cáustico para uma determinada bauxita. Esse ponto é denominado como “ Break Point “. A obtenção desse ponto de inflexão requer que sejam executados testes em Laboratório simulando as condições operacionais, desde a moagem da bauxita passando pelo processo de digestão da mesma, para a extração da alumina, até a obtenção do licor rico (ALVES, 2003).

A Figura 2.5 mostra as etapas do teste em laboratório.

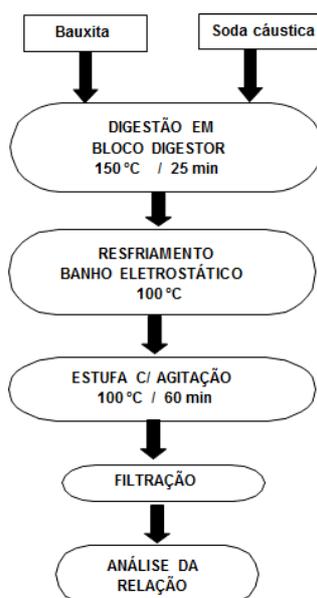


Figura 2.5 - Fluxo dos ensaios para obtenção do “Break Point”.

A Tabela 2.5, mostra as características da bauxita processada pela Mineração Rio do Norte (MRN), onde tem-se o valor superior a 47% de alumina aproveitável e 3,25% de sílica reativa. Em seu trabalho ALVES (2003) ressalta que essas são duas das principais características da bauxita, pois estão diretamente relacionadas com a produtividade da planta e qualidade final da Alumina, assim como com o consumo de soda cáustica.

A Tabela 2.6, apresenta os resultados dos testes laboratoriais para a relação A/C (Alumina /Cáustico) mediante a variação na quantidade de bauxita a ser digerida, esses testes foram feitos em triplicata, visando diminuir o erro interno dos testes. O licor de ataque utilizado apresentava teor de alumina na ordem de 118,0 g /l, concentração cáustica de 295,0 g / l e relação de aproximadamente 0,400.

Utilizando-se o a técnica de regressão, obteve-se a curva mostrada na Figura 2.6, evidenciando pelo coeficiente de regressão ($R^2 = 0,978$) que a equação predita representa, com boa aproximação, os resultados médios obtidos. Dessa forma o ponto de inflexão (A/C máximo) ficou na faixa de 0,780.

Tabela 2.5 - Composição química da bauxita da MRN.

Composição química da bauxita MRN.			
Al ₂ O ₃ Total	Al ₂ O ₃ Aprov.	SiO ₂ Total	SiO ₂ Reat.
51,92%	47,27%	5,23%	3,25%

Fonte: ALVES (2003).

Tabela 2.6 - Dados obtidos para a bauxita da MRN.

Teste	Bauxita Adic. (grs.)	Al ₂ O ₃ aprov.	Relação			Média
			1	2	3	
1	3,5	1,65	0,650	0,663	0,657	0,657
2	4,0	1,89	0,684	0,687	0,685	0,685
3	4,5	2,13	0,713	0,718	0,717	0,716
4	4,6	2,17	0,731	0,719	0,726	0,725
5	4,7	2,22	0,733	0,728	0,734	0,732
6	4,8	2,27	0,749	0,741	0,745	0,745
7	4,9	2,32	0,759	0,754	0,752	0,755
8	5,0	2,36	0,766	0,749	0,756	0,757
9	5,5	2,60	0,795	0,783	0,784	0,787
10	6,0	2,84	0,732	0,721	0,723	0,728
11	6,5	3,07	0,711	0,715	0,716	0,714
12	7,0	3,31	0,686	0,687	0,696	0,690

Fonte: ALVES (2003).

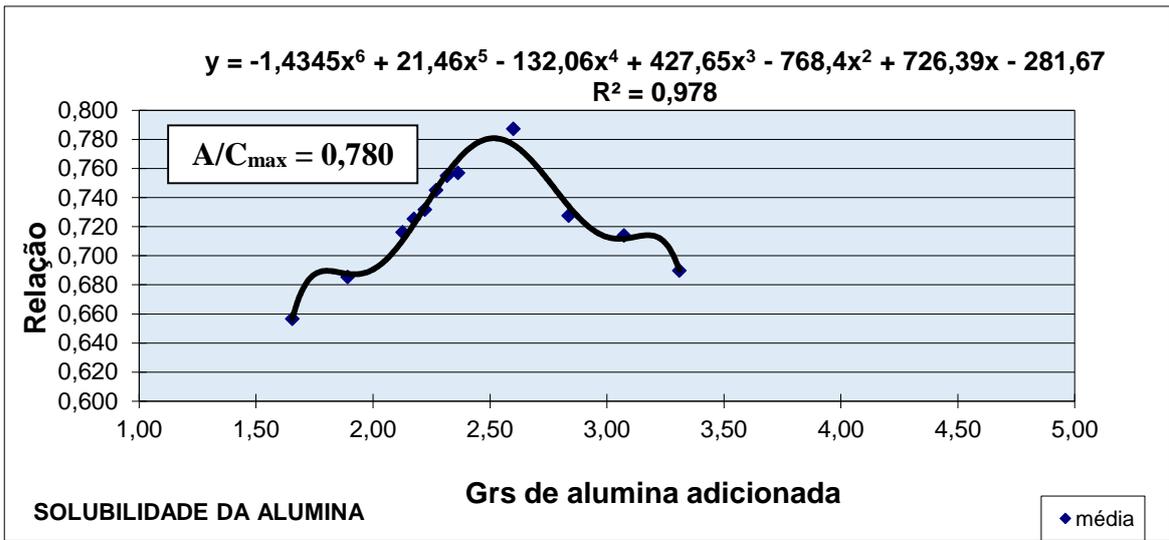


Figura 2.6 - Curva de “break point” – Bauxita da MRN.
 Fonte: ALVES (2003).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento proposto nesse trabalho fez uso de uma técnica analítica desenvolvida pela Alcan, com o objetivo de determinar o teor de alumina aproveitável na bauxita. Este processo representa, em laboratório, a fase de Digestão do Processo Bayer, juntamente com um processo de resfriamento controlado, simulando a etapa de separação sólido-líquido. Com isso, é obtida em laboratório a concentração máxima (Alumina / Cáustico) após digestão da bauxita com licor cáustico.

Este teste baseou-se no, também, chamado teste de "Break Point", pois considerou o ponto de inflexão da curva "gramas de Alumina adicionada versus relação", ou seja, o ponto em que a alumina não é mais solubilizada e extraída desse minério.

A metodologia aplicada utiliza esse ponto, na curva, para avaliar as influências das variáveis de controle do processo e, com isso, buscar a otimização do processo de extração.

O experimento proposto, neste estudo, para extração do NaAlO_2 (Aluminato de sódio), requer aproximadamente duas horas para cada simulação. Considerando-se que, também, é prevista a etapa de resfriamento da polpa digerida, ou seja, o início do processo de clarificação do licor rico.

Aliada a técnica laboratorial, foram utilizadas análises estatísticas, com o objetivo de determinar equações que possam servir de base para definir parâmetros a serem estabelecidos em refinarias que utilizem o processo Bayer, visando uma maior eficiência na produtividade da extração de alumina.

Para as análises estatísticas foi utilizado o aplicativo MINITAB versão 14, em função do mesmo possuir todas as ferramentas necessárias para analisar com eficácia os dados desse estudo.

Um problema muito comum na indústria é comparar diversos parâmetros de processo para determinar quais, eventualmente, produzem um resultado superior. Por outro lado, a média desses parâmetros pode estar tão próxima que não é fácil decidir se suas diferenças são reais ou são devido à variação inerente dos processos.

O método comum para investigar tais diferenças é a ANOVA, que é uma coleção de modelos estatísticos no qual a variância amostral é particionada em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados

a um processo, produto ou serviço, ou seja, a ANOVA basicamente divide a variabilidade em variabilidade entre grupos e variabilidade dentro de grupos, e compara as duas. Através desta partição, a ANOVA estuda a influência destes fatores na característica de interesse (VIEIRA, 2006).

A distribuição T de Student foi aplicada nesse estudo pois, conforme BUTTON (2005), essa distribuição é indicada para determinar a média de uma população (que segue a distribuição normal) a partir de uma amostra onde, não é conhecida a média ou o desvio padrão da população, mas ela deve ser normal.

O delineamento de experimentos tem por objetivo a determinação do número ideal de experimentos que leve à obtenção de resultados com um dado grau de confiabilidade.

A utilização do planejamento de experimentos, da técnica estatística ANOVA, juntamente com correlações entre os dados e métodos de regressão, objetivam obter modelos matemáticos que permitam entender as influências da concentração cáustica, temperatura, tempo de reação e adição de CaO, principais variáveis a serem controladas no processo de digestão (extração da gibsitita) e a conseqüente formação de aluminato de sódio, visando obter o máximo rendimento nessa etapa.

3.1 – DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO

3.1.1 – Bloco digestor

Esse equipamento foi desenvolvido pela Alcan (ALCAN, method 1160/82) é utilizado para digestão sob pressão em soluções cáusticas, utilizando pequenas bombas Parr de 25 ml (Figuras 3.1 a e b).



Figura 3.1 - (a) Bloco digestor e (b) bombas Parr.
Fonte: HYDRO ALUNORTE – PARÁ (2008).

