

**ESCOLA POLITÉCNICA DA USP**

**THIAGO TEIXEIRA FRANCO**

**Simulação dos efeitos de sementes no processo de cristalização  
de hidróxido de alumínio**

**SÃO PAULO**

**2021**

Nome: FRANCO, Thiago Teixeira

Título: Simulação dos efeitos de sementes no processo de cristalização de hidróxido de alumínio

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Aprovado em: 01 de setembro de 2021

#### Banca Examinadora

Prof. Dr.(a): Marcelo Martins Seckler

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.(a): Wagner da Silva Lima

Instituição: Nexa Resources

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.(a): Carlos Eduardo Pantoja

Instituição: Protech Engenharia

Julgamento: Aprovado

**THIAGO TEIXEIRA FRANCO**

**Simulação dos efeitos de sementes no processo de cristalização  
de hidróxido de alumínio**

**Versão Revisada**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do  
título de Mestre

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler


**SÃO PAULO**


**2021**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de outubro de 2021

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

#### Catálogo-na-publicação

Franco, Thiago

Simulação dos efeitos de sementes no processo de cristalização de hidróxido de alumínio / T. Franco – versão corr. -- São Paulo, 2021.

77 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Modelos matemáticos 2.Processos Químicos 3.Granulometria - Distribuição 4.Cristalização industrial 5.Simulação de processos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

## RESUMO

FRANCO, Thiago Teixeira. **Simulação dos efeitos de sementes no processo de cristalização de hidróxido de alumínio**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Neste trabalho o processo de cristalização de hidróxido de alumínio foi simulado por modelamento matemático que relaciona os fenômenos de cristalização com os balanços mássico, energético e populacional em uma cadeia de cristalizadores contínuos em resfriamento. Dados industriais foram coletados por um extenso período para validação do modelo matemático e para a calibração do simulador. O tamanho das partículas das sementes alimentadas ao processo foi variado para a observação da qualidade do produto e dos indicadores de desempenho. Houve boa concordância entre modelo e dados industriais, com desvio de 2,6% no tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ), de 2,2% na produção de alumina e de 1,6% na produtividade de cristalização. Foi mostrada a necessidade de um processo de classificação de sementes eficiente, em que sementes de baixa granulometria alimentam o início da cadeia de cristalizadores e sementes de granulometria alta alimentam os cristalizadores intermediários. Foi mostrado que o simulador é uma ferramenta útil para prever a qualidade do produto e o desempenho do processo, auxiliando na tomada de decisão para distúrbios de processo, intervenções programadas e não programadas e para otimização do layout da cadeia de cristalizadores.

Palavras-chave: Simulação de processos. Modelamento matemático. Distribuição granulométrica. Balanço populacional. Cristalização industrial. Cinética de cristalização.

## ABSTRACT

FRANCO, Thiago Teixeira. **Simulation of seed effects on aluminium hydroxide crystallization process**. 2021. Dissertation (Master's degree in Chemical Engineering) - Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2021.

In this work, the crystallization process of aluminium hydroxide was simulated by mathematical modeling that relates crystallization phenomena with mass, energy and population balances in a continuous crystallizers chain under cooling. Industrial data were collected for an extended period for validation of the mathematical model and for the simulator calibration. The particle size of the seeds fed to the process was varied for the observation of product quality and performance indicators. There was good agreement between model and industrial data, with deviation of 2.6% in the mean particle size ( $d_{50}$ ), 2.2% in alumina production and 1.6% in crystallization yield. The need for an efficient seed classification process was shown, in which low granulometry seeds must feed the beginning of the crystallizers chain and seeds of high granulometry must feed the intermediate crystallizers. It has been shown that the simulator is a useful tool to predict product quality and process performance, assisting in decision making for process disturbances, scheduled and unscheduled interventions and for optimizing the layout of the crystallizer chain.

Keywords: Process simulation. Mathematical modelling. Particle size distribution. Populational balance. Industrial crystallization. Crystallization kinetics.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 O processo Bayer.....	5
2.2 Indicadores de Desempenho de Processo.....	7
2.3 Cristalização de Hidróxido de Alumínio a partir de soluções cáusticas.....	10
2.4 Modelagem e simulação da cristalização de hidróxido de alumínio.....	14
2.5 Síntese.....	19
<b>3. DESENVOLVIMENTO DO MODELO .....</b>	<b>21</b>
3.1 Processo de Cristalização .....	21
3.2 Hipóteses .....	23
3.3 Solubilidade em soluções cáusticas.....	24
3.4 Cinética de Crescimento.....	25
3.5 Cinética de Aglomeração.....	26
3.6 Cinética de Nucleação .....	27
3.7 Balanço Populacional .....	28
3.8 Balanço de Massa .....	29
3.9 Balanço de Energia.....	30
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>31</b>
4.1 Avaliação e validação dos modelos.....	31
4.2 Simulação do processo de cristalização.....	37
4.3 Amostragens e análises laboratoriais.....	39
4.4 Estudo de impacto da alimentação de semente de hidróxido de alumínio .....	41
4.5 Síntese.....	43
<b>5. DISCUSSÃO E RESULTADOS .....</b>	<b>45</b>
5.1 Calibração do modelo matemático .....	45
5.2 Estudo do efeito dos tamanhos e das proporções das sementes .....	55
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>61</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>67</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO E.....</b>	<b>72</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Em 2018, a produção mundial de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) totalizou cerca de 142 milhões de toneladas<sup>1</sup>. Além de matéria prima para produção do alumínio, a alumina pode ser utilizada em aplicações industriais que incluem cerâmicas, refratários, abrasivos, pigmentos para tintas, aditivos em polímeros, catalisadores de reações, dentre outras.

A alumina é produzida tradicionalmente pelo processo Bayer, desenvolvido por Karl Joseph Bayer em 1888. Nesse processo há a extração dos hidróxidos de alumínio da bauxita, como a gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a boemita  $\text{AlO}(\text{OH})$  e diáspora  $\text{AlO}(\text{OH})$  por contato com solução cáustica concentrada e aquecida. A bauxita também possui compostos como o quartzo, hematita, magnetita, siderita, goethita, caulinita e outros, que são removidos do processo por separação sólido-líquido. A solução cáustica, rica em íons de alumínio, é resfriada e enviada a tanques onde ocorre o processo de cristalização de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Posteriormente, o hidróxido de alumínio é filtrado e enviado para o processo de calcinação, em que a umidade e as moléculas de água são removidas de sua estrutura cristalina pela energia de combustão fornecida, gerando o produto conhecido por alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Caso seja desejado produzir alumínio metálico, a alumina segue para uma etapa de redução eletrolítica.

Uma etapa importante do processo Bayer é a cristalização de hidróxido de alumínio a partir de solução cáustica, pois requer controle de granulometria das partículas. É necessário que atinjam tamanho mínimo e que sejam resistentes para não sofrerem fissura nas etapas subsequentes. Partículas finas resultantes da cristalização ou de fissura de partículas podem ser emitidas ao ambiente junto aos gases de combustão dos calcinadores ou ainda se tornarem resíduo no processo de redução eletrolítica, onde, por não conseguirem reagir no banho eletrolítico, são capturadas pelo sistema de tratamento de ar, caracterizando, em ambos os casos, problemas ambientais.

Realizar a etapa de cristalização somente por resfriamento da solução, não conduz à granulometria de produto desejada por produzir grandes quantidade de partículas finas, por isso adiciona-se a ela partículas já cristalizadas, as quais funcionam como sítios para a formação do

---

<sup>1</sup> <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/> - 01/05/2019



cristal. Essa adição de sementes ocorre com material produzido no próprio processo de cristalização.

Após o processo de cristalização existe a etapa de classificação, entre o produto (partículas de granulometria desejada) e as sementes, normalmente por hidrociclonagem ou por decantação. O produto classificado é filtrado e calcinado, gerando a alumina. As sementes geralmente são classificadas novamente antes de retornarem ao processo de cristalização.

O sistema de cristalização envolve dezenas de cristalizadores. Parte das partículas resultantes da cristalização juntamente com as outras que não atingiram a granulometria adequada retornam para realimentar o processo, caracterizando assim um processo complexo e de resposta não imediata, em que há ciclos de afinamento e engrossamento das partículas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  no final da cadeia de cristalizadores. Então, o controle desse sistema tem impacto direto nos indicadores de desempenho, como a produtividade, a produção e a qualidade do produto (índice de quebra, composição química e granulometria). Basicamente, a produtividade da planta determina a quantidade de solução cáustica circulante necessária para atingir a produção alvo. Quanto menor a produtividade, mais solução cáustica circulante é necessária para atingir a produção alvo, conseqüentemente aumenta-se o consumo específico de insumos como vapor e soda cáustica no processo. A qualidade da alumina produzida é de grande importância para os processos seguintes, como por exemplo o de redução eletrolítica para produção do metal líquido Al: partículas pequenas de alumina geram um resíduo de processo. Produtividade e qualidade são dois indicadores conflitantes entre si e a eficiência no processo de cristalização, na maioria das refinarias de alumina, consiste em balanceá-los perante experiência operacional, que permite obter produtos especificados, mas é insuficiente para maximizar os indicadores citados. Para isso, é desejável um bom entendimento dos fundamentos do processo e do uso de recursos de modelagem matemática. Não por acaso, muitas publicações foram feitas sobre modelagem matemática da cristalização de hidróxido de alumínio e a importância dessa etapa do processo Bayer reflete a quantidade de patentes criadas desde os primórdios da produção de alumina em escala industrial.

A cristalização de hidróxido de alumínio é extensamente estudada em universidades e centros de pesquisas de grandes empresas. Hoje, existem mais de 100 refinarias no mundo, com capacidades de produção anual entre 120.000 e 6.400.000 toneladas de alumina<sup>2</sup>. Os tanques de cristalização

---

<sup>2</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_alumina\\_refineries](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_alumina_refineries) - 15/06/2019

são enormes por se tratar de um processo muito lento, podendo demandar entre 30 a 100 horas de tempo de residência, o que exige o atingimento de altas produtividades de planta para justificar uma produção economicamente viável. Todos estes fatos corroboram para o grande interesse de acelerar e melhorar o processo de cristalização de hidróxido de alumínio.

Muitas publicações foram feitas a respeito dos mecanismos de cristalização de hidróxido de alumínio em meio cáustico, sobre suas relações com os parâmetros de processo e sua incorporação em modelos matemáticos. A refinaria de alumina da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) executa o controle de processo de cristalização por meio de planilhas de programa computacional comercial, utilizando modelos e técnicas antigas, de pouca flexibilidade. Além disso, ela não possui um modelo que considere os fenômenos de cristalização (nucleação, aglomeração e crescimento), os quais ocorrem concomitantemente em cada cristalizador e que são influenciados pela distribuição granulométrica das sementes alimentadas e por todos os outros parâmetros de processo.

O presente trabalho tem por objetivo entender a influência das condições de cristalização de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , como a vazão de sementes e de licor cáustico, temperaturas, concentração cáustica e de sólidos, volume total de tanques e distribuição granulométrica sobre os indicadores de produtividade, produção e qualidade do produto.

Para essa finalidade, será desenvolvido um modelo matemático global com expressões para a cinética dos processos elementares de nucleação primária heterogênea, crescimento e aglomeração para representar a operação da planta industrial. As expressões dos processos elementares serão estudadas e avaliadas individualmente e ajustadas. O modelo global será ajustado aos dados experimentais da planta industrial para fornecer a evolução granulométrica das partículas do produto no final da cadeia de cristalizadores. Com o modelo ajustado, serão realizadas simulações variando-se a distribuição granulométrica das sementes do processo e a proporção mássica entre as sementes para a avaliação da distribuição granulométrica do produto e da produtividade da cristalização. Ao final, será proposto uma política operacional para melhorar a produtividade e a qualidade das partículas geradas no processo.



## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 O processo Bayer

Um fluxograma esquemático do processo Bayer está ilustrado na Figura 1. Popularmente, o processo é dividido entre área vermelha e área branca. A área vermelha compreende o processamento da bauxita com licor cáustico até a remoção dos resíduos e a área branca compreende o tratamento do licor cáustico para extração do hidróxido de alumínio até a devolução do licor para área vermelha.

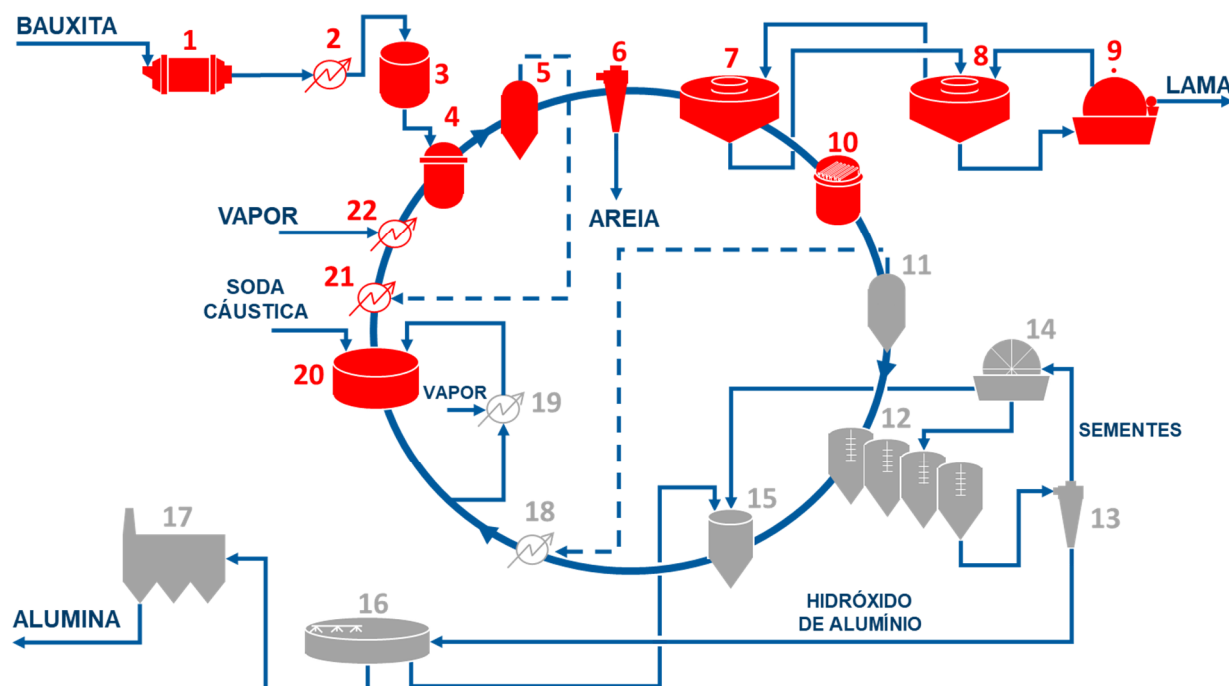


Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo Bayer para produção de alumina.