O bloco digestor foi fabricado em aço inoxidável, incorporando no seu corpo resistências descartáveis, do tipo cartucho e um sensor de temperatura. foi projetado para distribuir o calor nas câmaras de digestão onde são inseridas as bombas Parr e permitir que as amostras venham a digerir uniformemente. O bloco digestor utilizado nesse experimento foi construído para operar com 12 bombas Parr. A temperatura é controlada através de um termostato até a temperatura de 250°C e a velocidade de rotação atinge entre 17 e 18 RPM.

As Bombas Parr são utilizadas em meios fortemente ácidos ou alcalinos sob elevadas pressões e temperaturas e permitem acelerar a dissolução de amostras. Essas bombas são confeccionadas com aço níquel 200, tendo o fechamento hermético garantido por gaxetas de teflon com tampa que pode ser removida das bombas para carga e descarga de amostra. Essa gaxeta apresenta boa resistência as soluções ácidas e alcalinas.

3.1.2 – Estufa rotativa

Equipamento utilizado para manter a solução em movimento durante um processo de aquecimento. Para o resultado esperado foi adaptado um sistema de eixo rotativo em uma estufa comum de laboratório, conforme Figura 3.2.



Figura 3.2 - Estufa rotativa.
Fonte: HYDRO ALUNORTE – PARÁ (2008).

3.1.3 – Titulador potenciométrico Metrohm.

3.1.3.1 – Potenciometria

A titulação é um procedimento analítico no qual uma substância de concentração desconhecida (amostra) reage com uma solução de concentração precisamente conhecida (titulante) que em geral está na bureta, a fim de determinar sua concentração. O ponto final da titulação é percebido pela mudança de alguma propriedade da solução, por exemplo: cor, temperatura, pH ou condutividade. O equilíbrio químico de complexação é um sistema que envolve o comportamento de ácidos e bases em solução, assim como de outras espécies químicas complexas que são formadas pela combinação de íons metálicos, bases ou ligantes e prótons (H^+). Um dos métodos para se estudar o equilíbrio químico, é o potenciométrico, por ser versátil e preciso. O uso de titulação potenciométrica é possível porque, em solução aquosa, ocorre sempre uma competição, pelo (s) ligante (s), entre íons metálicos e prótons. Isto permite que a formação de uma espécie complexa qualquer, seja acompanhada, usando-se um eletrodo que possibilite determinar a concentração exata de íons hidrogênio presentes no meio, após cada incremento de titulante (SUYAMA *et al.*, 2001).

Para cada medida potenciométrica são necessários dois eletrodos: O eletrodo de referência e o de medida. O eletrodo de medida possui um potencial que depende da concentração da substância medida enquanto que o de referência possui potencial constante. A diferença entre os dois sinais é o valor medido pelo instrumento (SUYAMA *et al.*, 2001).

3.1.3.2 – Equipamento

O equipamento Metrohm mostrado na Figura 3.3 utiliza nas titulações potenciométrica, uma célula constituída de um frasco de titulação de vidro (com paredes duplas e com capacidade de 50 ml), um eletrodo de vidro (Metrohm 6-0133-100) e um eletrodo de referência (Metrohm 6-0733-100).

A bureta acionada automaticamente pelo Titroprocessor Metrohm modelo 670. Nesta célula, gás nitrogênio saturado com vapor d'água à mesma temperatura da solução, é borbulhado no sistema durante a medição para garantir uma atmosfera inerte. Um agitador magnético é utilizado para homogeneizar a solução, cuja temperatura é

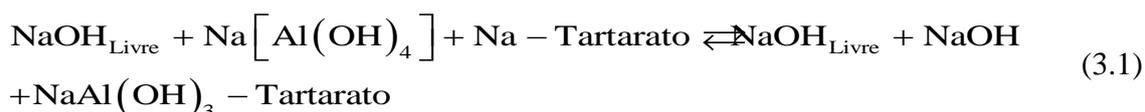
controlada pela água que circula através das paredes duplas da célula. A temperatura da água deve estar em $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A força eletromotriz gerada entre os dois eletrodos é medida e um registro desses valores em função dos volumes de titulante é feito pelo equipamento. Tipicamente, outras condições experimentais do procedimento potenciométrico devem ser cuidadosamente planejadas para que os resultados sejam confiáveis. Assim, além da temperatura da solução, a força e a composição iônica do meio e a pureza dos reagentes usados devem ser rigorosamente controlados (ALCAN, 1997).



Figura 3.3 - Equipamento Metrohm.
Fonte: HYDRO ALUNORTE – PARÁ (2008).

3.1.3.3 – Método para determinar a relação alumina/caustico

Uma alíquota da solução Bayer é estabilizada com Tartarato de sódio. Um excesso conhecido do tartarato é adicionado para assegurar simultaneamente a liberação quantitativa de um íon de hidroxila para cada hidróxido do alumínio complexado pelo tartarato adicional, conforme a Eq. (3.1).

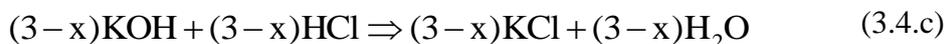


O íon liberado de hidroxila mais o cáustico livre original e o carbonato são titulados com HCl padronizado até que dois “end-points” consecutivos sejam detectados pelo elémetro do pH: o primeiro ponto (pH~10) corresponde à reação do hidróxido-HCl-

HCl (Equação 3.2), o segundo ponto (pH ~ 8,1) indica o fim da reação do carbonato em bicarbonato, conforme a Eq. (3.3).



Um excesso de fluoreto de potássio é adicionado à solução, quebrando o complexo de tartarato, precipitando K_3NaAlF_6 , e liberando 03 íons de hidroxila, Equação (3.4.a). Uma pequena parcela dos íons liberados de hidroxila reage com o NaHCO_3 previamente, liberando uma quantidade correspondente de íon do carbonato, Equação (3.4.b). O restante dos íons liberados de hidroxila é titulado com HCl padrão até que dois “end points” consecutivos sejam detectados outra vez pelo eletrodo do pH. Através da titulação do bicarbonato, Equação (3.4.d). Os íons de hidroxila perdidos temporariamente, Equação (3.4.c) são quantificados para conseguir uma determinação exata do teor de alumina.



3.1.4 – Espectrofotômetro UV

Espectrofotometria na região UV (Visível do espectro eletromagnético), é uma das técnicas analíticas mais empregadas em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. O espectrofotômetro, mostrado na Figura 3.4, permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por uma solução que contém quantidade desconhecida de soluto e quantidade conhecida da mesma substância (LOBIŃSKI, 1992).

Os espectrofotômetros são instrumentos de análise que permitem:

- Selecionar o comprimento de onda (lâmbda) da radiação adequado à análise de um determinado componente;

- Medir a intensidade I do feixe emergente que corresponde a um determinado feixe incidente I_0 , convertendo o sinal recebido no detector em medida de Absorbância para o comprimento de onda da análise;
- Determinar a concentração da espécie em solução a partir do gráfico da variação de absorbância (ou transmitância) em função da concentração de várias soluções-padrão.

O método utilizado para determinar de um modo quantitativo a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação é o que segue a Lei de Beer-Lambert, Eq. (3.5) (HARRIS, 2008).

$$A = \log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (3.5)$$

Onde A é a absorbância medida, I_0 é a intensidade da luz incidente a um dado comprimento de onda, I é a intensidade transmitida pela amostra, L o caminho óptico pela amostra (distância que a luz percorreu por ela), ϵ uma constante conhecida como absorbtividade molar (a qual varia de substância para substância), e C é a concentração da substância.

Na espectroscopia UV/VIS para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I . A transmitância da amostra é definida pela razão (I / I_0) , a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorbância de ambos é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda (ALCAN, 97).



Figura 3.4 - Espectrofotômetro UV.
Fonte: HYDRO ALUNORTE – PARÁ (2008).

3.2 – PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

3.2.1 – Objetivos e benefícios

Segundo MONTGOMERY e RUNGER (1994), um processo produzindo um produto com uma qualidade funcional gera uma perda, que pode ser pela dispersão da característica de qualidade/produktividade ou pela não centralização desta característica no ponto nominal ótimo. Para melhorar o processo deve-se combater causas comuns de variabilidade na matéria prima, no processo, nos operadores, nas máquinas, etc. Para tal deve-se escolher níveis de atuação dos fatores que otimizam a característica em estudo.

O planejamento experimental, também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos e tem como objetivo determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (BUTTON, 2005).

Na análise do Planejamento de Experimentos verifica-se quais são os fatores mais importantes que devem ser controlados e o que acontece com a característica em estudo em cada nível de valor estudado, possibilitando assim otimizar a característica em questão. Isso pode ser dividido em outros objetivos tais como:

- Determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados;

- Atribuir valores às variáveis influentes minimizando a variabilidade dos resultados,
- Atribuir valores às variáveis influentes minimizando a influência de variáveis incontroláveis;

BUTTON (2005) destaca alguns benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental:

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, permitindo o acréscimo de novos ensaios;
- Seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

3.2.2 - Técnicas de Planejamento

3.2.2.1 – Quanto aos ensaios

Há três técnicas básicas para a definição dos ensaios num planejamento experimental: O uso de réplicas, da aleatorização (ou “randomização”) e de blocos.