Inicialmente, a bauxita é introduzida no processo de moagem úmida (1), em que é misturada com licor cáustico para redução de granulometria e aumento de área superficial. A polpa formada segue para baterias de trocadores de calor (2) onde é aquecida. Em seguida, esta polpa de bauxita aquecida é enviada a tanques reatores (3) de baixa pressão onde o principal objetivo é a dissolução da caulinita proveniente do minério e sua posterior cristalização em forma de *Desilication Product* (DSP), um complexo formado pelos óxidos de sódio, alumínio e silício.

A polpa resultante segue para reatores pressurizados (4) que recebem licor cáustico, principal insumo do processo Bayer, responsável pela digestão da gibsite do minério, transformando-a em íons  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  que permanecem na fase líquida. A suspensão resultante, a uma temperatura de aproximadamente 144°C, passa por tanques flash (5) para fornecer energia em forma de vapor para trocadores de calor (21), aquecendo licor cáustico e conseqüente resfriando-se para aproximadamente 102°C.

A partir disso, a suspensão segue para um extenso circuito de separação sólido-líquido, com classificadores de areia (6), decantadores (7 e 8) e filtros de tambor rotativo (9), com o objetivo de separar os principais rejeitos do processo como a areia e a lama e recuperar o licor cáustico contido nos mesmos.

A parte líquida, separada no overflow do primeiro decantador passa por filtros horizontais (10) e entra na área branca, que se inicia com um sistema de resfriamento, chamado *Heat Interchange Departments* (HIDs), constituído de tanques flash (11) e trocadores de calor (18). Já resfriado, o licor é bombeado aos tanques de cristalização (12) onde a cristalização do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ocorre. A suspensão resultante segue para um sistema de classificação (13), onde o produto é separado das sementes grossas e finas, as quais retornam ao processo de cristalização (12). Ambos produtos e sementes passam por etapa de filtração (16 e 14, respectivamente) para recuperação do licor cáustico que é enviado para tanque intermediário (15).

Este licor é aquecido pelos trocadores de calor dos HIDs (18), entrando na área vermelha novamente. Parte dele segue para tanques de estocagem (20) e parte segue para um sistema de evaporação (19). Nesse sistema, vapor vivo é usado para aumentar a temperatura do licor, ocorrendo assim expansão de vapor e concentração do teor cáustico. Este licor concentrado é bombeado para os tanques de estocagem.

Após os tanques de estocagem, há a correção do teor cáustico do licor, acrescentando-se soda cáustica ao processo. O licor cáustico resultante que segue aos trocadores de calor secundários da digestão (21), os quais aproveitam o vapor expandido dos tanques flash (5). Logo em seguida, o licor segue aos trocadores primários da digestão (22) que utilizam vapor vivo para que a temperatura nos reatores pressurizados (4) atinja 144°C. O licor cáustico é misturado à polpa de bauxita nos reatores, fechando o circuito de licor.

## 2.2 Indicadores de Desempenho de Processo

Indicadores de desempenho de processo caracterizam-no em termos de estabilidade, de qualidade do produto e de custos. Os principais indicadores de uma refinaria de alumina estão listados a seguir.

### 2.2.1 Consumo Específico de Bauxita

Aponta a quantidade (em toneladas) de bauxita consumida (1) para produzir 1 tonelada de produto (alumina). Está intimamente relacionado com a qualidade do minério processado e com o rendimento da extração do mineral de alumínio no processo. É calculado pela expressão:

$$\text{Consumo Específico de Bauxita (t/t)} = \frac{\text{Massa de Bauxita Consumida}}{\text{Massa de Alumina Produzida}}$$

### 2.2.2 Recuperação de Bauxita

Indica o rendimento de extração dos minerais de alumínio no processo. Aponta a porcentagem de diáspora, boemita e gibbsita na base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina) recuperada no licor cáustico do processo sobre o total introduzido na bauxita. A fração restante compreende as perdas pelos resíduos (areia e lama). A recuperação de bauxita é calculada por:

$$\text{Recuperação de Bauxita (\%)} = 100 \times \frac{\text{Massa de Alumina Dissolvida}}{\text{Massa de Alumina na Bauxita}}$$

### 2.2.3 Consumo Específico de Vapor

Aponta a quantidade de vapor (em toneladas) consumida para produzir 1 tonelada de alumina. Basicamente, a maior fração do vapor utilizado no processo é para o aquecimento o licor cáustico (22), garantindo a extração do mineral. Está intimamente relacionado à eficiência energética de equipamentos como trocadores de calor e tanques flash e com a produtividade da planta. Outra fração menor de vapor é consumida na unidade de evaporação (19), que tem importante papel de controle de volume na planta, evaporando a água e concentrando o licor cáustico. Esse indicador é calculado pela seguinte expressão:

$$\text{Consumo Específico de Vapor (t/t)} = \frac{\text{Massa de Vapor Consumido}}{\text{Massa de Alumina Produzida}}$$

#### 2.2.4 Consumo Específico de Soda

Quantidade de soda cáustica NaOH (em quilos) utilizada no processo para cada tonelada de alumina produzida. Teoricamente, em regime permanente o consumo específico de soda no processo (no tanque 20) é igual a somatória da perda específica de soda através dos resíduos (areia e lama) e do produto (alumina), para manutenção do teor cáustico do licor circulante. O consumo específico de soda é calculado pela seguinte expressão:

$$\text{Consumo Específico de Soda (kg/t)} = \frac{\text{Massa de Soda Cáustica Consumida}}{\text{Massa de Alumina Produzida}}$$

#### 2.2.5 Produção de Alumina

A produção de alumina é simplesmente a vazão de produto em toneladas por unidade de tempo. Este indicador é utilizado para o cálculo de outros indicadores específicos, como exposto acima.

Outros indicadores também são monitorados no processo Bayer, principalmente com relação a eficiências de equipamentos ou de áreas produtivas.

A expressão matemática usada para calcular a produção é:

$$\text{Produção de Alumina} = \text{Vazão Volumétrica} \times \text{Produtividade da Cristalização} \quad (\text{A})$$

A vazão volumétrica é o volume de solução total que é alimentado aos tanques de cristalização em um determinado período.

#### 2.2.6 Produtividade da Cristalização

A produtividade da cristalização é a recuperação, na forma de cristais, do hidróxido de alumínio contido no licor cáustico, mensurado em gramas de  $\text{Al(OH)}_3$  cristalizado por litros de licor introduzido nos tanques de cristalização (g/L). Ela é útil para estimar a quantidade de licor cáustico circulante (em  $\text{m}^3/\text{h}$ ) necessária para atingir a produção alvo de alumina (em toneladas por dia). Nesta pesquisa, mostraremos que a produtividade possui forte relação com os balanços

de massa e populacional nos tanques de cristalização (12) e com o processo de classificação de produto e sementes (13).

A expressão matemática usada para o cálculo de produtividade é:

$$\textit{Produtividade da Cristalização} = TC_{ent} \cdot (A/C_{ent} - A/C_{sai}) \quad (B)$$

Em que:

$TC_{ent}$ : teor cáustico ou concentração cáustica na fase líquida, ou seja, dos íons de sódio no meio aquoso (usualmente medida em gramas de  $Na_2CO_3$  por litro de solução)

$A/C_{ent}$ : relação entre a concentração de alumina contida na fase líquida pelo teor cáustico na alimentação da cadeia de tanques

$A/C_{sai}$ : relação entre a concentração de alumina contida na fase líquida pelo teor cáustico na saída da cadeia de tanques

Para o cálculo do indicador de produtividade, considera-se que o perfil de concentração cáustica não varia, ou seja, assume-se que  $TC_{ent}$  é igual ao  $TC_{sai}$ . Essa é uma prática comum entre as refinarias de alumina para tornando a resolução do cálculo de produtividade mais prática.

A quantidade de alumina não recuperada (medida através do  $A/C_{sai}$ ), que permanece no licor, retorna para o início do processo Bayer (área vermelha) e é um importante indicador para avaliação da produtividade da cristalização. Altos valores de alumina no licor de retorno contribuem para a redução da produtividade de cristalização (expressão B) e conseqüentemente para a redução da produção (expressão A). Existem maneiras imediatas de compensar esta redução na produtividade, como aumentando a vazão volumétrica de licor circulante no processo (impacto direto na produção de acordo com a expressão A) ou aumentando o consumo de bauxita (impacto no aumento do  $A/C_{ent}$  de acordo com a expressão B) para se produzir a mesma quantidade de alumina. Normalmente, as refinarias optam por aumentar a vazão de licor circulante ao invés do consumo de bauxita, para evitar entupimentos nos tanques e tubulações e perdas de alumina aproveitável no circuito de decantação (7 e 8) e filtração de segurança (10). Outras maneiras de compensar a redução na produtividade da cristalização é aumentando o volume disponível de tanques de cristalização ou aumentando-se a pureza do licor com a realização de purgas e com unidades de purificação para remoção de impurezas (impactando diretamente para redução do  $A/C_{sai}$ ).



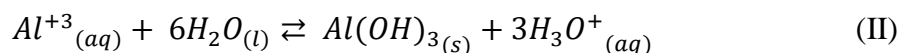
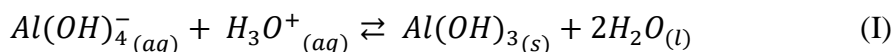
## 2.2.7 Qualidade do Produto

A qualidade do produto é expressa pela granulometria da alumina produzida ao final de todo o processo, a qual deve apresentar valores inferiores a 8% de massa passante na malha de 44  $\mu\text{m}$ . É resultado do processo de cristalização (12), de classificação (13) e das quebras de partículas durante o transporte em tubulações, calhas, esteiras e estocagem. Excesso de finos no final do processo de cristalização traz diversas complicações aos processos seguintes, como dificuldade da classificação de sementes (seja por decantação ou hidrociclonação), perda de eficiência nas operações de lavagem e filtração, além de perdas de produção na calcinação e na redução eletrolítica em alumínio metálico.

## 2.3 Cristalização de Hidróxido de Alumínio a partir de soluções cáusticas

### 2.3.1 Espécies químicas e solubilidade

A cristalização de hidróxido de alumínio em soluções aquosas pode ocorrer por dois caminhos, conforme as espécies químicas predominantes<sup>[1]</sup>:



Além das espécies mostradas nas duas equações químicas acima, outras espécies iônicas de alumínio podem existir em soluções aquosas, cujas concentrações são fornecidas pelo diagrama de equilíbrio<sup>[2]</sup> mostrado na Figura 2. O processo Bayer ocorre com soluções alcalinas, então de acordo com o diagrama, a Reação (I) é a responsável pela cristalização de hidróxido de alumínio nesse contexto. Além das espécies presentes na Reação (I), nas soluções de processo Bayer são encontradas espécies como fluoreto, cloreto, fosfato, sulfato, carbonato, hidróxido, sódio, ferro, silício, cálcio e íons de substâncias orgânicas, provenientes da bauxita e dos insumos utilizados no processo.

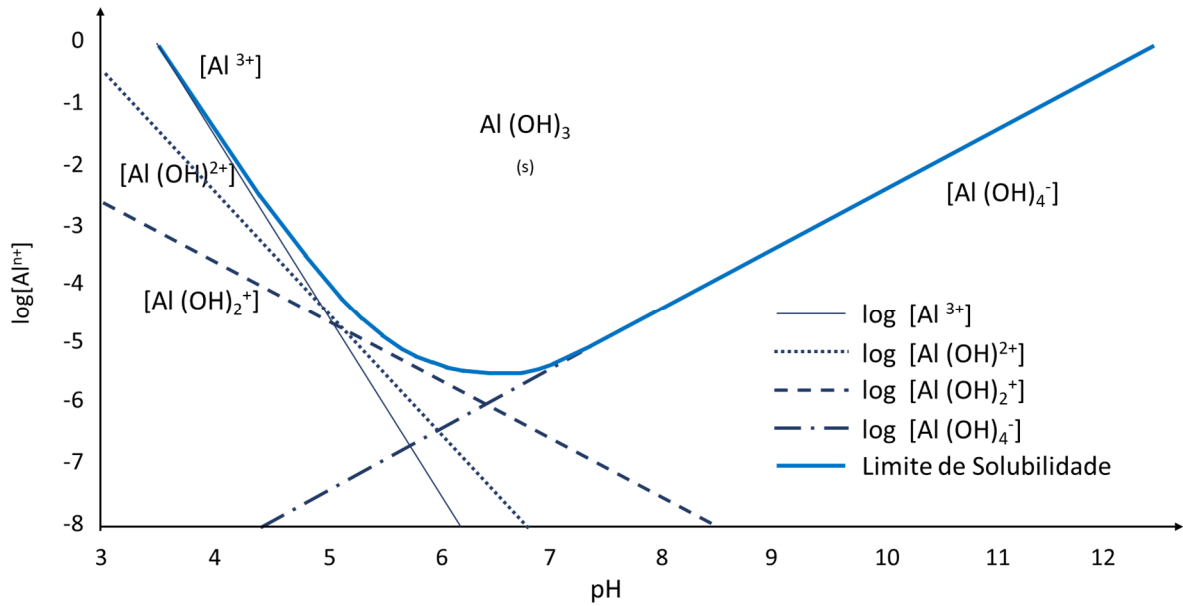
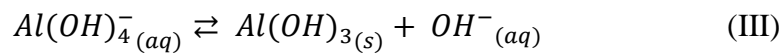


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do Al em função do pH.  
 Fonte: Crespilho e Rezende (2004)

Essas espécies influenciam na solubilidade do hidróxido de alumínio em soluções cáusticas. As soluções cáusticas das refinarias possuem pH acima de 14 e a Reação (I) é comumente escrita adicionando-se duas hidroxilas a cada lado da equação, resultando na seguinte formulação:



Segundo Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup>, vários autores da literatura criaram modelos para descrever a solubilidade do hidróxido de alumínio em soluções cáusticas em refinarias de alumina específicas. Infelizmente, a maioria desses modelos usavam relações empíricas que não podiam ser utilizadas em faixas de teor cáustico e de temperatura diferentes. Outra limitação, era o fato de não considerarem os efeitos das impurezas do licor, como substâncias inorgânicas e orgânicas, as quais podem modificar substancialmente a solubilidade do hidróxido de alumínio nas soluções alcalinas. Outros autores criaram modelos termodinâmicos para expressarem os coeficientes de atividade dos compostos iônicos existentes do licor, para assim descreverem a solubilidade. Alguns desses modelos não incluíam a presença de impurezas no licor ou não consideravam faixas de operação extensas o bastante, causando o mesmo problema dos modelos empíricos existentes. Já os modelos que incluíam impurezas, consideravam inúmeros compostos iônicos, traziam erros números ao tentar rodar as inúmeras equações com as inúmeras constantes, tornando a resolução computacional instável.

### **2.3.2 Mecanismos de cristalização**

Industrialmente, o processo de cristalização de hidróxido de alumínio ocorre em tanques agitados, em batelada ou em regime contínuo, representado pela etapa (12) da Figura 1. Essa etapa é a principal responsável pelos indicadores de produtividade da planta e de qualidade do produto, podendo ocorrer através de três mecanismos: nucleação, crescimento e aglomeração.

#### **2.3.2.1 Nucleação**

A nucleação consiste no nascimento de novas partículas na solução. Em uma solução livre de sólidos, a formação de cristais inicia-se pelo processo de nucleação primária. O tipo de núcleo formado e a taxa de nucleação são primordiais para a distribuição populacional de partículas e o controle desse processo é essencial para a obtenção da especificação de qualidade do produto.

Se a formação dos núcleos acontecer sobre outras mínimas partículas de impureza (areia, pó ou qualquer tipo sujeira), em que a nucleação ocorre preferencialmente, esse processo é conhecido como nucleação primária heterogênea. Se a solução já contém cristais suficientemente grandes, estes podem reproduzir núcleos de sua superfície, naturalmente ou por quebra e atrito, fato que caracteriza a nucleação secundária.

De acordo com a teoria, não há a formação espontânea de núcleos de imediato. A Figura 3, retirado de Lewis e Seckler<sup>[4]</sup> (2015), representa um gráfico com a zona meta estável entre a curva de solubilidade e o limite metaestável de um soluto em uma solução. Nessa região a solução permanece supersaturada sem a aparição de núcleos até o limite metaestável ser ultrapassado.

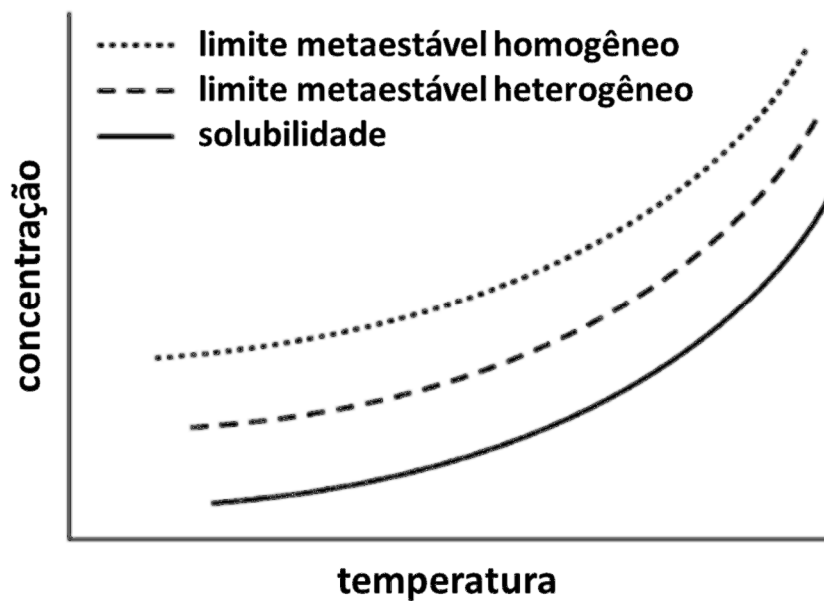


Figura 3 - Limites metaestáveis para nucleação homogênea e heterogênea em função da temperatura  
 Fonte: Lewis e Seckler (2015)

### 2.3.2.2 Crescimento

O crescimento é o fenômeno de deposição de partículas na superfície dos cristais. A taxa de crescimento, também conhecida por taxa de crescimento linear, é o quanto a face da partícula se deslocou na direção normal a si mesma em relação a uma unidade de tempo. Os principais fatores que influenciam na taxa de crescimento são: a supersaturação, a natureza do solvente e as impurezas contidas na solução.

O processo de crescimento de um cristal pode ser dividido em duas etapas: a difusão das unidades de crescimento do seio da solução até a face do cristal e a integração das unidades à essa superfície.

### 2.3.2.3 Aglomeração

A aglomeração é o mecanismo de cristalização em que dois ou mais cristais em contato permanecem tempo suficiente para que pontes cristalinas cresçam entre as partículas. Esse fenômeno gera partículas resistentes e estáveis, sendo este um papel importante para qualidade do produto em processos industriais de cristalização.

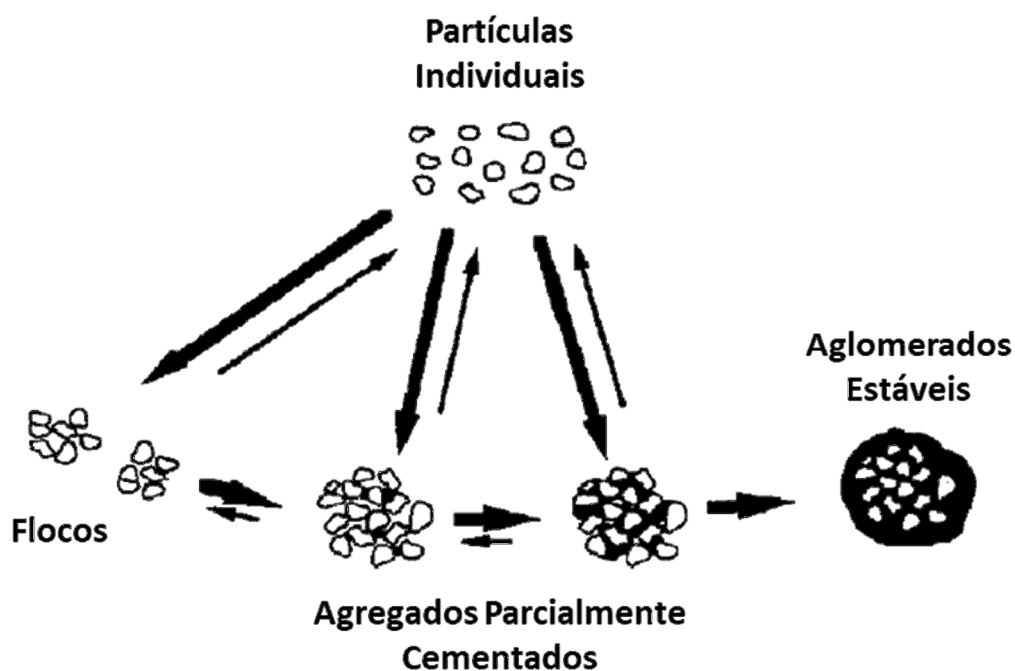


Figura 4 - Etapas da formação de aglomerados cristalinos  
 Fonte: Ilievski e White (1994)

Segundo Lewis e Seckler<sup>[4]</sup>, o processo de aglomeração também pode ser separado em etapas:

- a) transporte e colisão de partículas;
- b) contato entre as partículas por tempo suficiente para formação de agregados;
- c) possível quebra de agregados;
- d) cementação dos agregados por crescimento para formação de aglomerados.

Essas etapas podem ocorrer concomitantemente e a Figura 4 de Ilievski e White<sup>[5]</sup> faz essa ilustração.

## 2.4 Modelagem e simulação da cristalização de hidróxido de alumínio

Nas décadas de 50 e 60, Hermann<sup>[6,7]</sup>, Wrigge e Ginsberg<sup>[8,9]</sup>, Gingsberg<sup>[10]</sup>, Sato<sup>[11]</sup>, Kuznetsov et al.<sup>[12,13]</sup>, Calvet e Thibon<sup>[14,15]</sup>, Lanaspèze e Eyraud<sup>[16,17]</sup>, Maricic et al.<sup>[18,19]</sup>, Lyapunov et al.<sup>[20,21]</sup> publicaram sobre a cristalização de hidróxido de alumínio em soluções de aluminato de sódio. Entretanto, esses estudos foram realizados em condições distantes da realidade industrial.

Nessa época, técnicas como a microscopia eletrônica de varredura auxiliaram na identificação dos fenômenos que ocorriam na cristalização do hidróxido de alumínio:

- a) cristais apresentam crescimento, aumentando o tamanho de partícula;
- b) sementes induzem a nucleação de novas partículas<sup>[22]</sup>;
- c) existe considerável quebra de partículas;
- d) aglomeração ocorre pela união de partículas. Este fenômeno para formação de cristais resistentes foi descoberto por Kuznetsov<sup>[23]</sup> e nomeado no princípio por intercrystalização de contato por Maricic<sup>[24]</sup>.

A partir disso, passou a ser comumente aceito que a cristalização do hidróxido de alumínio era resultado de mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração.

Em 1970, Misra e White<sup>[25]</sup> conduziram experimentos em laboratório para mostrar microscopicamente a diferença entre os três mecanismos de cristalização. Um ano depois, apresentaram modelos cinéticos<sup>[26]</sup> para a taxa de crescimento e de nucleação para cristalizadores de hidróxido de alumínio em batelada, baseados em balanço populacional.

Em 1975, Low e White<sup>[27]</sup> publicaram modelo matemático para cristalizador em batelada incorporando mecanismo de aglomeração, não aplicável para processos contínuos.

Em 1976, Halfon e Kaliaguine propuseram modelo matemático de crescimento<sup>[28]</sup> e de aglomeração<sup>[29]</sup>, embasados com experimentos laboratoriais para cristalizadores em batelada. No primeiro, concluíram que existe um período de indução para o fenômeno de crescimento. No segundo, notou-se que o mecanismo de aglomeração acontece no período de indução e o modelo proposto considera esse fenômeno produto da frequência de colisões binárias e um fator de probabilidade de combinação dos diferentes tamanhos de partículas.

Em 1978, Overbey e Scott<sup>[30]</sup> desenvolveram modelo empírico de cristalizador em batelada usando área superficial das sementes. O modelo é muito restrito devido ao fato de não considerar os mecanismos de nucleação e de aglomeração, considerando somente o de crescimento. Ainda naquele ano, Randolph e Tan<sup>[31]</sup> modelaram e simularam um sistema de cristalização com estágio de classificação e reciclo de sementes. Eles se basearam em balanço populacional em regime contínuo para simular somente um cristalizador e para o classificador foi utilizado conceito simples de curva de desempenho, gerando uma única corrente de reciclo. Além disso, o modelo não levou em consideração o mecanismo de aglomeração.

Em 1979, Muller e Johnson<sup>[32]</sup> usaram abordagem muito parecida à de Randolph e Tan, desenvolvendo método de solução por matriz para sistema de cristalização com reciclo em

regime contínuo, utilizando única corrente de reciclo também. A vantagem dessa nova simulação foi a possibilidade de incluir efeitos dinâmicos.

Em 1982, Mordini e Cristol<sup>[33]</sup> desenvolveram modelo matemático para regime contínuo com a limitação de não considerar o fenômeno de aglomeração. No mesmo ano, Steinemann e Tschampfer<sup>[34]</sup> criaram simulação completa do processo Bayer, usado num projeto de expansão de uma unidade industrial de alumina tipo “floury”, que passou a produzir alumina tipo “sandy” pela adição de sistema de classificação no processo de cristalização. Infelizmente, este não apresenta uma explicação clara sobre o modelo de cristalização e classificação. Chen et al.<sup>[35]</sup> utilizaram o simulador ASPEN para modelar sistema de cristalização e classificação, alegando que incorporava cinética de reação rigorosa, apesar de que detalhes não foram dados. Shah et al.<sup>[36]</sup> também utilizaram o simulador de processos ASPEN para descrever sistema de cristalização e classificação.

Na década de 80 do século XX, muitos modelos de nucleação e crescimento já eram amplamente conhecidos, sendo o maior desafio, a criação de modelos de aglomeração representativos e fiéis a cada setup de cristalizadores das refinarias.

Em 1984, Steemson et al.<sup>[37]</sup> construíram modelo de regime permanente e contínuo com a possibilidade de adicionar múltiplos estágios de cristalizadores, que contemplavam os mecanismos de crescimento, nucleação e aglomeração. Além de sistema de classificação contínua, com a versatilidade de considerar múltiplas vazões de reciclo e de by-pass das sementes. Utilizaram o FORTRAN 77 para escrita do código, que continha mais de 2000 linhas.

Em 1986, Sang<sup>[38]</sup> conduziu experimentos em escala laboratorial de cadeia com 3 cristalizadores contínuos para criação de simulação que reproduzisse a produtividade, a resistência e a distribuição granulométrica das partículas no sistema variando a velocidade de rotação de agitadores mecânicos.

Em 1988, White e Bateman<sup>[39]</sup> propuseram um novo modelo do fenômeno de crescimento. Experimentalmente, comprovaram que a taxa de crescimento decaía inversamente à raiz quadrada da concentração cáustica, mantendo a supersaturação constante. Dessa maneira, expressaram a taxa de crescimento em função da supersaturação e da concentração cáustica em termos separados. Ainda este ano, Randolph e Larson<sup>[40]</sup> desenvolveram modelo matemático para cristalizadores em regime contínuo que considera os mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração simultaneamente.

Com o desenvolvimento relatado, a partir da década de 80, o modelamento matemático e a simulação de processo começaram a ser utilizados amplamente para a melhoria de processos, com o intuito de tornar a produção ambientalmente sustentável e de aumentar a eficiência energética nas refinarias de alumina. Kirke<sup>[41]</sup> fez um amplo relato sobre as melhorias e tendências no processo Bayer:

- a) operação com teores cáusticos altos, apesar das perdas de soda cáustica e de resistência mecânica das partículas de alumina;
- b) aumento na vazão mássica de sementes;
- c) diminuição na potência de agitação dos cristalizadores;
- d) controle de qualidade da alumina produzida, pela utilização de sistemas de remoção de impurezas do licor e pelo desenvolvimento de novas estratégias para alimentação de sementes nos cristalizadores, como por exemplo, separação dos processos de aglomeração e de crescimento em estágios diferentes (Tschampfer<sup>[42]</sup>);
- e) controle de processo, através de analisadores automáticos e do auxílio de cinética de reação e modelos matemáticos confiáveis.