Segundo BUTTON (2005), a réplica consiste na repetição de um ensaio sob condições preestabelecidas. Esta técnica permite obter-se uma estimativa de como o erro experimental afeta os resultados dos ensaios e se esses resultados são estatisticamente diferentes. Ela também permite verificar qual a influência de uma determinada variável sobre o comportamento de um processo, quando a comparação é feita pela média das amostras.

A aleatorização é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística em que a sequência dos ensaios é aleatória e a escolha dos materiais que serão utilizados nesses ensaios também é aleatória. Uma das exigências do uso da metodologia estatística para o planejamento experimental e para a análise dos resultados é que as variáveis estudadas e os erros experimentais observados apresentem um caráter aleatório, o que é conseguido pelo emprego desta técnica.

A técnica dos blocos permite realizar-se a experimentação com uma maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontroláveis. Um bloco é uma porção do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de interesse na experimentação dentro de cada bloco. Nessa técnica, a aleatorização é restringida à sequência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios.

Com base nesse conceito apresentado, entendemos como mais adequado ao experimento proposto nesse trabalho, o uso de réplicas com aleatorização dos ensaios.

3.2.2.2 - Quanto ao planejamento

Estão disponíveis vários tipos de planejamento, escolhemos para esse experimento o modelo de **planejamento fatorial 2^k** , com base na descrição feita por BUTTON (2005), ou seja, o planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas.

Quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis, se diz que há interação dessas variáveis. Especificamente o Planejamento fatorial 2^k é um caso particular onde se tem k fatores e 2 níveis. Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos. Para que a análise seja objetiva, as hipóteses de normalidade devem ser satisfeitas.

No entanto, esta ferramenta não substitui o conhecimento técnico do especialista da empresa sobre o assunto em estudo e nem mesmo trata-se de um tutorial de como realizar um planejamento. O domínio do problema é de fundamental importância. O conhecimento do especialista sobre o problema conjugado com a técnica (em casos especiais somando-se, ainda, o auxílio de especialistas em planejamentos de experimentos) é que irá permitir bons planejamentos de experimentos, ou seja, planejamentos mais rápidos (menos pontos), de menor custo e que possibilitem aos seus idealizadores encontrarem, baseados em inferência estatística, a resposta a seus problemas.

3.2.3 – Etapas do planejamento

MONTGOMERY (1991), propõe as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos na Indústria:

- Reconhecimento e definição do problema, em grande parte dependem da experiência já adquirida no estudo de processos semelhantes;
- Escolha das variáveis (fatores de influência) e das faixas de valores em que serão avaliadas, definindo-se o nível específico (valor) que será empregado em cada ensaio. Deve-se verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como eles serão medidos.
- Escolha adequada da variável de resposta, de modo que se garanta a objetividade na análise dos resultados obtidos. O critério principal para essa escolha é que o erro experimental de medida da variável resposta seja mínimo, permitindo a análise estatística dos dados com um número mínimo de réplicas;
- Delineamento dos experimentos: tamanho da amostra (número de réplicas), sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos. Em processos complexos, com diversas variáveis influentes, não se deve partir de um conjunto extenso de experimentos, que envolva um grande número de variáveis estudadas em diversos níveis, é mais produtivo estabelecer um conjunto inicial com número reduzido de ensaios (poucas variáveis, poucos níveis de avaliação), ir aprendendo sobre o processo e aos poucos, acrescentar, se necessário, novas variáveis e níveis;
- Execução dos experimentos, monitorando-os e controlando-os. Essa etapa é extremamente importante, pois garante a validade experimental e exige do pesquisador um conhecimento profundo dos instrumentos, equipamentos e métodos de controle e monitoramento;
- Análise dos resultados, com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas, determinando o erro associado nas conclusões, de acordo com um dado grau de confiança previamente estabelecido;
- Elaboração das conclusões e recomendações a partir da análise dos resultados. As conclusões e recomendações permitirão que decisões sejam tomadas a respeito do processo em estudo. Uma documentação extensa, com o uso de gráficos e tabelas

permite que se apresentem os resultados obtidos, a análise efetuada, bem como futuras repetições do procedimento empregado.

3.2.4 - Tipos de variáveis

SILVA (2007), apresenta as seguintes definições:

Fatores: são as variáveis de controle ou entrada (Variável independente). Um “fator” é uma das variáveis controladas, que exercem influência, ou não, sobre a variável resposta em estudo no experimento. Um fator pode ser quantitativo, isto é, a temperatura e o tempo. Um fator pode, também, por exemplo, ser qualitativo, ter diferentes máquinas, diferentes operadores;

Níveis: correspondem as faixas de valores das variáveis de controle. Para os fatores quantitativos, cada valor escolhido constituiu um nível, isto é, se o experimento for conduzido em quatro temperaturas diferentes, então o fator “temperatura” possuiu quatro “níveis”;

Variável resposta: parâmetro de saída, resultante de uma variação nos fatores de entrada (variável independente).

3.3 - EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

3.3.1- Condições dos Experimentos

Para o experimento em estudo foram estabelecidas as variáveis de controle (Tabela 3.1) e as demais condições, considerando-se os níveis usuais e possíveis de serem atingidos na planta industrial:

Tabela 3.1 - Variáveis de controle e seus níveis.

VARIABLES DE CONTROLE	NIVEIS	
	MINIMO (-)	MÁXIMO (+)
NaOH - Licor pobre (g/l) - Concentração	280	300
Temperatura da Digestão (°C)	120	150
Tempo de Digestão - Residência (min)	20	50
CaO (g)	2,125	2,625

VARIAVEIS RESPOSTAS:

- Relação = alumina / cáustico;
- Concentração de sílica.

3.3.2 - Características das matérias primas

BAUXITA:

- Alumina aproveitável = 46,27%;
- Sílica reativa = 4,59%;
- LOI = 28,08.

Nota: A massa de bauxita seca utilizada nos ensaios foi de 5,5 g, com umidade a ser mantida de 12%.

SOLUÇÃO DE NaOH (licor pobre):

- Concentração real = 279,7 g/l e 298,7 g/l;
- Relação = 0,403;
- Reposição de umidade = 0,40 ml.

3.3.3 - Delineamento dos experimentos

Tomando como base um planejamento fatorial 2k, com os quatro fatores em 2 níveis (máximo e mínimo) e com réplicas amostrais teremos **32 experimentos (ensaios)** conforme **matriz de planejamento** (Tabela 3.2) abaixo:

Tabela 3.2 - Matriz de planejamento – experimentos

Licor Pobre (g/l)		280				300			
		120		150		120		150	
Temperatura da Digestão (°C)		20	50	20	50	20	50	20	50
Tempo de Digestão (min)		20	50	20	50	20	50	20	50
CaO	2,125	R1	R9	R17	R25	R5	R13	R21	R29
		R2	R10	R18	R26	R6	R14	R22	R30
(ppm /litro)	2,625	R3	R11	R19	R27	R7	R15	R23	R31
		R4	R12	R20	R28	R8	R16	R24	R32

3.3.4 - Método de execução dos experimentos

Tomando como exemplo os ensaios R17 e R18, foi adicionado 2,125 ppm/l de CaO à bauxita a qual foi digerida com licor pobre do tanque de correção de licor no bloco digestor a 150° C durante 20 min. Após a digestão resfriou-se a solução digerida a 100° C em um banho em seguida estabilizou-se essa solução a 100° C em uma estufa com agitação constante por 60 min. Em seguida a solução foi filtrada para a determinação da relação no equipamento Metrohm através de titulação potenciométrica. A concentração de Sílica (SiO₂) foi determinada através da utilização de um espectrofotômetro UV (Ultravioleta), o qual emite um feixe de luz UV e através de absorbância e de uma curva de transformação é determinada a concentração de Sílica em solução.

A Figura 3.5 mostra o **fluxo da execução dos experimentos** para a análise da relação e sílica.

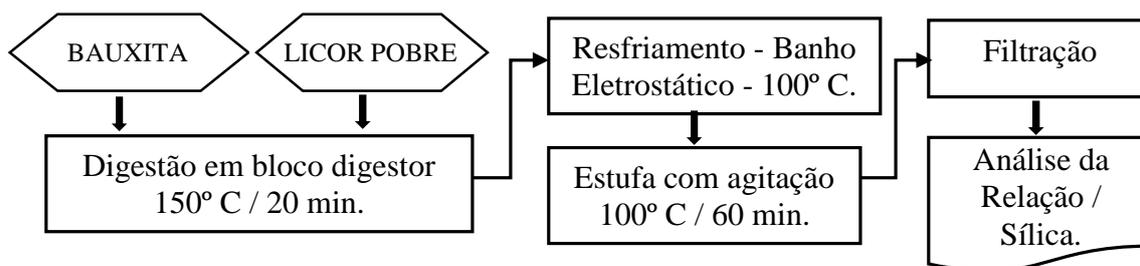


Figura 3.5 - Fluxo da execução dos experimentos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - RESULTADOS DA VARIÁVEL RESPOSTA RELAÇÃO E SiO_2

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados para relação e sílica (SiO_2) respectivamente, nas combinações propostas pela matriz de planejamento (Tabela 3.2). Os resultados reforçam a importância da condução dos experimentos em réplica para uma mesma condição, dessa forma o modelo predito será mais preciso e melhor ajustado, em função da estimativa do erro interno (erro puro), diminuindo a probabilidade de conclusões erradas.