Em 1992, Audet e Larocque<sup>[43]</sup> publicaram sobre o desenvolvimento do simulador chamado Hyprod (específico para produção de alumina), o qual disponibiliza modelo matemático para os mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração, além de sistema de classificação, prevendo a distribuição granulométrica para cada tanque de cristalização do sistema modelado. Os parâmetros cinéticos podem ser calibrados para diferentes plantas e há possibilidade de simulações no regime dinâmico.

Em 1995, Ilievski e White<sup>[44]</sup> desenvolveram uma formulação de balanço populacional para cristalização de hidróxido de alumínio em regime contínuo com novo modelo de aglomeração. Compararam os resultados do modelo com experimentos realizados em cristalizador de bancada.

Em 1996, Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup> desenvolveram modelo termodinâmico para o equilíbrio de solubilidade do hidróxido de alumínio, levando em consideração a influência das principais impurezas dos licores Bayer, nos coeficientes de atividade da Reação (III). Para isso, fizeram um amplo desenvolvimento em laboratório com uma matriz de 92 amostras de licor, variando a concentração de cáustico de 4 a 400 g/L (expressos em Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), a temperatura de 55 a 175°C e as impurezas como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 0 a 50 g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0 a 55 g/L, NaCl de 0 a 70 g/L e compostos orgânicos de 0 a 33 g/L. O modelo de Rosenberg e Healy contempla um erro típico no equilíbrio de solubilidade de  $\pm 1,2$  g/L e 95% de correlação, sendo o modelo mais aceito até o dia de hoje.



Em 1997, Misra e Soi<sup>[45]</sup> publicaram sobre o desenvolvimento de programa computacional com modelo simples de crescimento para cristalização. O programa computacional acessava os dados industriais historizados e era capaz de se comunicar com sistema de controle e automação, tornando-o uma ferramenta importante para os operadores da sala de controle, aumentando a performance na tomada de decisões e reduzindo a interferência de supervisores. No mesmo ano, Stephenson e Kapraun<sup>[46]</sup> publicaram sobre simulador dinâmico que incluía a cinética para os fenômenos de crescimento e aglomeração e expressão semiempírica para nucleação. Esse simulador calculava a produtividade e a distribuição granulométrica da cristalização para várias configurações de cristalizadores e sistemas de classificação.

Em 2000, Seyssiecq et al.<sup>[47]</sup> modelaram o processo de aglomeração de hidróxido de alumínio em cristizador experimental em supersaturação constante. Foi quantificado o efeito da concentração de sólidos das vazões de semente quanto à cinética de aglomeração. Para isso foram testados vários kernels de aglomeração e fragmentação.

Em 2004, Bennett<sup>[48]</sup> usou o método experimental de Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup> para modelagem da solubilidade da alumina, levando em conta o efeito do fluoreto de sódio (NaF). Bennett utilizou método computacional baseado em redes neurais para resolução do sistema de equações e obteve uma correlação de 99% entre o modelo de alumina de equilíbrio e os dados experimentais. Entretanto, apresenta uso restrito por não oferecer os novos termos e coeficientes do termo de solubilidade.

Em 2007, Livk e Ilievski<sup>[49]</sup> desenvolveram modelo de kernel para aglomeração capaz de descrever esse mecanismo sobre uma ampla faixa de condições de processo, incluindo os regimes laminar e turbulento. Extenso programa experimental foi realizado para cobrir uma vasta gama de temperaturas, supersaturações, tamanhos de sementes e princípios de engenharia de reação química, taxas de cisalhamento e sistemas de agitação.

Em 2011, Zhang et al.<sup>[50]</sup> publicaram modelo de cristalização para prever a distribuição granulométrica através do método de momentos. Utilizaram balanço populacional dinâmico considerando os mecanismos de crescimento, nucleação e aglomeração para simularem um experimento em escala laboratorial. Obtiveram erro relativo de 9% entre modelo e experimento, com grande desvio no número de partículas pequenas, provavelmente devido ao processo de nucleação.

Em 2017, Bekker et al.<sup>[51]</sup> desenvolveram modelo matemático de balanço populacional dinâmico para circuito de cristalizadores em regime contínuo com ciclos de sementes fina e grossa, incorporando cinéticas de crescimento, nucleação e aglomeração. Essas cinéticas foram baseadas em dados experimentais e de planta de mais de dez anos de pesquisa, fazendo melhorias nos modelos já existentes na literatura. O modelo criado prevê resposta dinâmica para a distribuição granulométrica completa do circuito, ponto crucial para avaliação da produtividade da cristalização e da qualidade do produto.

A evolução dos instrumentos e sensores, da conectividade em rede e da computação tornaram acessível os sistemas de monitoramento e controle de processo e aumentaram a velocidade da transferência de dados, fazendo com que novos controles operacionais e ferramentas comerciais fossem desenvolvidos para a conversão dos dados disponíveis em real impacto econômico na indústria de processos químicos.

## 2.5 Síntese

Para o desenvolvimento do estudo dos efeitos da alimentação de sementes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  no processo de cristalização em soluções cáusticas serão considerados os seguintes modelos matemáticos:

- a) solubilidade do hidróxido de alumínio: Rosenberg e Healy (1996). O modelo desenvolvido contempla faixas abrangentes de concentração cáustica (4 a 400 g/L), de temperatura (55 a 175°C) e das principais impurezas existentes no licor Bayer, sendo adequado para o processo industrial da refinaria de alumina da CBA;
- b) cinética de crescimento: White e Bateman (1988). O modelo considera a influência da concentração cáustica como uma variável separada da supersaturação, em que mantendo-se a supersaturação constante, a taxa de crescimento varia com o inverso da raiz, representado melhor o fenômeno de crescimento;
- c) cinética de aglomeração: Livik e Ilievski (2007). O modelo de kernel para aglomeração contempla ampla faixa de condições de processo (temperaturas, supersaturações, tamanhos de sementes e princípios de engenharia de reação química, taxas de cisalhamento e sistemas de agitação), tanto para regimes laminares quanto para regimes turbulentos;
- d) cinética de nucleação: Misra e White (1971). No modelo proposto para nucleação secundária, o fenômeno ocorre na presença de sementes do cristal de hidróxido de alumínio e em faixas de temperatura entre 40°C e 75°C, sendo considerado o seu efeito desprezível

acima de 75°C. A temperatura tem influência significativa no mecanismo de nucleação e por isso será adotado esse modelo;

- e) balanço populacional: Randolph e Larson (1988). O modelo matemático para regime contínuo considera os mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração simultaneamente para o mesmo cristalizador, relacionando o balanço de massa de um sistema de cristalizadores com a distribuição granulométrica das partículas sólidas ao final do processo.

## CAPÍTULO 3

### DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Nesse capítulo, encontra-se o modelo matemático escolhido para representar o processo de cristalização utilizado na unidade industrial da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). Inicialmente, apresenta-se a configuração da cadeia de cristalizadores e as hipóteses do modelo. Em seguida, mostra-se as expressões para a solubilidade e para os fenômenos de cristalização. Finalmente, são apresentadas as expressões de balanço populacional, de massa e energia.

#### 3.1 Processo de Cristalização

O processo de cristalização estudado é representado pelos equipamentos indicados com o número 12 na Figura 1. Na refinaria de alumina da CBA, este processo contempla um total de 75 tanques que podem ser separados em 3 etapas em que ocorrem a cristalização por resfriamento natural. A primeira etapa, consiste em 2 cadeias em paralelo de 5 tanques em série que recebem licor cáustico e semente de baixa granulometria. A segunda etapa consiste em 7 tanques em série, que são alimentados com o produto da primeira etapa e com sementes de granulometria média. A terceira etapa é composta por 12 cadeias em paralelo sendo 11 cadeias com 5 tanques em série e 1 cadeia com 3 tanques em série, que são alimentadas pelo produto da segunda etapa dividindo a vazão volumétrica total para obter-se tempos de residência semelhantes nas cadeias. Este sistema está representado de forma simplificada na Figura 5.

Para reduzir o esforço computacional, propõe-se simplificar o processo usando a configuração de tanques de cristalização ilustrada na Figura 6. Cadeias em paralelo são substituídas por uma só cadeia, e tanques em série são substituídos por um único tanque. Assim, o primeiro tanque (1) representa a primeira etapa, ele é alimentado simultaneamente por licor cáustico e sementes (1) de hidróxido de alumínio para iniciar o processo de cristalização, o qual sem a adição de sementes não aconteceria de imediato (conforme explicação no item 2.2.1.1). O segundo tanque (2) representa a etapa 2 e é alimentado pela suspensão resultante do tanque (1) e com sementes (2) de hidróxido de alumínio e o tanque (3) é alimentado com a suspensão resultante do segundo, não havendo alimentação de sementes.

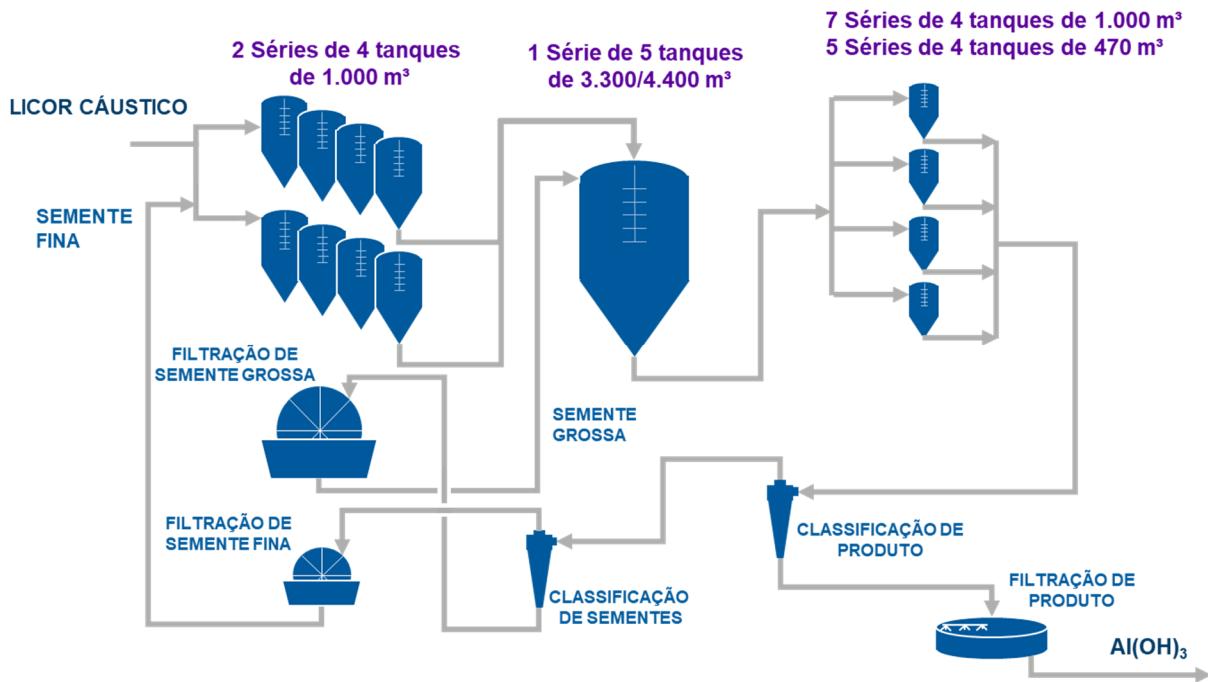


Figura 5 – Fluxograma simplificado da cadeia de cristalizadores e do sistema de classificação de sólidos na refinaria de alumina da CBA

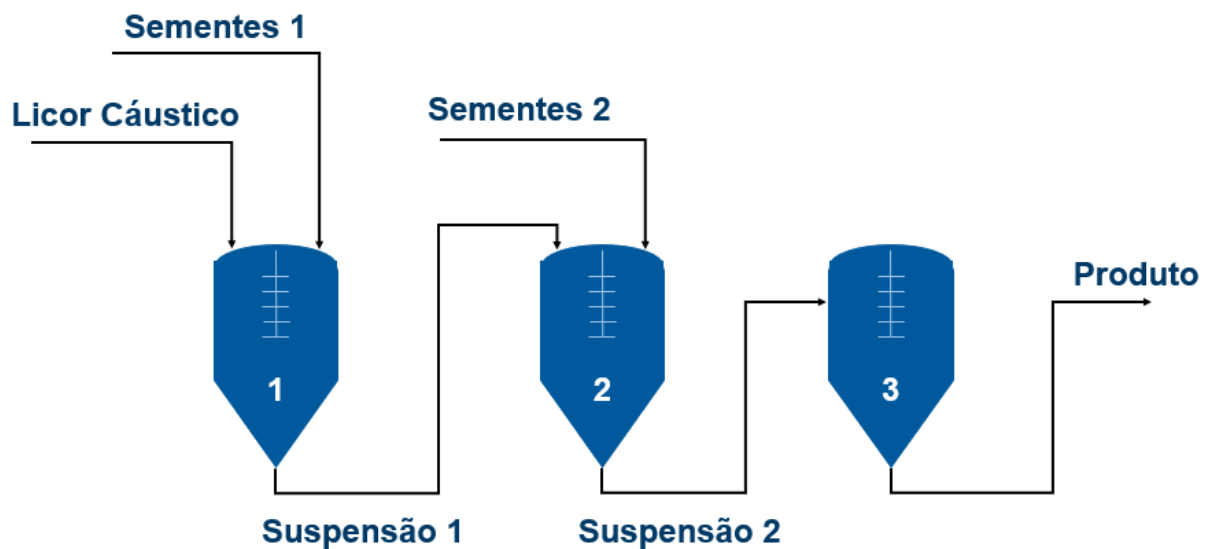


Figura 6 - Layout dos tanques cristalizadores para o estudo

Definiu-se esse layout pois ele captura os aspectos essenciais de cada tanque representado: no cristalizador (1) ocorre predominantemente aglomeração e crescimento, devido a temperatura alta (acima de 75°C, inibindo o fenômeno de nucleação), concentração baixa de sólidos (favorecendo aglomeração), supersaturação alta do licor (favorecendo tanto crescimento quanto

aglomeração); no cristalizador (2) ocorre predominante crescimento por estar ainda em temperaturas altas (acima de 65°C) e concentração de sólidos elevada (desfavorecendo a aglomeração) após a segunda adição de sementes; e o cristalizador (3) em que ainda há a ocorrência de crescimento com supersaturação média-baixa do licor e temperatura abaixo de 65°C que ainda favorece esse fenômeno e também ao de nucleação secundária.

Resumindo, no cristalizador (1) predomina a ocorrência de aglomeração e crescimento, no cristalizador (2), somente crescimento e no cristalizador (3), crescimento e nucleação secundária.

### 3.2 Hipóteses

Para o desenvolvimento do modelo matemático serão consideradas as seguintes hipóteses:

- a) regime de fluxo contínuo e permanente;
- b) a única reação química considerada será a de formação do sólido, Reação (III) do item 2.3.1. Serão desconsideradas reações químicas com as outras espécies presentes no licor cáustico;
- c) as espécies que influenciam na solubilidade de alumina no licor são somente NaOH, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e espécies com carbono orgânico;
- d) a cristalização ocorre por resfriamento proveniente da troca de calor com o meio ambiente. Os cristalizadores não são estágios de equilíbrio, isto é, a supersaturação no cristalizador é importante não apenas para determinação da cinética, mas também determina a quantidade de sólidos formada;
- e) são considerados os processos elementares de nucleação secundária, crescimento cristalino e aglomeração;
- f) o fenômeno de nucleação será considerado apenas para temperaturas iguais ou abaixo de 70°C (Misra e White<sup>[26]</sup>, 1971);
- g) na expressão de aglomeração, para o fator de correção  $\beta_4$  será considerada a curva de alta taxa de cisalhamento devido à alta intensidade de agitação no processo industrial;
- h) existe um diâmetro de partícula limite para a ocorrência do fenômeno de aglomeração (diâmetro de corte para aglomeração);
- i) não será considerado nascimento e morte por ruptura de partículas;
- j) as sementes e os cristais originados da reação são considerados esferas de diâmetro L;
- k) a massa gerada pela nucleação primária de partículas é desprezível;

l) não é considerada a evaporação natural dos cristalizadores.

### 3.3 Solubilidade em soluções cáusticas

Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup> (1996) propuseram uma equação de equilíbrio do hidróxido de alumínio representado na base alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a qual leva em consideração a influência das principais impurezas dos licores Bayer, os quais são constituídos de inúmeras espécies, dentre elas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_7$  e outras, além de suas espécies iônicas.

$$A^* = \frac{0,96197 \cdot C}{\frac{\alpha_0 \sqrt{I}}{1 + \frac{10^{1+\sqrt{I}}}{e^{\frac{\Delta G}{RT}}}} - \alpha_3 I - \alpha_4 I^2} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

$A^*$ : concentração de equilíbrio de alumina no licor em gramas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por litro de solução (g/L). Nota-se que a espécie contida no licor é o  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , porém converte-se a base para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , produto do processo Bayer

$C$ : concentração de sódio no licor contido nas espécies de  $\text{NaOH}$  e  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , convertido em gramas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por litro de solução (g/L). Também é conhecido como teor cáustico

$R$ : constante universal dos gases, 8,3145 J/K.mol

$T$ : temperatura do licor (K)

$\alpha$ : constantes iônicas

$\Delta G$ : energia de dissolução de Gibbs (J/mol)

$I$ : força iônica da solução

Onde:

$$I = 0,01887 \cdot C + \frac{k_1 \cdot [\text{NaCl}]}{58,44} + \frac{k_2 \cdot [\text{Na}_2\text{CO}_3]}{105,99} + \frac{k_3 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]}{142,04} + k_4 \cdot 0,01887 \cdot \text{TOC} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

TOC: concentração carbono orgânico total contido nas espécies de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_7$  em gramas por litro de solução (g/L)

$k_i$ : fatores de correção

Com os seguintes parâmetros:

$$\alpha_0 = -9,2082$$

$$\alpha_3 = -0,8743$$

$$\alpha_4 = 0,2149$$

$$k_1 = 0,9346$$

$$k_2 = 2,0526$$

$$k_3 = 2,1714$$

$$k_4 = 1,6734$$

$$\Delta G = -30.960 \text{ kJ/mol}$$

### 3.4 Cinética de Crescimento

Dentre as inúmeras expressões na literatura para a taxa de crescimento dos cristais de hidróxido de alumínio, será usado a expressão de White e Bateman<sup>[39]</sup> (1988):

$$G = k_G \cdot e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{C}} \cdot \left( \frac{A-A^*}{C} \right)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

G: taxa de crescimento linear de cristais ( $\mu\text{m/s}$ )

$k_G$ : constante de crescimento igual à  $7,40 \cdot 10^{12} \text{ m.L}^{0,5}/(\text{s.g}^{0,5})$ . Valor médio estimado experimentalmente, em que a unidade de peso utilizada é gramas de  $\text{Na}_2\text{O}$

$\Delta E$ : energia de ativação da reação, com relação  $\Delta E/R$  no intervalo de  $8500 \pm 800 \text{ K}$

A: concentração de alumina no licor (g/L)



A\*: concentração de equilíbrio de alumina no licor definida pela Equação 1

### 3.5 Cinética de Aglomeração

A taxa de aglomeração entre partículas de tamanho  $L_i$  e  $L_j$  é expressa por (Lewis e Seckler<sup>[4]</sup>, 2015):

$$r_{agg,ij} = \beta_{aggl}(i,j) \cdot N_i \cdot N_j \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

$\beta_{aggl}(i,j)$ : constante da taxa de aglomeração ou kernel de aglomeração das partículas de tamanho  $L_i$  e  $L_j$

$N_i$ : número de partículas do tamanho  $i$

$N_j$ : número de partículas do tamanho  $j$

Para o mecanismo de aglomeração, será utilizado o modelo de Livk e Ilievski<sup>[49]</sup> (2007) para o cálculo do kernel de aglomeração em cristalizadores agitados em regime turbulento:

$$\beta_{aggl}(i,j) = \frac{G}{\beta_4 S_{ij}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

$G$ : taxa de crescimento linear de cristais definida pela equação 3

$\beta_4$ : fator de correção para a taxa de cisalhamento e temperatura

$S_{ij}$ : somatória dos diâmetros das partículas de tamanho  $L_i$  e  $L_j$

O fator de correção  $\beta_4$  é estimado através do gráfico da Figura 8 obtido experimentalmente por Livk e Ilievski para diferentes intensidades de cisalhamento.

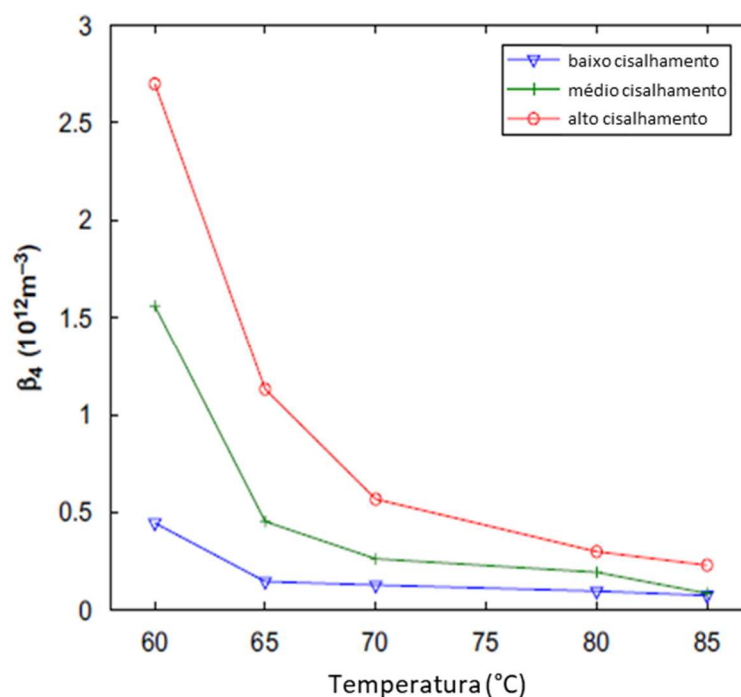


Figura 7 - Fator de correção ( $\beta_4$ ) em função da temperatura para diferentes níveis de cisalhamento  
 Fonte: Livk e Ilievski (2007)

### 3.6 Cinética de Nucleação

Para a taxa de nucleação secundária será considerada a expressão proposta por Misra e White<sup>[26]</sup> (1971):

$$B_N = K_N \cdot \left(\frac{A-A^*}{c}\right)^2 \cdot \frac{SSA}{V} \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

$B_N$ : taxa de nucleação (#/(m<sup>3</sup>.s))

$K_N$ : constante da nucleação (#/(m<sup>2</sup>.s/kg))

SSA: área superficial específica (m<sup>2</sup>/kg)

V: volume do cristalizador (m<sup>3</sup>)

A constante de nucleação foi estudada por Misra<sup>[52]</sup> (1970) e obtida em função da temperatura através de diferentes bateladas de experimentos como mostrado na Figura 8.

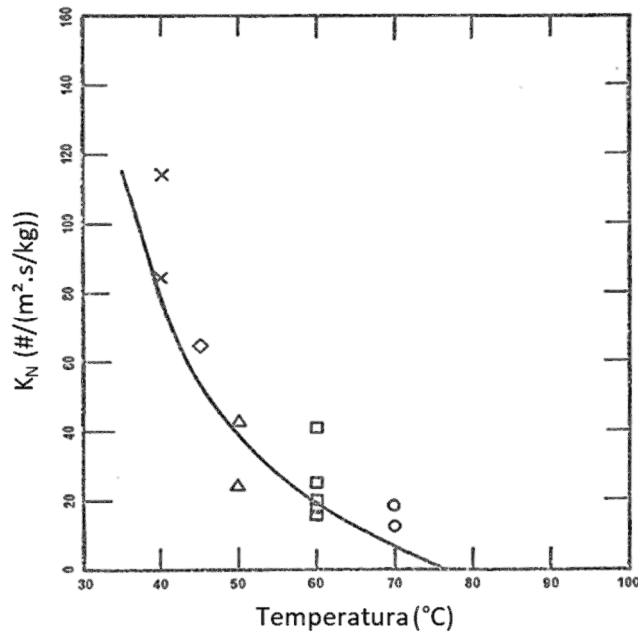


Figura 8 - Constante de nucleação  $K_N$  em função da temperatura  
 Fonte: Misra (1970)

### 3.7 Balanço Populacional

Randolph e Larson<sup>[40]</sup> (1988) expressaram modelo para cristalizador em regime contínuo que considera os mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração simultaneamente. Sementes de tamanho  $L_i$  são alimentadas ao cristalizador em uma quantidade de  $N_i$  partículas. A equação resultante do sistema é escrita:

$$\frac{d}{dL}(G \cdot n) + \frac{Q}{V}(n - n_i) = (B - D)_{aggl} + (B - D)_{rup} + B_N \quad \text{Equação 7}$$

Com condições iniciais e de contorno, respectivamente:

$$n(0, t) = \frac{B_N}{G} \quad \text{Equação 8}$$

$$n(L, 0) = \text{distribuição inicial} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

Q: vazão volumétrica no cristalizador (m<sup>3</sup>/h)

V: volume do cristalizador (m<sup>3</sup>)

n: densidade populacional do tamanho L no tempo t (#/(m.m<sup>3</sup>))

(B - D)<sub>aggl</sub>: diferença entre o nascimento e morte de partículas por aglomeração

$(B - D)_{rup}$ : diferença entre o nascimento e morte de partículas por ruptura

Os termos de aglomeração e de ruptura foram deduzidos por Lewis e Seckler<sup>[4]</sup>:

$$(B - D)_{aggl} = \frac{1}{2} \int_0^L \beta_{aggl}(i, L - i) \cdot n(i) \cdot n(L - i) \cdot di - n(L) \int_0^\infty \beta_{aggl}(i, L) \cdot n(i) \cdot di \quad \text{Equação 10}$$

$$L < L_{corte}$$

Com a condição do tamanho L ser menor que um tamanho  $L_{corte}$  acima do qual não ocorre o fenômeno de aglomeração.

$$(B - D)_{rup} = \int_0^\infty b(i, L) \cdot S(i) \cdot n(i) \cdot di - S(L) \cdot n(L) \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

b: constante de ruptura

S: função de seleção

S e b descrevem o tamanho L em que a partícula selecionada de tamanho i quebra. Neste modelo o processo de ruptura foi desconsiderado.

### 3.8 Balanço de Massa

Através da aplicação do princípio da conservação de massa em um volume de controle (V) temos:

$$\Delta M_V = M_{ent} - M_{sai} \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

$\Delta M_V$ : variação de massa dentro do volume de controle V

$M_{ent}$ : massa que entrou no volume de controle V

$M_{sai}$ : massa que saiu no volume de controle V

Desenvolvendo a Equação 12 para cada espécie no volume de controle para cristalizadores contínuos, obtém-se:

$$\frac{dM_i}{dt} = Q_{ent,liquido} \cdot C_{ent,liquido,i} + Q_{ent,cristal} \cdot C_{ent,cristal,i} - (Q_{sai,liquido} \cdot C_{sai,liquido,i} + Q_{sai,cristal} \cdot C_{sai,cristal,i}) \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

$M_i$ : massa da espécie  $i$  no volume de controle  $V$

$Q_{ent}$  e  $Q_{sai}$ : vazões volumétricas de entrada e saída no volume de controle

$C_{ent}$  e  $C_{sai}$ : concentrações de entrada e saída

### 3.9 Balanço de Energia

A partir da Primeira Lei da Termodinâmica temos:

$$\Delta E_V = E_{ent} - E_{sai} + E_{ger} \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

$\Delta E_V$ : variação de energia dentro do volume de controle  $V$

$E_{ent}$ : energia que entrou no volume de controle  $V$

$E_{sai}$ : energia que saiu no volume de controle  $V$

$E_{ger}$ : energia gerada dentro do volume de controle  $V$

Desenvolvendo a equação 14 para o volume de controle de cristalizadores contínuos, obtém-se:

$$\frac{dH}{dt} = \sum H_{ent,i} - \sum H_{sai,i} + Q_{fonte} - Q_{perdido} \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

$H$ : variação de entalpia dentro do volume de controle  $V$

$H_{ent,i}$ : entalpia de entrada da espécie  $i$  no volume de controle  $V$

$H_{sai,i}$ : entalpia de saída da espécie  $i$  no volume de controle  $V$

$Q_{fonte}$ : calor fornecido por fonte de energia para o volume de controle  $V$

$Q_{perdido}$ : calor perdido para fora do volume de controle  $V$

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGIA

O estudo será dividido em etapas:

- a) avaliação e validação dos modelos cinéticos escolhidos para representar os fenômenos elementares da cristalização;
- b) simulações com os modelos matemáticos escolhidos;
- c) amostragens e análises laboratoriais na planta industrial para estudo cinético e calibração da simulação:
  - definir pontos de amostragem de acordo com o layout definido para a simulação;
  - análise química via titulação para caracterização do licor;
  - análise de distribuição granulométrica para caracterização da fase sólida via analisador de tamanho de partícula.
- d) estudo do efeito de sementes para diferentes condições de tamanhos e de proporções mássicas entre as sementes 1 e 2;
- e) tratamento dos dados das simulações e avaliação nos indicadores de produtividade, produção e qualidade do produto.