A variação interna em média absoluta dos experimentos foi de 0,014 para a relação e 0,018 para a Sílica. Se considerarmos a média dos valores obtidos no experimento essa variação interna média representa 1,86% para a relação e 3,37% para a sílica. A análise dos resíduos obtida na ANOVA (item 4.2) esclarecerá a significância dessa variação interna.

Tabela 4.1- Resultados da variável resposta relação.

Licor Pobre (g/l)		279,7				298,7			
Temp. da Digestão (°C)		120		150		120		150	
Tempo de Digestão (min)		20	50	20	50	20	50	20	50
CaO (ppm /litro)	2,125	0,751	0,760	0,759	0,755	0,704	0,692	0,718	0,702
	2,625	0,736	0,749	0,749	0,761	0,708	0,707	0,714	0,719
		0,688	0,757	0,755	0,759	0,681	0,701	0,704	0,720
		0,744	0,757	0,755	0,769	0,698	0,729	0,726	0,718

Tabela 4.2 - Resultados da variável resposta sílica.

Licor Pobre (g/l)		279,7				298,7			
Temp. da Digestão (°C)		120		150		120		150	
Tempo de Digestão (min)		20	50	20	50	20	50	20	50
CaO (ppm /litro)	2,125	0,610	0,480	0,530	0,480	0,630	0,500	0,560	0,540
	2,625	0,580	0,470	0,510	0,480	0,530	0,520	0,570	0,530
		0,570	0,470	0,520	0,470	0,620	0,510	0,580	0,510
		0,590	0,470	0,510	0,480	0,600	0,510	0,570	0,520

4.2 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO E MODELAGEM

Utilizando-se os recursos estatísticos do aplicativo MINITAB versão 14 e considerando-se que há somente dois níveis para análise de cada fator, assume-se, na falta de bibliografia pertinente e por tentativa, que a variável resposta apresente comportamento linear entre esses níveis.

Segundo MONTGOMERY (1991), para 2 níveis, o número de graus de liberdade é igual a 1, com 5% de significância (probabilidade de rejeitar a hipótese nula quando ela é verdadeira), sendo esse um valor estatisticamente relevante.

Por outro lado, MONTGOMERY (1991), sugere para esse modelo estatístico a utilização de teste de hipóteses, método dos mínimos quadrados, ou seja, somatórias dos quadrados das diferenças e o teste de ANOVA além de regressão linear.

A análise de variância visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Dessa forma, permite que vários grupos sejam comparados a um só tempo. O teste é paramétrico (a variável de interesse deve ter distribuição normal) e os grupos tem que ser independentes.

Dessa forma é proposto o seguinte MODELO para as variáveis resposta RELAÇÃO e SiO₂

$$\gamma = \mu + A_1 \alpha + A_2 \beta + A_3 \tau + A_4 \lambda + \dots + A_{15} (\alpha\beta\tau\lambda) + e$$

Sendo:

γ = Relação ou SiO₂ (variáveis respostas);

μ = Média da população;

α = Concentração Cáustica;

β = Temperatura;

τ = Tempo de Residência;

λ = Concentração de CaO;

$(\alpha\beta\tau\lambda)$ = Representa as combinações duplas, triplas e a total;

e = Erro;

$A_1 \dots A_{15}$ = Coeficientes obtidos na ANOVA.

4.2.1 - Tratamento estatístico e modelagem para relação A/C

a) Cálculo dos efeitos principais e interações:

Tabela 4.3 - ANOVA- Experimento Fatorial: Relação versus C Cáustica; Temperatura; T Residência; CaO.

Efeitos Estimados e Coeficientes para Relação (unidades codificadas).					
Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		0,72954	0,002355	309,81	0,000
C Cáustica	-0,04136	-0,02068	0,002355	-8,78	0,000
Temperatura	0,01374	0,00687	0,002355	2,92	0,010
T Residência	0,01047	0,00523	0,002355	2,22	0,041
CaO	-0,00167	-0,00083	0,002355	-0,35	0,728
C Cáustica*Temperatura	-0,00107	-0,00053	0,002355	-0,23	0,823
C Cáustica*T Residência	-0,00589	-0,00295	0,002355	-1,25	0,229
C Cáustica*CaO	0,00304	0,00152	0,002355	0,65	0,527
Temperatura*T Residência	-0,00734	-0,00367	0,002355	-1,56	0,138
Temperatura*CaO	0,00512	0,00256	0,002355	1,09	0,293
T Residência*CaO	0,00949	0,00475	0,002355	2,02	0,061
C Cáustica*Temperatura*T Residência	0,00227	0,00113	0,002355	0,48	0,637
C Cáustica*Temperatura*CaO	-0,00279	-0,00140	0,002355	-0,59	0,561
C Cáustica*T Residência*CaO	0,00073	0,00037	0,002355	0,16	0,879
Temperatura*T Residência*CaO	-0,00594	-0,00297	0,002355	-1,26	0,225
C Cáustica*Temperatura*T Residência*CaO	0,00032	0,00016	0,002355	0,07	0,947

S = 0,00443872

R-Sq = 86,52%

R-Sq(adj) = 73,89%

Utilizando o MINITAB tem-se o resultado da ANOVA, onde observa-se que o R-Sq (coeficiente de determinação ou regressão), demonstra que as 4 variáveis explicam 86,5% da variabilidade da relação, indicando que o modelo proposto pode ser aceito.

O Coeficiente de SE expressa o erro padrão do coeficiente puro (coef) e estima a variabilidade entre a estimativa do coeficiente puro que seria obtida caso fossem extraídas amostras da mesma população por vezes seguidas. O cálculo pressupõe que o projeto experimental e os coeficientes para estimativa permaneceriam os mesmos caso fossem extraídas repetidas amostras (MINITAB, 2007).

Os valores de “P” menores que 0,05 na tabela 4.3, definem as variáveis que tem influência significativa na resposta “relação”. Nesse caso as variáveis: concentração cáustica, temperatura e tempo de residência, nos níveis estudados são significativas a 95% de confiança, enquanto que a variável CaO não apresentou influência no sistema e pode ser fixada em qualquer valor entre os dois níveis.

Na Figura 4.1, Análise de Pareto para a relação, (item B – Análise de Influências), são confirmados os efeitos em ordem de significância, ou seja, as variáveis citadas influenciam significativamente na variável resposta, já que os seus efeitos (vide coluna “T” em módulo) ultrapassaram o limite de 2,120, constante obtida pela distribuição “ T de Student” para significância de 0,025 e 16 valores de combinações.

b) Análise das influências:

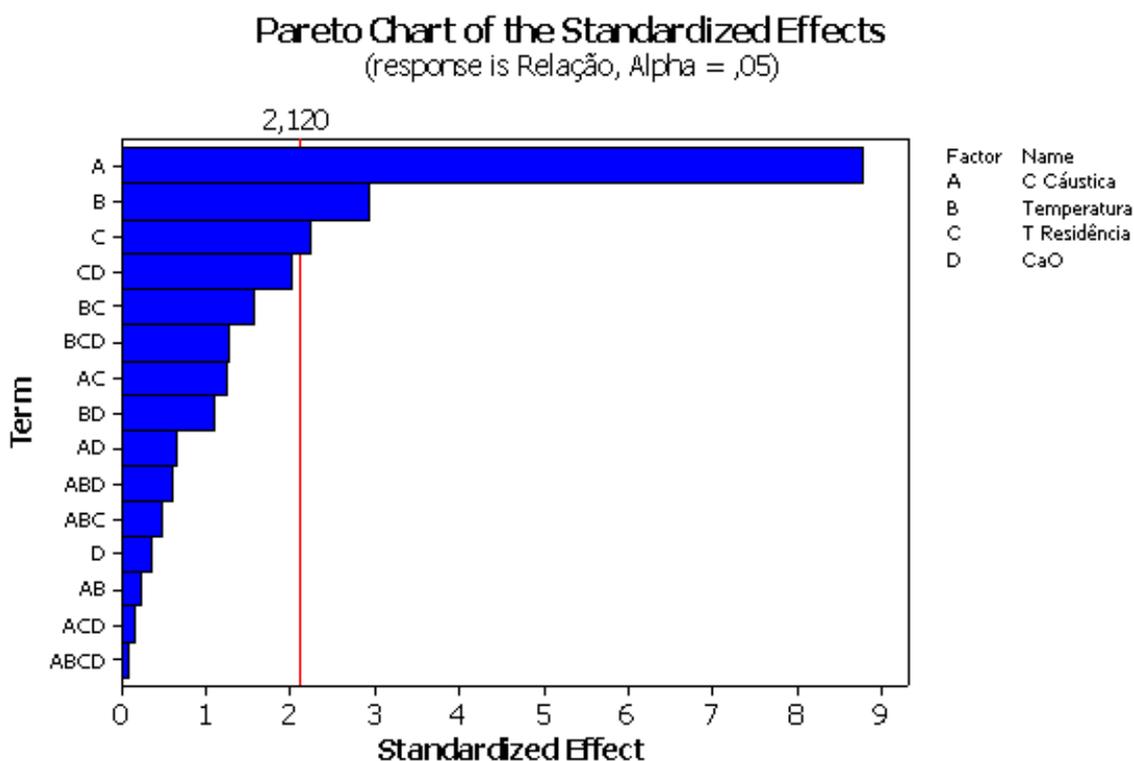


Figura 4.1 - Análise de Pareto para relação.

A contribuição pura de cada variável independente, com vistas ao seu ordenamento de importância, está demonstrada no gráfico de Pareto (Figura 4.1) da seguinte maneira:

1. Concentração cáustica;
2. Temperatura;
3. Tempo de residência.

c) Análise dos resíduos (teste de normalidade):

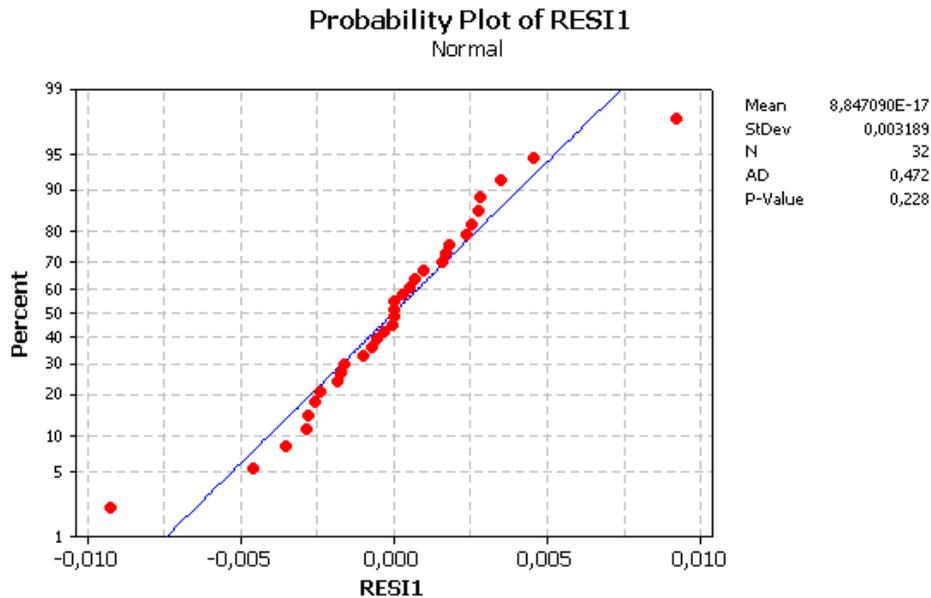


Figura 4.2 - Análise de resíduos para relação.

O Resíduo de cada observação é a diferença entre o valor observado na amostra e o valor previsto pelo modelo. Para confirmarmos se o modelo de regressão é válido, devemos verificar todas as suposições (abaixo listadas) sobre os erros.

- Tem média zero e a mesma variância da população desconhecida;
- São não correlacionados, ou seja, o valor de um erro não depende de qualquer outro;
- Os erros têm distribuição normal.

MONTGOMERY e RUNGER (1994), afirma que na estatística clássica, o valor p (p-value), é um valor utilizado para sintetizar o resultado de um teste de hipóteses. Nos testes de hipóteses o valor observado é comparado com o valor crítico da distribuição escolhida. Essa comparação é realizada depois da definição do nível de significância, que define a região de rejeição da hipótese nula, independentemente dos resultados da amostra.

Assumindo que os resíduos são distribuídos normalmente, usamos um teste T e analisando o Figura 4.2, verificamos que a média dos resíduos foi aproximadamente zero ($8,84 \times 10^{-17}$) e o resultado do p-value (0,228) é maior que a significância de 5%, o que aceita a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa entre os resíduos, confirmando dessa forma o modelo linear da regressão.

Confirmado que os resíduos advêm de uma distribuição normal, a análise de variância demonstrou que as médias dos principais fatores do experimento (variáveis independentes) são significativamente diferentes, ou seja, variam com a mudança de nível.

d) Comportamento / direção dos principais efeitos para relação:

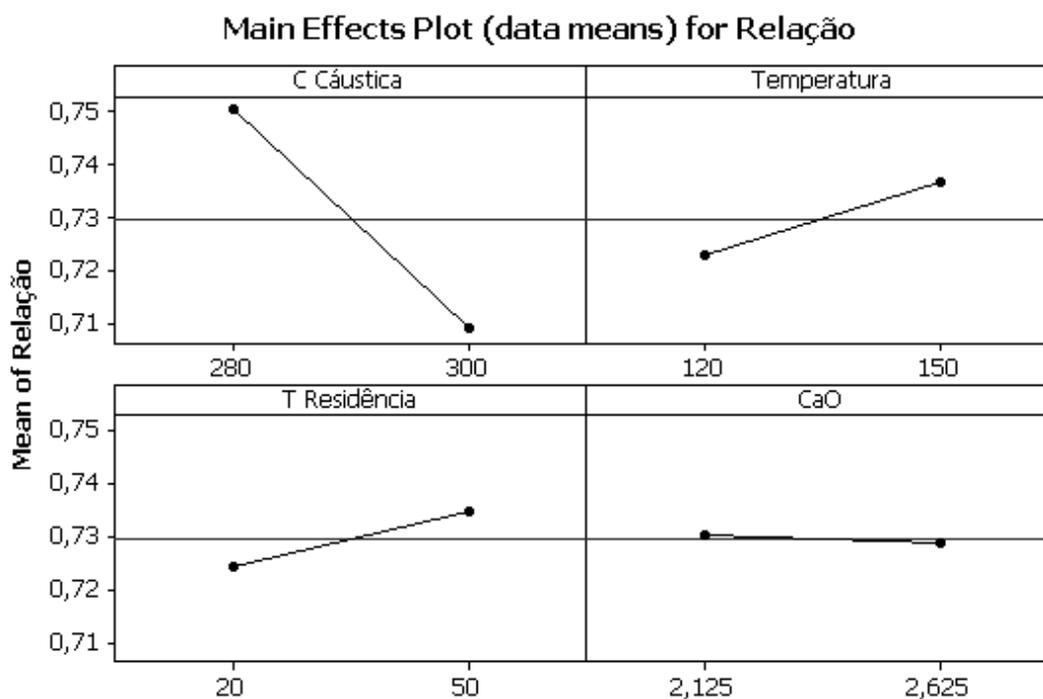


Figura 4.3 - Efeitos principais para relação

O gráfico da direção dos efeitos principais (Figura 4.3) auxilia no entendimento das influências isoladas que as variáveis de controle exercem sobre a variável resposta.

O efeito de um fator representa a alteração prevista na resposta média quando o fator é alterado a partir do nível baixo para o nível alto. O sinal do efeito indica a direção da relação entre o termo (fator) e a resposta (MINITAB, 2007).

As linhas centrais apresentadas no Figura 4.3, representam a média geral dos 32 experimentos (0,729). Nos gráficos individuais são mostradas direções e/ou influências que os níveis de variação (mínimo e máximo), das variáveis de controle estabelecidas no desenho experimental, exercem sobre a resposta relação.

Observando-se o referido gráfico, conclui-se que quanto maior a concentração cáustica menor a relação A/C e que um aumento de 30°C na temperatura da digestão aumenta em quase 15 pontos a relação (0,725 para aprox. 0,745). O efeito do tempo de residência é similar ao efeito da temperatura, porém, com acréscimo menor na relação.

Por outro lado, o efeito do aumento da concentração de CaO é quase imperceptível na relação.

Dessa forma, como a diferença entre as médias das interações não foram significativas, isso indica que pouco influenciaram na variável resposta.

e) Modelagem para a relação:

Utilizando-se os coeficientes calculados no quadro “Experimento Fatorial ” para as variáveis influentes e aplicando-os no modelo previsto no item 4.2, é obtida a equação linear para a relação A/C, ressaltando que o erro não está incluído na equação pois, como já descrito na análise de resíduos, têm valor próximo de zero.

A predição da equação para RELAÇÃO é:

$$R = 0,72954 - 0,02068CC + 0,00687T + 0,00523TR$$

Sendo: R = Relação A/C; CC = Concentração cáustica; T= Temperatura; TR= Tempo de residência.

4.2.2 - Tratamento estatístico e modelagem para sílica

a) Cálculo dos efeitos principais e interações:

Tabela 4.4 – ANOVA - Experimento Fatorial: SiO₂ versus C Cáustica; Temperatura; T Residência; CaO.

Efeitos Estimados e Coeficientes para SiO₂ (unidades codificadas).					
Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		0,53250	0,002582	206,24	0,000
C Cáustica	0,03750	0,01875	0,002582	7,26	0,000
Temperatura	-0,02000	-0,01000	0,002582	-3,87	0,019
T Residência	-0,07250	-0,03625	0,002582	-14,04	0,000
CaO	-0,00250	-0,00125	0,002582	-0,48	0,864
C Cáustica*Temperatura	0,01250	0,00625	0,002582	2,42	0,004
C Cáustica*T Residência	0,00500	0,00250	0,002582	0,97	0,007
C Cáustica*CaO	0,00500	0,00250	0,002582	0,97	0,397
Temperatura*T Residência	0,03000	0,01500	0,002582	5,81	0,001
Temperatura*CaO	-0,00250	-0,00125	0,002582	-0,48	0,609
T Residência*CaO	-0,00500	-0,00250	0,002582	-0,97	0,397
C Cáustica*Temperatura*T Residência	-0,00750	-0,00375	0,002582	-1,45	0,241
C Cáustica*Temperatura*CaO	-0,00500	-0,00250	0,002582	-0,97	0,397
C Cáustica*T Residência*CaO	-0,00750	-0,00375	0,002582	-1,45	0,241
Temperatura*T Residência*CaO	-0,00250	-0,00125	0,002582	-0,48	0,864
CCáust.*Temp.*T Residência*CaO	0,00125	0,00062	0,003590	0,17	0,864

S = 0,0203101 R-Sq = 90,74% R-Sq(adj) = 82,06%

O resultado da ANOVA, conforme o R-Sq, demonstra que as 4 variáveis individualmente e em algumas interações, explicam 90,74% da variabilidade da Sílica, indicando que o modelo proposto pode ser aceito.