#### 4.1 Avaliação e validação dos modelos

##### 4.1.1 Solubilidade em solução cáustica

Para a avaliação do modelo de Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup> para o cálculo do teor de alumina em equilíbrio no licor foram coletados dados industriais de janeiro de 2018 a agosto de 2019 (Anexo A) do licor com menor supersaturação no circuito Bayer (mais próximo da curva de equilíbrio). O teor de alumina do Tanque 3 da Figura 5 representa a média de 53 tanques conforme descrito no item 3.1 e sua supersaturação não é nula. Por isso, foi escolhido o tanque 15 da Figura 1 (tanque localizado após o final do processo de cristalização), assumido que a solução neste ponto está saturada e coletados os dados da relação A/C, das concentrações C, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e TOC e da temperatura do licor (de acordo com item 3.3).

Usando as Equações 1 e 2, podemos fazer comparação entre os valores de concentração de alumina com o teor de alumina em equilíbrio:

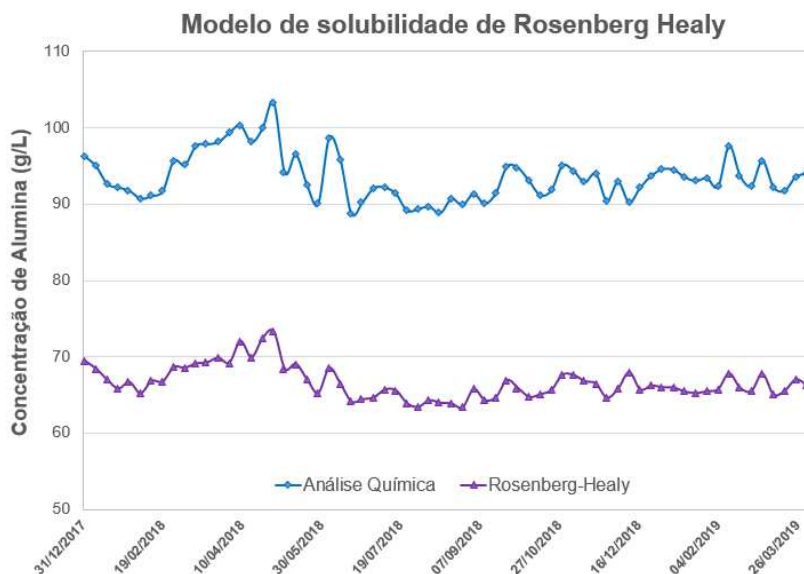


Figura 9 - Comparação entre modelo de Rosenberg-Healy com análises químicas

Observa-se uma grande diferença de patamares das duas curvas apresentadas no gráfico acima, porém, a tendência de aumento e redução nos valores são iguais. Assim, conclui-se que os valores das constantes  $\alpha_0$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  estão coerentes e que a energia de dissolução de Gibbs ( $\Delta G$ ) necessita de ajuste. Ajustando-se o valor publicado pelos autores de -30.060 kJ/mol para -29.360 kJ/mol, obtêm-se o seguinte resultado:

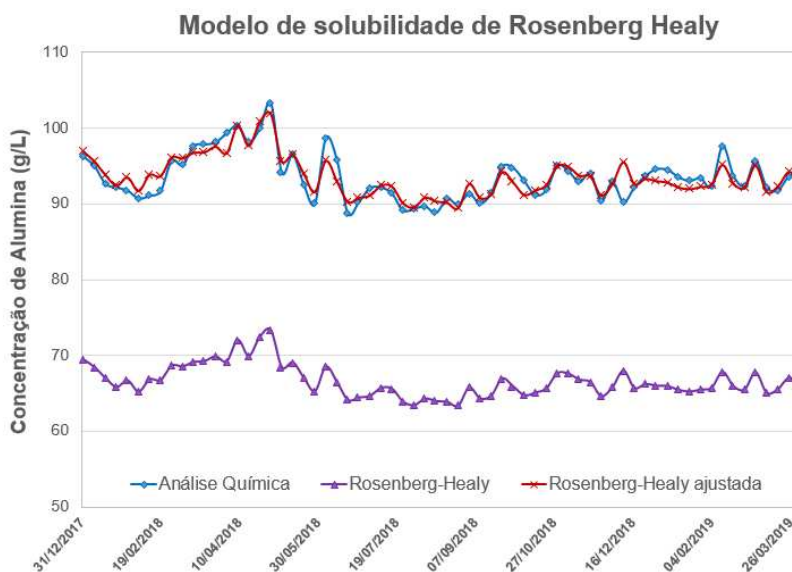


Figura 10 - Comparação entre modelo ajustado de Rosenberg-Healy com análises químicas

Portanto, o valor adotado para  $\Delta G$  é de -29.360 kJ/mol no desenvolvimento desse estudo.

#### 4.1.2 Cinética de Crescimento

Para a avaliação do modelo de White e Bateman<sup>[39]</sup>, será considerado intervalo de temperatura em que os fenômenos de aglomeração e de nucleação tenham efeitos de pequena intensidade. Considerando a hipótese de taxa de cisalhamento alta, de acordo com equação 5, o efeito da aglomeração é de baixa intensidade para valores de  $\beta_4$  altos e a Figura 5 indica esta condição em temperaturas abaixo de 75°C. De acordo com a equação 6, o efeito de nucleação tem baixa intensidade para valor de  $K_N$  baixo e a Figura 7 aponta essa condição em temperaturas acima de 65°C. Então, adota-se a faixa de temperatura de 65 a 75°C para fazer a análise da cinética de crescimento, em que os efeitos de nucleação e aglomeração são pequenos.

Por balanço de massa para volume de controle cristalizador, a produção de alumina ( $Al_2O_3$ ) é calculada por:

$$\dot{M}_{Al_2O_3} = (Q_{ent} \cdot A_{ent} - Q_{sai} \cdot A_{sai}) / 1000 \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

$\dot{M}_{Al_2O_3}$ : vazão mássica de alumina produzida (t/h)

$Q$ : vazão volumétrica de licor cáustico ( $m^3/h$ )

$A$ : concentração de alumina no licor cáustico (g/L)

Adotando-se a hipótese de que nesse cristalizador só há o fenômeno de crescimento, o balanço de massa também pode ser escrito considerando como sendo o volume de controle as partículas sólidas de hidróxido de alumínio:

$$\dot{M}_{Al(OH)_3} = 3,6 \cdot 10^{-6} \cdot G \cdot SSA \cdot d \cdot m_{semente} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

$\dot{M}_{Al(OH)_3}$ : massa de hidróxido de alumínio cristalizada (t/h)

$G$ : taxa de crescimento definida pela equação 3 ( $\mu m/s$ )

$SSA$ : área superficial específica das partículas sólidas ( $m^2/kg$ )

$d$ : densidade das partículas sólidas de hidróxido de alumínio ( $kg/m^3$ ) ( $d = 2420 \text{ kg/m}^3$ )



$m_{\text{semente}}$ : massa de hidróxido de alumínio (kg)

Pode-se reescrever a Equação 13 substituindo a massa de semente e a densidade do hidróxido de alumínio:

$$\dot{M}_{Al(OH)_3} = 8,71 \cdot 10^{-3} \cdot G \cdot SSA \cdot C_s \cdot V \quad \text{Equação 18}$$

Em que:

$C_s$ : concentração de sólidos no cristalizador ( $\text{kg/m}^3$ )

$V$ : volume do cristalizador ( $\text{m}^3$ )

A Equação 12 se relaciona com a equação 14 de acordo com a estequiometria da reação química para conversão de óxido de alumínio (alumina) em hidróxido de alumínio:

$$\frac{\dot{M}_{Al_2O_3}}{MM_{Al_2O_3}} = \frac{\dot{M}_{Al(OH)_3}}{2 \cdot MM_{Al(OH)_3}} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

$MM$  – massa molar ( $\text{g/mol}$ )

As massas molares da alumina e do hidróxido de alumínio são respectivamente, 101,96  $\text{g/mol}$  e 78,01  $\text{g/mol}$ . Logo, as Equações 12, 14 e 15 podem ser reescritas isolando a taxa de crescimento ( $G$ ):

$$G = \frac{\left(\frac{2 \times 78,01}{101,96}\right)}{8,71 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{(Q_{ent} \cdot A_{ent} - Q_{sai} \cdot A_{sai})}{SSA \cdot C_s \cdot V} \quad \text{Equação 20}$$

A Equação 16, por sua vez, pode ser relacionada à Equação 3, isolando-se a constante cinética de crescimento:

$$k_G = 175,6 \cdot \frac{(Q_{ent} \cdot A_{ent} - Q_{sai} \cdot A_{sai})}{SSA \cdot C_s \cdot V} \cdot \left( e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{C}} \cdot \left( \frac{A_{sai} - A^*}{C} \right)^2 \right)^{-1} \quad \text{Equação 21}$$

Portanto, a constante cinética de crescimento pode ser calculada com dados industriais, para condições em que a nucleação e a aglomeração são desprezíveis. De acordo com a Equação 21, para achar o  $k_G$ , é necessária uma estimativa prévia do  $\Delta E/R$ .

Para estimativa do  $\Delta E/R$ , foram coletados os dados industriais durante o período de um mês completo (janeiro de 2019), que apresentaram os seguintes valores médios para o tanque 2 da Figura 8:

$$C = 207,0 \text{ g/L (base Na}_2\text{CO}_3)$$

$$Q_{\text{ent}} = 1884,5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$A_{\text{ent}} = 108,7 \text{ g/L}$$

$$Q_{\text{sai}} = 1848,8 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$A_{\text{sai}} = 91,6 \text{ g/L}$$

$$T = 70,4^\circ\text{C} = 343,4 \text{ K}$$

$$\text{SSA} = 31,3 \text{ kg/m}^2$$

$$C_s = 351,5 \text{ g/L}$$

$$V = 30.000 \text{ m}^3$$

A alumina em equilíbrio foi calculada a partir das Equações 1 e 2, considerando as médias das concentrações de impurezas de análises químicas, do mesmo mês da coleta dos dados acima:  $\text{NaCl} = 6,8 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 65,4 \text{ g/L}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3,4 \text{ g/L}$ ,  $\text{TOC} = 26,5 \text{ g/L}$ . Dessa maneira, calcula-se o valor de alumina de equilíbrio  $A^* = 72,2 \text{ g/L}$ .

Em posse de todos os valores dos parâmetros, a constante de crescimento foi calculada através da Equação 21 para o intervalo de  $\Delta E/R = 8500 \pm 800 \text{ K}$ .

Os resultados encontrados na Tabela 1 estão coerentes em relação ao modelo de White e Bateman em que  $k_G$  é igual a  $1,94 \cdot 10^{12} \text{ m.L}^{0,5}/\text{s.g}^{0,5}$  (já convertido para base em gramas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Logo, para a simulação do processo de cristalização desse trabalho, será adotado o valor de  $8.500 \text{ K}$  para  $\Delta E/R$ , com  $k_G$  correspondente de  $1,74 \cdot 10^{12} \text{ m.L}^{0,5}/\text{s.g}^{0,5}$ , que apresenta o valor mais próximo da literatura.