Similarmente ao comentário descrito sobre a relação, a Tabela 4.4 “Experimento Fatorial – SiO₂” define as variáveis que tem influência significativa ($P < 0,05$) na resposta “Sílica” e o gráfico de Pareto (Figura 4.4) confirma a significância. As variáveis: Tempo de Residência, Concentração Cáustica, nos níveis estudados são significativas a 95% de confiança, enquanto que as variáveis Temperatura e CaO não apresentaram isoladamente influência no sistema e podem ser fixadas em qualquer valor entre os dois níveis. No entanto, em função das variáveis significativas, a combinação Temperatura e Tempo de Residência, combinação Concentração Cáustica e Tempo de Residência e a combinação Concentração Cáustica e Temperatura influenciam significativamente na variável resposta, já que os seus efeitos ultrapassaram o limite de 2,120, obtido pela tabela “T de Student” para significância de 0,025 e 16 valores de combinações.

b) Análise das influências:

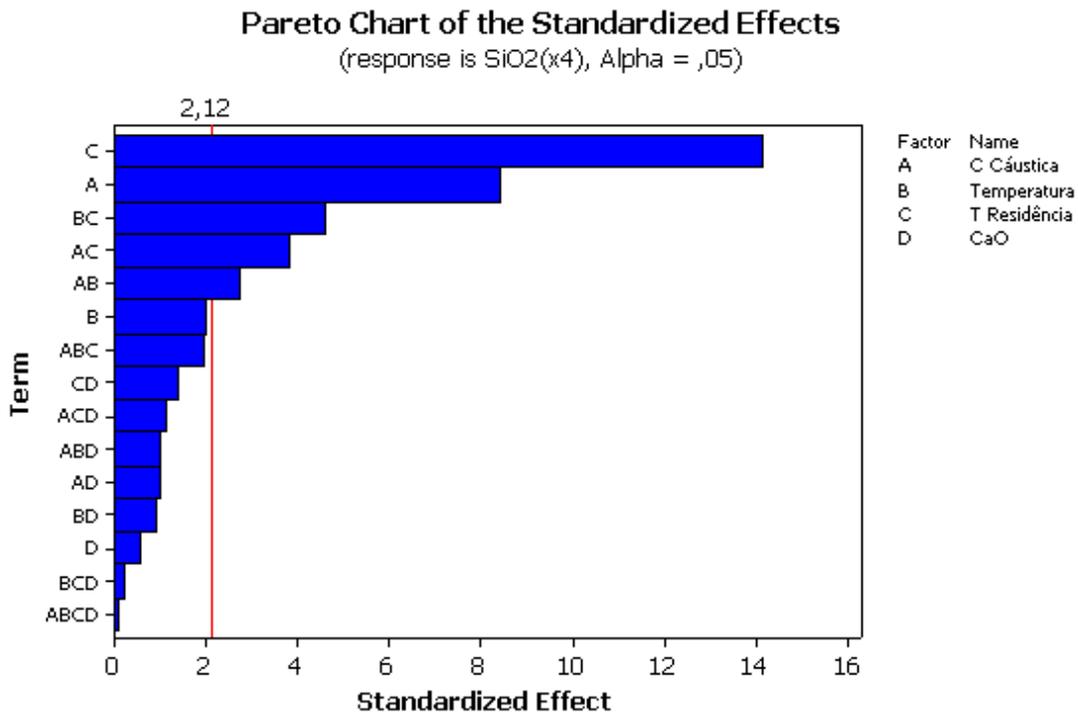


Figura 4.4 - Análise de Pareto para sílica.

Foi descrito anteriormente que o limite de 2,120 é obtido pela tabela “T de Student” para significância de 0,025 e 16 valores de combinações. Dessa forma, no

gráfico de Pareto (Figura 4.4), confirmamos os efeitos que influenciaram significativamente em ordem de significância:

1. Tempo de residência;
2. Concentração cáustica;
3. Interação Temperatura x Tempo de Residência;
4. Interação Concentração Cáustica x Tempo de Residência;
5. Interação Concentração Cáustica x Temperatura.

Os efeitos dessas condições ultrapassaram o limite acima citado.

c) Análise dos resíduos (teste de normalidade):

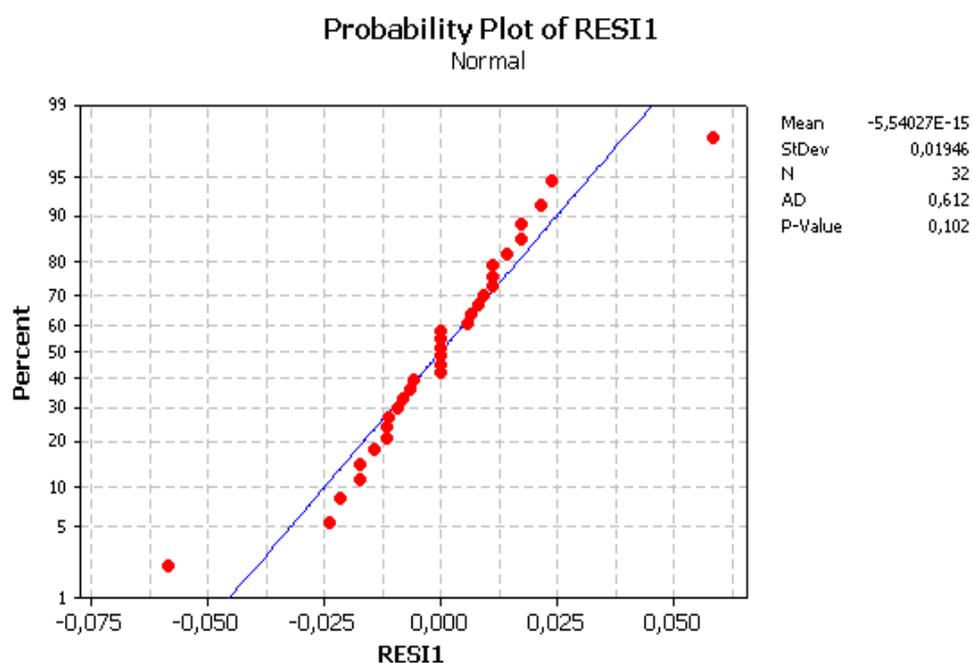


Figura 4.5 - Análise de resíduos para sílica.

É importante ressaltar que a análise dos resíduos permite confirmar se o modelo de regressão é válido. Conforme já descrito na análise da relação, os resíduos devem apresentar as seguintes propriedades: linearidade, normalidade e variância constante.

De forma similar a análise feita para a relação, cada resíduo (Figura 4.5) foi plotado contra o seu valor esperado, sob normalidade, sendo essa suposição confirmada pelo resultado do p-value (0,102) que é maior que a significância de 5%, aceitando a hipótese nula, isto é, os resíduos não apresentaram diferenças significativas, confirmando dessa forma, o modelo linear da regressão.

Com isso, a análise de variância demonstra que as médias dos principais fatores do experimento (variáveis independentes) são significativamente diferentes.

Confirmado que os resíduos advêm de uma distribuição normal, a análise de variância demonstrou que as médias dos principais fatores do experimento (variáveis independentes) e as combinações citadas, são significativamente diferentes, ou seja, variam com a mudança de nível.

d) Comportamento / direção dos principais efeitos para sílica:

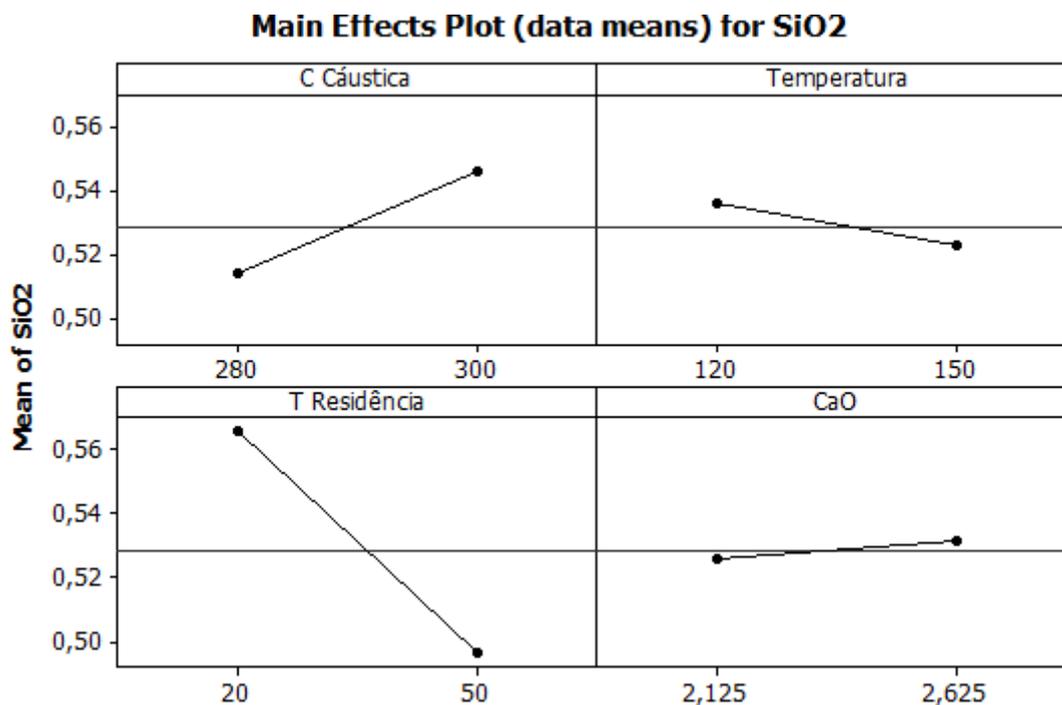


Figura 4.6 - Efeitos principais para sílica.

O valor 0,53 (linha central da Figura 4.6) representa a média geral dos 32 experimentos para a concentração de Sílica. Com isso, observa-se que quanto menor a concentração cáustica menor o teor de sílica.

Por outro lado, o efeito do aumento do tempo de residência em 30 minutos provoca uma redução no teor de Sílica para aproximadamente 0,50. Dessa forma, explica-se os efeitos significativos das interações duplas onde participaram a concentração cáustica e o tempo de residência, pois foram influenciadas por essas duas variáveis.

O aumento isolado de 30°C na temperatura da digestão não altera significativamente a concentração de sílica. O efeito da concentração de CaO é similar ao efeito da temperatura, no entanto, em sentidos inversos.

e) Modelagem para sílica:

Utilizando-se os coeficientes calculados no quadro “Experimento Fatorial” para as variáveis influentes, e o modelo previsto no item 4.2, é obtida a equação linear para a

concentração de Sílica, ressaltando que o erro não está incluído na equação pois, como já descrito na análise de resíduos, têm valor próximo de zero.

A predição do modelo para CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA é:

$$Si = 0,53250 + 0,019CC - 0,010T - 0,036TR + 0,015T * TR + 0,006CC * T + 0,002CC * TR$$

Sendo:

Si = Concentração de Sílica

CC = Concentração Cáustica

T = Temperatura

TR = Tempo de Residência

4.2.3 - Fatores de ajustes (otimização) das variáveis de controle

Pela ANOVA, pôde-se observar que o modelo linear apresentou um bom ajuste e regressão significativa, no entanto, como o objetivo é otimizar a resposta, TEÓFILO e MÁRCIA (2005) recomendam um deslocamento para a região ótima executado através do cálculo de um fator de ajuste no ponto central do espaço experimental das variáveis de controle significativas e propõe as fórmulas apresentadas em seguida.

Como nesse experimento foram utilizados valores de máximo e mínimo para as variáveis de controle, isso deve ser considerado quando as mesmas forem utilizadas no modelo proposto. Os fatores de ajuste das variáveis são dados a seguir, representam os valões de interseção da variável de controle com a média das respostas dos experimentos, visualmente são mostrados no gráfico da direção dos efeitos principais.

$$x_1 = \frac{A - (A_- + A_+)/2}{(A_+ - A_-)/2} = \frac{A - (279,7 + 298,7)/2}{(298,7 - 279,7)/2} = \frac{A - 289,2}{9,75}$$

$$x_2 = \frac{B - (B_- + B_+)/2}{(B_+ - B_-)/2} = \frac{B - (120 + 150)/2}{(150 - 120)/2} = \frac{B - 135}{15}$$

$$x_3 = \frac{C - (C_- + C_+)/2}{(C_+ - C_-)/2} = \frac{C - (20 + 50)/2}{(50 - 20)/2} = \frac{C - 35}{15}$$

$$x_4 = \frac{D - (D_- + D_+)/2}{(D_+ - D_-)/2} = \frac{D - (2,125 + 2,625)/2}{(2,625 - 2,125)/2} = \frac{D - 2,375}{0,25}$$

Sendo:

A = Concentração cáustica

B = Temperatura

C = Tempo de residência

D = CaO

xn = valor corrigido

4.3 - VALIDAÇÃO DA MODELAGEM

A Tabela 4.5, tendo como referência de comparação os valores históricos da planta (Real) em 2007 e 2010, mostra a aplicação dos modelos preditos para relação e concentração de sílica, utilizando os fatores de ajuste nas variáveis de controle, assim como, os valores obtidos na interseção das curvas representativas dos efeitos (gráficos dos efeitos principais), além de valores utilizados como metas de processos no período de referência. Para a digestão rápida foi considerado o tempo de residência de 25 minutos juntamente com os valores metas do processo.

Tabela 4.5 - Validação da modelagem

março-07	Real (*)	Simulação pelo modelo	Interseção dos efeitos	Valor meta processo	Digestão Rápida
Conc. Caustica	297,3	297,3	290	295	295
Temperatura	144,2	144,2	135	148	148
Tempo de residência	55	55	40	55	25
RELAÇÃO (após digestão)	0,729	0,724	0,730	0,730	0,720
RELAÇÃO (na digestão)	0,749	0,744	0,750	0,750	0,740
Conc. SÍLICA	1,370	0,512	0,533	0,509	0,553

Novembro-10	Real (*)	Simulação pelo modelo	Interseção dos efeitos	Valor meta processo	Digestão Rápida
Conc. Caustica	299,5	299,5	290	300	300
Temperatura	148	148	135	148	148
Tempo de residência	55	55	40	55	25
RELAÇÃO (após digestão)	0,729	0,721	0,730	0,720	0,709
RELAÇÃO (na digestão)	0,749	0,741	0,750	0,740	0,729
Conc. SÍLICA	1,283	0,522	0,533	0,523	0,553

(*) valores reais obtidos na planta industrial da Hydro Alunorte.

Como descrito anteriormente, o método utilizado para esse experimento leva em consideração a etapa de resfriamento da polpa digerida, ou seja, o início do processo de

clarificação do licor rico. Com isso, para a obtenção do valor da relação na etapa de digestão, foi assumido um acréscimo constante de 0,020, valor esse representativo dos valores reais obtidos na planta industrial em estudo.

Os resultados mostrados na Tabela 4.5 de validação, demonstram que o modelo proposto para a relação está consistente e com boa previsibilidade, ou seja, o valor da diferença entre o valor real e o obtido pela equação, foi de aproximadamente 1%. Se compararmos ao valor meta de processo, pode-se observar que a diferença foi similar à do modelo em ambos os períodos.

Utilizando s valores obtidos na interseção dos efeitos, o valor previsto pela equação é praticamente igual nesse ponto. A redução do cáustico (290 g/l) nesse ponto deveria provocar um aumento na Relação, porém, esse efeito não ocorreu devido a diminuição da temperatura (135° C) e do tempo de residência (40 min), os quais têm efeitos contrários ao teor Cáustico, conforme os efeitos previstos.

Para a simulação de uma digestão rápida, a diferença com o modelo foi de 2,7% no segundo período, o que podemos considerar aceitável pois, nesse caso, há interferência no processo com a diminuição do tempo de residência (25 min) e um aumento na concentração caustica do licor pobre (300 g/l), sendo que em março de 2007 esse impacto foi menor na relação em função do teor cáustico ter sofrido pequena alteração para menor em 2,3 g/l.

Dessa forma, com base no acima descrito é possível validar a equação predita do modelo para relação A/C obtida nesse experimento.

Com relação a concentração de sílica existe uma diferença significativa entre o valor real e os valores simulados, provavelmente se deve ao melhor controle dos parâmetros no processo em laboratório, pois o valor obtido na planta é influenciado pela variação dos parâmetros de controle durante a operação. No entanto, as variações do teor cáustico (aumento) e do tempo de residência (diminuição) implicaram em respostas coerentes com os efeitos estudados, ou seja, aumento na concentração de Sílica, representadas pela simulação na interseção dos efeitos (0,533) e na digestão rápida (0,553).

Similarmente à relação o modelo predito para a concentração de sílica respondeu de forma satisfatória, sendo assim validado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 - CONCLUSÕES

Os resultados das medidas experimentais de relação A/C e concentração de sílica acusaram que a literatura revisada neste trabalho condiz com todos os parâmetros estabelecidos e que os modelos estatísticos utilizados foram de suma importância na verificação do equilíbrio quando variamos os parâmetros influentes, conferindo total êxito com a teoria proposta.

Devido ao pequeno número de ensaios utilizado no planejamento fatorial, esse planejamento é indicado para o início do procedimento experimental quando há necessidade de definir-se as variáveis de influência e estudar seus efeitos sobre a variável de resposta escolhida. Deve-se destacar também que o planejamento fatorial é um modelo de efeitos fixos, assim os resultados de sua análise não podem ser transferidos para outros níveis que não os analisados no planejamento.