$\Delta E/R$ (K)	$k_G$ (m.L <sup>0,5</sup> /s.g <sup>0,5</sup> )
7.700	1,69.10 <sup>11</sup>
8.500	1,74.10 <sup>12</sup>
9.300	1,79.10 <sup>13</sup>

Tabela 1 – Constante cinética de crescimento em função da energia de ativação

#### 4.1.3. Cinética de Aglomeração

A hipótese de alta taxa de cisalhamento foi adotada para o estudo. Então, o parâmetro  $\beta_4$  não foi ajustado a dados industriais pois não foi possível isolá-lo do fenômeno de crescimento, mas sim aproximado pela seguinte função polinomial de temperatura (em °C) da Equação 22, gerada a partir dos resultados de Livk e Ilievski<sup>[49]</sup> (mostrada na Figura 11):

$$\beta_4 = 5,333 \cdot 10^5 \cdot T^5 - 1,747 \cdot 10^8 \cdot T^4 + 2,208 \cdot 10^{10} \cdot T^3 - 1,323 \cdot 10^{12} \cdot T^2 + 3,618 \cdot 10^{13} \cdot T - 3,263 \cdot 10^{14} \quad \text{Equação 22}$$

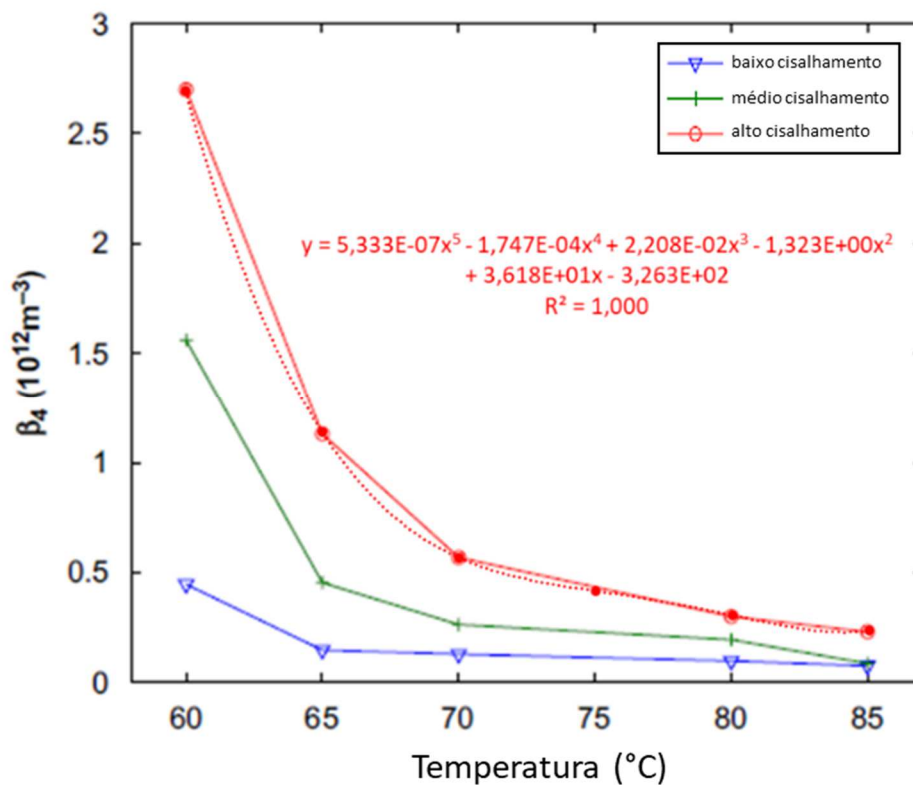


Figura 11 - Regressão polinomial para o fator de correção ( $\beta_4$ ) para altas taxas de cisalhamento em função da temperatura da mistura

#### 4.1.4. Cinética de Nucleação

Para a constante cinética  $K_N$  da taxa de nucleação será considerada a função polinomial de temperatura (em °C) da Equação 23, gerada a partir dos resultados da tese de Misra<sup>[52]</sup> mostrados na Figura 12, por também ser um fenômeno não isolado do fenômeno de crescimento no processo industrial:

$$K_N = 1,272 \cdot 10^{-6} \cdot T^5 + 4,283 \cdot 10^{-4} \cdot T^4 - 5,791 \cdot 10^{-2} \cdot T^3 + 3,942 \cdot T^2 - 1,366 \cdot 10^2 \cdot T - 1,974 \cdot 10^3$$

Equação 23

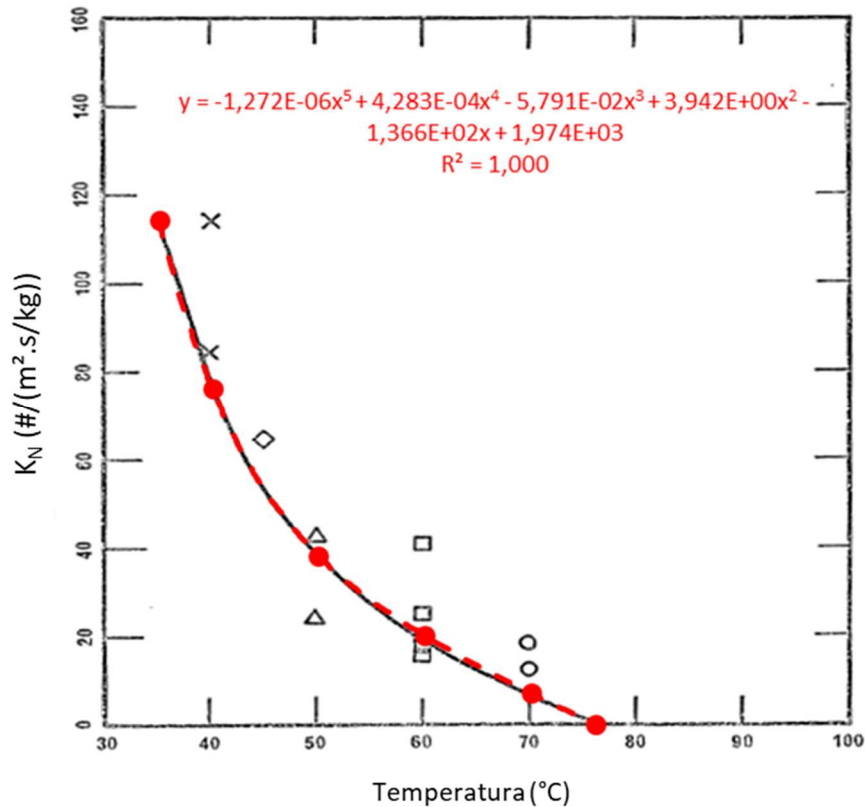


Figura 12 - Regressão polinomial para a constante de nucleação  $K_N$  em função da temperatura da mistura

#### 4.2 Simulação do processo de cristalização

Os modelos cinéticos foram implementados em simulador de processos, SysCAD (versão 9.3 Build 138), de acordo com o layout de cristalizadores proposto no tópico 3.7. Este programa computacional possui banco de dados específico de espécies para refinarias de alumina e módulo de balanço populacional, balanço de massa e balanço de energia.

#### 4.2.1 Implementação dos Modelos Matemáticos

Dentro dos volumes de controle dos cristalizadores, foram considerados os balanços de massa e energia (Equações 13 e 15), o balanço populacional para o hidróxido de alumínio (Equação 7) o qual é definido pela taxa de crescimento (Equação 3), taxa de aglomeração (Equação 10) e pela taxa de nucleação (Equação 6). Foi considerado regime permanente. Os modelos foram implementados com auxílio de linguagem de programação específica do SysCAD através do programa Notepad++, no qual também foi criado código para a recepção de dados industriais e de calibração dos parâmetros de cada fenômeno elementar de cristalização.

O fluxograma simplificado de resolução das equações dentro de cada tanque de cristalização no programa computacional é encontrado no Anexo B. O simulador de processo SysCAD foi utilizado em sistema operacional *Windows 10 Pro for Workstations*, com processador Intel Xeon CPU E5-1607 v4, memória RAM de 16GB e escolhido tolerância de convergência relativa e absoluta, respectivamente, de  $1,0 \cdot 10^{-5}$  e  $1,0 \cdot 10^{-6}$ . Dessa maneira, apresentou tempos médios de resolução das equações para calibração do modelo completo de 10 (dez) segundos e quantidade média de 1.000 (mil) iterações. Com o modelo já calibrado, apresentou tempos médios de resolução menor que 1 (um) milésimo de segundo e quantidade média de iterações menor que 5 (cinco).

#### 4.2.2 Sistema de Transferência de Dados

O programa computacional comercial possui sistema de transferência de dados com planilhas em excel. Então, dados industriais do período desejado são coletados automaticamente e transferidos por simples comando ao simulador. Os resultados das simulações também são enviados a planilhas por simples comando.

Os dados de entrada necessários para a simulação do processo criada são: vazões volumétricas, as temperaturas e os volumes dos cristalizadores, as concentrações de espécies dissolvidas nas fases líquida, as concentrações de sólido e distribuição granulométrica das sementes e dos produtos de cada tanque de cristalização da Figura 6. Os dados de saída principais são: vazões volumétricas, o perfil de temperaturas, o perfil de concentração de sólidos, as concentrações de espécies dissolvidas nas fases líquida, as distribuições granulométricas e o tamanho médio de partícula em todos os tanques, a produção de alumina e a produtividade da cristalização.

### 4.2.3 Sistema de Calibração

A partir da coleta de dados industriais, são feitas as seguintes manipulações:

- a) perfil de temperatura (T): as temperaturas de cada tanque são ajustadas pela manipulação da perda de calor ao ambiente ( $Q_{\text{perdido}}$ ), levando em consideração o balanço de energia da equação 15;
- b) perfil de alumina dissolvida no licor cáustico ( $A/C_{\text{sai}}$ ): as relações de concentração de alumina no licor pelo teor cáustico na cadeia de cristalizadores são ajustadas pela manipulação das constantes cinéticas de crescimento ( $k_G$ ) deduzidas pela Equação 21, uma vez que o fenômeno de aglomeração não envolve a mudança de concentração de alumina no licor e a massa de partículas geradas por nucleação primária é desprezível;
- c) perfil de granulometria: o diâmetro de corte ( $L_{\text{corte}}$ ) para o fenômeno de aglomeração nas partículas é manipulado para obtenção do tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ) do produto de cada cristalizador. O fator de correção ( $\beta_4$ ) é definido pela Equação 22;

A cinética de nucleação secundária, tem a constante de nucleação ( $K_N$ ) definida pela Equação 23, não havendo manipulação de variáveis. O sistema de calibração, conforme descrito está representado pelos *loopings* dentro do fluxograma do Anexo B.

### 4.3 Amostragens e análises laboratoriais

Pontos de tomada de amostra foram escolhidos e preparados para 3 amostragens diárias. Os pontos de amostragem, para representar a simulação conforme mostrado na Figura 5, são e descrito no item 3.1:

- a) para representar a Semente 1 alimentada no Tanque 1, foram tomadas amostras das sementes finas que são alimentadas às 2 cadeias de cristalizadores no início do processo;
- b) para representar o licor cáustico alimentado no Tanque 1, foi amostrado o licor que é alimentado às 2 cadeias de cristalizadores no início do processo;
- c) para representar o produto gerado no Tanque 1, foram amostrados os produtos gerados ao final das 2 cadeias de cristalizadores no início do processo e alimentados ao primeiro tanque da cadeia intermediária;

- d) amostrada a Semente 2 alimentada no Tanque 2, equivalente à semente grossa que é alimentada ao primeiro tanque da cadeia intermediária de cristalizadores;
- e) amostrado o produto gerado no Tanque 2, gerado ao final da cadeia intermediária de cristalizadores e alimentada a todos os primeiros tanques das cadeias finais;
- f) amostrado o produto gerado no Tanque 3, equivalente a mistura dos produtos dos últimos tanques de todas as cadeias finais de cristalizadores e alimentada ao processo de classificação de produto e sementes.

Para o licor cáustico que alimenta a primeira série de cristalizadores, foi analisada somente a composição química da fase líquida via titulação para determinação das principais espécies  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaAl(OH)_4$ ,  $NaOH$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2C_2O_4$  e  $Na_2C_5O_7$  e suas proporções. Para todas as outras amostras, a fase líquida foi separada da fase sólida via filtração a vácuo e analisada da mesma maneira que o Licor Cáustico. As fases sólidas de cada amostra foram pesadas para determinação da concentração de sólidos e analisadas quanto ao tamanho de partícula por difração a laser, fornecendo a curva granulométrica distribuída em 26 diâmetros no intervalo de 0,9 a 285,4  $\mu m$ .

Antes de iniciar as coletas, foi desenvolvido um sistema de alimentação e transferência dos dados laboratoriais (análises das espécies químicas do licor dos 6 pontos de amostragem e da distribuição granulométrica completa dos 5 pontos de amostragem com fase sólida) para o sistema de historização de parâmetros de processo. Dessa maneira, no dia 2 de agosto de 2020 foram iniciadas as amostragens e a historização dos dados industriais para o estudo cinético até o dia 24 de janeiro de 2021.

Em posse do histórico de dados, foi possível alimentar o simulador de processos e utilizar o sistema de calibração do item 4.2.3 para obtenção dos parâmetros cinéticos dos fenômenos de cristalização. Para alimentação do simulador, foram adotadas médias semanais das variáveis para diluir o efeito de distúrbios, como por exemplo a redução de vazão volumétrica de licor cáustico aos tanques devido paradas repentinas de bombas e equipamentos ou falhas repentinas de instrumentos de medição de temperatura e vazão.

#### 4.4 Estudo de impacto da alimentação de semente de hidróxido de alumínio

A Tabela 2 mostra a faixa de valores histórica das condições de processo e o valor típico de cada variável utilizada para o controle do processo, os quais foram adotados para realização das simulações.

Utilizando os valores típicos das condições de processo da Tabela 2 e os parâmetros ajustados obtidos da calibração da simulação com dados industriais (item 4.2.3), foram simulados 9 cenários variando-se as granulometrias das Sementes 1 e 2 de acordo com a Tabela 3. As distribuições granulométricas completas das sementes são encontradas no Anexo C.

Adicionalmente, foram simuladas várias proporções mássicas entre as sementes 1 e 2, mantendo a vazão mássica total da fase sólida das sementes de 543,9 t/h. A Tabela 4 contém as proporções das sementes para simulação. Para estas simulações, foram consideradas sementes com os tamanhos indicados no cenário 5 da Tabela 3.

A partir das simulações, foram obtidos os resultados de produção, de produtividade e de distribuição granulométrica na saída do Tanque 3.