As variáveis de controle que tiveram impacto significativo tanto na relação quanto na concentração de sílica dissolvida foram: concentração Caustica, Temperatura e Tempo de residência (reação) na digestão. Ressaltando-se que, em função da relação do licor pobre ser consequência do controle eficaz de todo processo de uma refinaria de alumina e influenciar na relação final obtida na digestão, a mesma foi mantida constante (0,403), nesse experimento, para que dessa forma, fossem analisadas apenas as influências no processo de dissolução durante a etapa de digestão.

Por outro lado, como a direção dos efeitos principais foi oposta para as principais variáveis influentes, foi necessário e importante utilizar a interseção desses efeitos como faixa ótima para cada uma das variáveis de controle, sendo que essa alternativa respondeu bem aos modelos sugeridos na regressão linear.

Por outro lado, por não se conhecer com exatidão a curva de solubilidade para a sílica, poderíamos pensar na possibilidade da existência de outras variáveis influentes e que não foram abordadas nesse experimento. No entanto, o valor do coeficiente linear ($R^2 > 90\%$), contradiz essa hipótese, pois demonstra que não se obteve resíduos significativos não explicados pelo modelo.

Sendo assim podemos afirmar que as equações obtidas no experimento, tanto para a relação quanto para a concentração de sílica, representaram satisfatoriamente o processo de extração, o que pode representar uma boa condição para prever o processo real.

5.2 - RECOMENDAÇÕES

É recomendável que esse experimento seja continuado, para uma avaliação mais detalhada do comportamento da Sílica, através da análise desse composto na lama filtrada e não somente no licor, dessa forma se confirmaria o balanço de massa entre a sílica reativa contida na bauxita confrontando-se com a sílica dissolvida no licor e a precipitada na lama.

Por outro lado, um teste em planta com os valores otimizados também seriam de extrema utilidade para a confirmação dos modelos obtidos.

É importante recomendar uma melhor avaliação do processo de extração em tempos de residência menores para a digestão pois, sob o ponto de vista histórico dos processos das indústrias, não parece viável, no entanto, o experimento valida essa hipótese, sendo que inferimos ao deduzir que a mesma poderá apresentar bons resultados pois em laboratório a variabilidade dos parâmetros de controle é menor, o que melhora os resultados, principalmente para a concentração de sílica. A motivação para a continuidade investigatória dessa hipótese é a redução de custo com um número menor de digestores e trocadores de calor em operação, além de uma economia significativa na manutenção desses equipamentos.

Com base no exposto no parágrafo anterior e considerando o objetivo principal desse estudo que é a definição de parâmetros influentes na extração de alumina da bauxita, é recomendável que trabalhos futuros nesse tema, avaliem a utilização de ferramentas estatísticas mais focadas em otimização e análise de sensibilidade dos parâmetros influentes já definidos, além da tentativa de criação de algoritmos que possam fazer correções nas equações preditas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCAN METHOD, - **The Alcan rotating small bomb heaters for caustic Alumina Process and red mud** – method 1160/82.

ALCAN, MÉTODO DE ANÁLISES, - **determinação de cáustico, carbonato, alumina, a/c ratio soda total titulável e causticidade em soluções Bayer por potenciometria usando o Titroprocessor metrohm 670** - Método 1375-97.

ALVES, ÁLVARO. (Ed.), - **Teste para determinação da solubilidade da bauxita (break point)** Relatório Técnico: PROJLAB9, fevereiro 2003 – Barcarena - Alunorte.

AUTHIER M., FORTÉ MARTIN, G., OSTAP S., SEE J., **The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter-Grade Alumina** - December 2001.

BUTTON, SÉRGIO TONINI - **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados** – IM 317 - Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas SP, - UNICAMP- agosto 2005.

CONSTANTINO, V. R. L; ARAKI, K; SILVA, D. O; OLIVEIRA, W. - **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.

ESCOBAR, EDUARDO MARCHIONI. - **Determinação simultânea, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio do processo Bayer de produção de óxido de alumínio** – Dissertação (Mestrado em Química) - UNICAMP – 2004.

FALCÃO, AUDREY DE ARRUDA. - **Análise química de resíduos sólidos para estudos agroambientais** – p. 11. Dissertação de Mestrado. UNICAMP -2005.

GRJOTHEIM K., KVANDE H. - **Introduction to Aluminium Electrolysis- Aluminium-** 3rd Edition - Verlag, Dusseldorf, GmbH, (Germany) - 1993 – p. 61- 69.

HARRIS, DANIEL C. – Fundamentos de Espectrofotometria. In: HARRIS, DANIEL C **Análise química quantitativa;** LTC, 2008. Cap 18, p. 418–425.

HASLEGO, C. M. A. - **Crystallization,** 2012. Disponível em <<http://www.cheresources.com>>. Acesso em: 05 de dezembro de 2014. 20h42min.

KIMMERLE F. M. - **Introduction to Bayer Process** - In Course Bayer Process – Barcarena - Alunorte, 2004.

KOTSCHOUBEY B. - Geologia do alumínio. Bauxita da Serra dos Carajás. In: Schobbenhaus C. & Coelho C.E.S. - coords. - **Principais depósitos minerais do Brasil**. Vol III - metais básicos não-ferrosos, ouro e alumínio, DNPM / CVRD, Brasília, 1988.

LOBINSKI, R.; MARCZENKO, Z. Recent advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. In: **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.23, n.1-2, p.55-111, 1992 – Disponível: <<http://www.tandfonline.com>> - Acesso em 13/12/2008, 16h21min.

MACFIE, R.; CARNEIRO, J. R. - **Noções Gerais Sobre o Processo Bayer**. Ouro Preto: ALCAN, 1993.

MCCABE & SMITH, **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill, N. Y., 2000.

MERSMANN, A. – Cristalização – Tipos e Equipamentos. In: PORTAL DE LABORATÓRIOS VIUTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em <<http://labvirtual.eq.uc.pt>> Acesso em: 19 de maio de 2010, 16h33min.

MINITAB - **Conheça o Minitab 15 para Windows**. Janeiro de 2007.

MISRA, C. - **Solubility of aluminium trihydroxide in sodium hydroxide solution**. Chemistry and Industry, 9th May 1970, p. 619–628.

MONTGOMERY, D. C., "**Design and Analysis of Experiments**", 3ª edição, John Wiley and Sons, 1991.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C., "**Applied Statistics and Probability for Engineers**", John Wiley and Sons, 1994.

MÜLLER, J. M. **Operações Unitárias de Transferência de Quantidade de Movimento- Universidade de Santa Catarina - EQA 5313**, tópicos 13 e 14. Disponível em: <<http://www.enq.ufsc.br/muller>> - Acesso em 26/02/2013, 21h45min.

MULLIN, J. W – **Crystallization (4th ed.)**. Oxford Butterworth – Heinemann, 2001.

PANIAS, D., ASIMIDIS, P., PASPALIARIS, I. - **Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: model development and assessment**- July 2000.

PERRY, R. H., CHILTON, C. H. “**Manual de Engenharia Química**”, Guanabara Dois, 5ª edição, tradução de Horácio Macedo, Luiza M. Barbosa e Paulo Emídio de F. Barbosa. Rio de Janeiro, 1980.

QUEENSLAND ALUMINA LIMITED – QAL - **Alumina Process** – artigo disponível em <www.qal.com.au/process> - Acesso em 15 de agosto de 2015, 23h25min.

ROSENBERG, S. P. and HEALY, S. J. A., Thermodynamic Model for Gibbsite Solubility in Bayer Liquors, **Fourth International Alumina Quality Workshop**, Darwin, Australia, 1996.

SAMPAIO, JOÃO ALVES; CALIXTO DE ANDRADE, MÔNICA; DUTRA, ACHILLES JUNQUEIRA B. - **CT2008-166-00 Comunicação Técnica** - Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) - BAUXITA - Rio de Janeiro - Dezembro/2008.

SILVA, MESSIAS BORGES Prof. Dr. **Apostila DOE – Projeto de Experimentos** – USP – Escola de Engenharia de Lorena – EEL USP - acesso em agosto de 2007.

SUYAMA, EMÍLIO; PANIAGO, EUCLER B.; CARVALHO, SANDRA; COUTO, BRÁULIO R. G. M. **Uma abordagem robusta de cálculo aplicada a um sistema potenciométrico de medida de concentrações hidrogeniônicas em soluções aquosas**, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Artigo publicado em **Química Nova**, Vol. 24, No. 1, São Paulo, p. 5-9- Jan/Fev. 2001.

TEÓFILO, REINALDO F; FERREIRA MÁRCIA M. C. - **Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial** - Instituto de Química, UNICAMP, aceito em 8/12/2005 – Artigo publicado **Química Nova**, Vol. 29, No. 2, p. 338-350, 2006.

VIEIRA, S. - **Análise de variância: ANOVA**, São Paulo: Editora Atlas, 204 p. 2006.

ZHANG BIN, ZHOU KE-CHAO, CHEN QI-YUAN - **Influences of seed size and number on agglomeration in synthetic Bayer liquors** – Vol. 13 No. 5 Journal CENT. SOUTH UNIV. TECHNOL. October 2006 - Article ID: 1005-9784(2006)05-0511 – Disponível em <<https://link.springer.com/journal>> Acesso em 27/03/2009.16h56min.