Parâmetros de Processo		Intervalo de Variação	Valor Típico
Vazão de entrada		1400 - 1700 m <sup>3</sup> /h	1630 m <sup>3</sup> /h
Temperatura de entrada		74 - 82°C	78°C
Relação de alumina pelo teor cáustico (A/C)		0,710 - 0,760	0,735
Teor cáustico (C)		190 - 240 g/L	200 g/L
Concentração de sólidos na entrada		80 - 200 g/L	130 g/L
Distribuição granulométrica	Semente 1	-25 µm	1 - 8%
		-44 µm	8 - 23%
	Semente 2	-25 µm	0 - 1 %
		-44 µm	0 - 3%
Volume total dos tanques	Tanque 1	6.000 - 12.000 m <sup>3</sup>	8.000 m <sup>3</sup>
	Tanque 2	14.000 - 25.000 m <sup>3</sup>	22.000 m <sup>3</sup>
	Tanque 3	23.000 - 29.000 m <sup>3</sup>	30.000 m <sup>3</sup>

Tabela 2 – Intervalo de variação dos parâmetros de processo e valores típicos adotados para realização das simulações



Simulação	Semente 1		Semente 2	
	-25 $\mu\text{m}$	-44 $\mu\text{m}$	-25 $\mu\text{m}$	-44 $\mu\text{m}$
1	1%	5%	0%	0%
2	1%	5%	0%	1%
3	1%	5%	0%	3%
4	4%	16%	0%	0%
5	4%	16%	0%	1%
6	4%	16%	0%	3%
7	8%	23%	0%	0%
8	8%	23%	0%	1%
9	8%	23%	0%	3%

Tabela 3 – Porcentagens mássicas passantes nas peneiras de 25  $\mu\text{m}$  e de 44  $\mu\text{m}$  das sementes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  usadas nos 9 cenários de simulação

Simulação	Fração (%) Semente 1 / Semente 2	Vazão Mássica (t/h) Semente 1 / Semente 2
1'	100 / 0	543,9 / 0,0
2'	90 / 10	489,5 / 54,4
3'	80 / 20	435,1 / 108,8
4'	70 / 30	380,7 / 163,2
5'	60 / 40	326,4 / 217,6
6'	50 / 50	272,0 / 272,0
7'	40 / 60	217,6 / 326,4
8'	30 / 70	163,2 / 380,8
9'	20 / 80	108,8 / 435,2
10'	10 / 90	54,4 / 489,6
11'	0 / 100	0,0 / 543,9
	<b>TOTAL</b>	543,9 t/h

Tabela 4 – Cenários simulados para as diferentes proporções mássicas das sementes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  utilizando granulometrias fixas do cenário 5 da Tabela 3

#### 4.5 Síntese

Nesse capítulo, foram avaliados o modelo de Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup> para a solubilidade de alumina no licor da CBA, ajustando-se o parâmetro  $\Delta G$  para  $-29.360$  kJ/mol, o modelo de White e Bateman<sup>[39]</sup> para o fenômeno de crescimento, adotando-se o parâmetro  $\Delta E/R$  como sendo de valor fixo igual a  $8.500$  K, o modelo de Livk e Ilievski<sup>[49]</sup> para o fenômeno de aglomeração, definindo-se o parâmetro  $\beta_4$  por uma função polinomial de temperatura e o modelo de Misra e White<sup>[26]</sup> para a constante cinética de nucleação  $K_N$ , também como sendo uma função polinomial de temperatura. Estes modelos de solubilidade e fenômenos elementares da cristalização foram incorporados em um modelo matemático para cristalização contínua com três cristalizadores em série. O modelo foi implementado no programa computacional SysCAD. Definiu-se pontos de coleta de amostras no processo, dessa maneira as amostras foram coletadas 3 vezes por dia durante 175 dias para historização da composição química do licor e da distribuição granulométrica dos cristais. Estes dados industriais historizados (de instrumentações e de amostragens laboratoriais) foram transferidos para o modelo matemático, o que permitiu desenvolver um sistema de calibração dos seguintes parâmetros do modelo com dados industriais: perda de calor para o ambiente, constante de crescimento cristalino e diâmetro de corte para o fenômeno de aglomeração para os Tanques 1, 2 e 3. Por fim, foram estipulados os cenários de simulação com diferentes distribuições granulométricas e com diferentes proporções mássicas para as Sementes 1 e 2 após o ajuste de parâmetros dos modelos.



## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, o modelo matemático é calibrado com dados industriais e são apresentados os parâmetros ajustados para a perda de calor para o ambiente, a constante de crescimento cristalino e o diâmetro de corte para o fenômeno de aglomeração para os Tanques 1, 2 e 3 em cada coleta de dados experimentais. Em seguida, são adotados valores médios encontrados no período estudado. Compara-se os valores de tamanho médio de partícula, de produtividade e de produção obtidos para os parâmetros ajustados puros e com aqueles obtidos para valores médios dos parâmetros ajustados.

É desenvolvido um estudo da influência da alimentação de sementes de hidróxido de alumínio sobre o processo de cristalização em licor cáustico, empregando-se valores típicos do processo apresentados na Tabela 2 e os valores médios dos parâmetros ajustados. Os resultados de distribuição granulométrica, de produção de alumina, de produtividade de cristalização e de tamanho médio de partícula são apresentados.

#### 5.1 Calibração do modelo matemático

A calibração do modelo matemático, descrito no item 4.2.3, foi feita com dados industriais coletados durante período de 175 dias (do dia 2 de agosto de 2020 até o dia 24 de janeiro de 2021). Visando a minimização dos impactos de distúrbios no processo (por exemplo, paradas de unidades com redução de vazão do processo, falhas de medição em instrumentos e coletas de amostragem com desvios), os dados considerados para os ajustes do sistema de calibração foram as médias semanais dos valores fornecidos pelos instrumentos de medição de vazão, de níveis dos tanques de cristalização e de temperatura (dados obtidos em tempo real durante todo o período) e as médias semanais das análises de laboratório específicas para as fases líquidas e sólidas (dados obtidos a partir das 3 amostras realizadas todos os dias de cada ponto de amostragem do item 4.3). Logo, foram realizadas 25 calibrações durante o período estudado para os parâmetros de perda de calor para o ambiente, da constante de crescimento cristalino e do diâmetro de corte para o fenômeno de aglomeração para os Tanques 1, 2 e 3 da simulação.

### 5.1.1 Perda de Calor para o Ambiente

A perda de calor para o ambiente ( $Q_{perdido}$ ) é o resultado da troca de calor promovida entre os tanques de cristalização e o seu entorno, regida pelo balanço de energia da Equação 15. Dessa maneira, o calor perdido por cada tanque representado na simulação, sofre influência de variáveis de processo como o volume total de tanques em cada etapa (conforme descritivo do item 3.1), da área superficial de cada cristalizador em contato com a atmosfera, do tempo de residência do material (função da vazão volumétrica e do volume em cada etapa), da temperatura do meio ambiente, da temperatura das alimentações dos cristalizadores e da própria reação que ocorre dentro dos tanques. Na simulação, a perda de calor para o ambiente é ajustada para igualar-se a temperatura de saída dos Tanques 1, 2 e 3 aos dados experimentais.

No período estudado, observou-se que, em geral, a perda de calor para o ambiente foi menor no Tanque 1 e maior para o Tanque 3 da simulação. De 25 calibrações, o Tanque 2 apresentou valores intermediários de perda para o ambiente na maior parte do período, tendo apenas 2 ocorrências menores que o Tanque 1 e 5 ocorrências maiores que o Tanque 3. O intervalo de variação da perda de calor foi de 1.900 a 9.200 kW para o Tanque 1, de 5.200 a 22.020 kW para o Tanque 2 e de 7.770 a 32.250 kW para o Tanque 3. Os resultados estão apresentados na Figura 13.

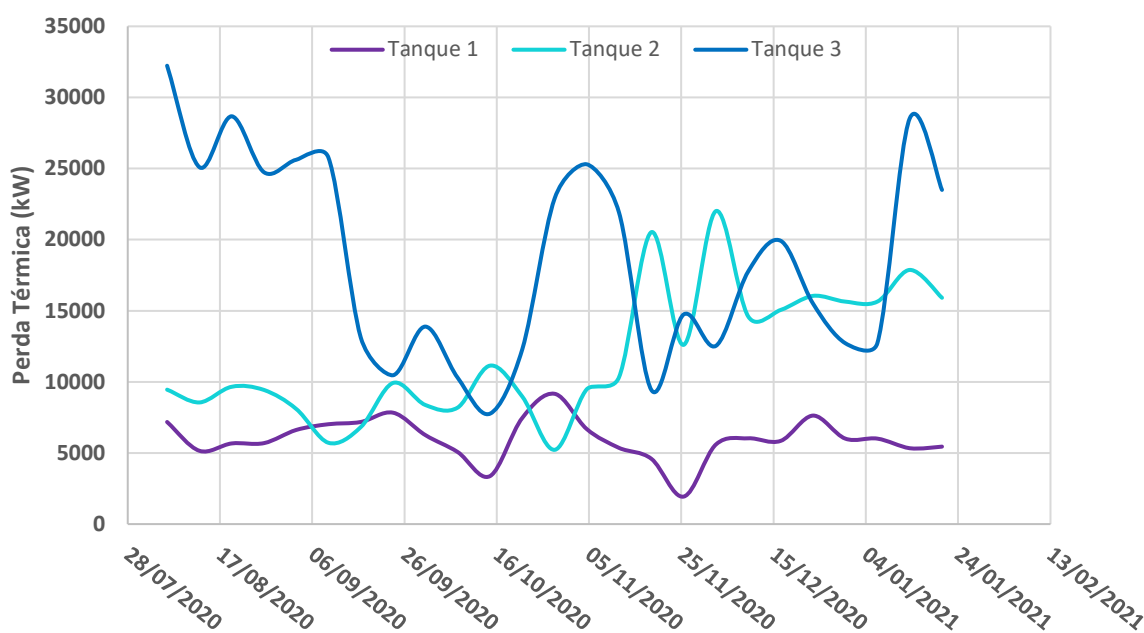


Figura 13 – Perfis de perda de calor para o ambiente nos Tanques 1, 2 e 3 da simulação no período estudado

### 5.1.2 Constante de Crescimento Cristalino

A constante de crescimento cristalino é uma função de inúmeras variáveis de processo, conforme a Equação 21 deduzida no item 4.1.2. Basicamente, sofre influência da vazão de alimentação, do volume total de tanques inseridos, da temperatura de operação, da concentração de sólidos e da área superficial total das partículas e de todas as concentrações das espécies no licor alimentado ao cristalizador. Na simulação, a constante de crescimento dos Tanques 1, 2 e 3 são ajustadas para igualar-se a relação entre as concentrações de alumina e teor cáustico na saída ( $A/C_{sai}$ ) de cada tanque.

Os perfis das constantes de crescimento são encontrados na Figura 14. Pode-se observar que as constantes de crescimento dos Tanques 1 e 2 apresentam valores próximos. Em geral, o Tanque 1 apresentou valores maiores no período estudado, exceto em 4 semanas em que a constante do Tanque 2 superou a do Tanque 1. O Tanque 3 apresentou os valores mais baixos de constante de crescimento em todo o período. O intervalo de variação de  $k_G$  foi de  $1,33 \cdot 10^{13}$  a  $2,42 \cdot 10^{13}$   $m.L^{0,5}/s.g^{0,5}$  para o Tanque 1, de  $1,00 \cdot 10^{13}$  a  $2,68 \cdot 10^{13}$   $m.L^{0,5}/s.g^{0,5}$  para o Tanque 2 e de  $2,71 \cdot 10^{12}$  a  $1,25 \cdot 10^{13}$   $m.L^{0,5}/s.g^{0,5}$  para o Tanque 3.

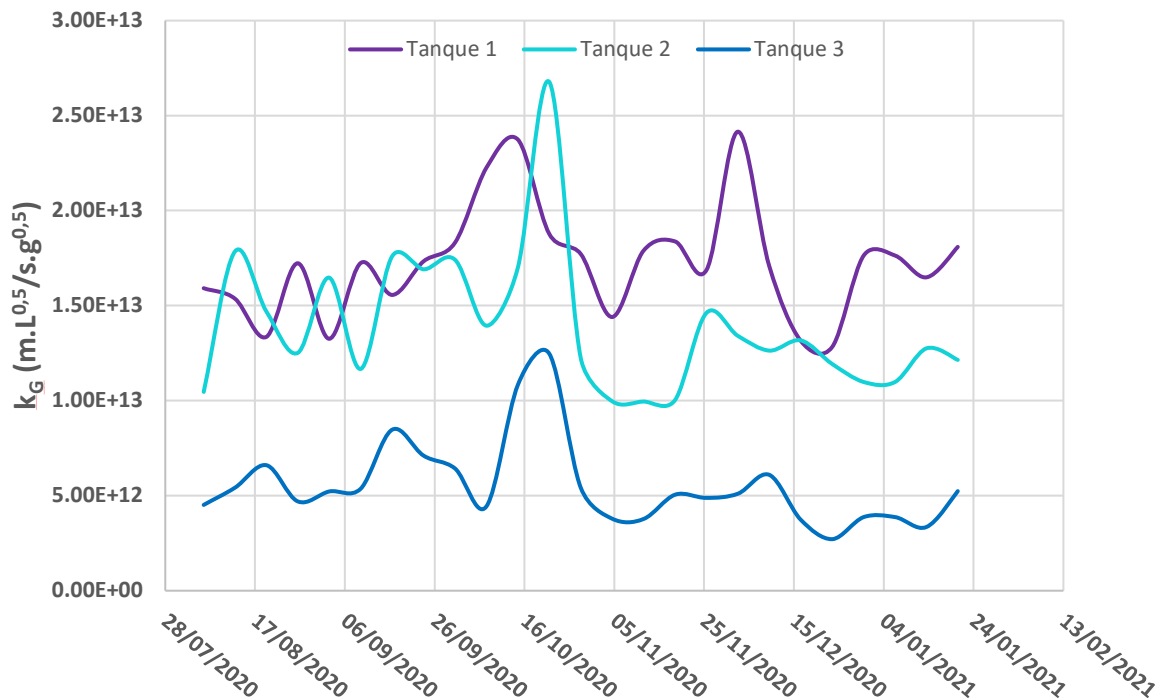


Figura 14 – Perfis da constante de crescimento cristalino nos Tanques 1, 2 e 3 da simulação no período estudado

### 5.1.3 Diâmetro de Corte para Aglomeração

Há um diâmetro de partícula acima do qual não ocorre aglomeração. Para a calibração deste diâmetro de corte para aglomeração, foi igualado o tamanho de partícula médio ( $d_{50}$ ) na saída dos Tanques 1, 2 e 3 da simulação com os dados industriais coletados. A Figura 15 exemplifica a importância de se calibrar o diâmetro de corte para aglomeração para a semana do dia 13/09/2020 ao dia 20/09/2020. Os três gráficos superiores mostram as granulometrias obtidas por simulação e experimentalmente sem calibração do diâmetro de corte para aglomeração (ou seja, o fenômeno ocorre para todas as faixas granulométricas), enquanto os gráficos inferiores consideram a calibração desse parâmetro (ou seja, a simulação restringe as faixas granulométricas nas quais ocorre aglomeração pelo ajuste do tamanho médio de partícula,  $d_{50}$ ). A calibração permite um bom ajuste entre modelo e experimento. A Figura 16 mostra os diâmetros de corte para aglomeração ajustados dia a dia aos experimentos.

O Tanque 1 apresentou intervalo de variação entre 0 e 25  $\mu\text{m}$ , contendo 2 semanas com valores iguais a zero. Os valores iguais a zero significam a inexistência de aglomeração no cristalizador, eventos que podem ser explicados quando o valor de  $\beta_{aggl}$  é nulo, ou seja, esses eventos podem ocorrer quando a taxa de crescimento ( $G$ ) apresentar valor pequeno ou quando o fator de correção ( $\beta_4$ ) ou a somatória dos diâmetros de partículas de tamanho  $i$  e tamanho  $j$  ( $S_{ij}$ ) apresentarem valores altos (Equação 5). A taxa de crescimento possui valor pequeno, por exemplo, quando a área superficial dos cristais ou quando a concentração de sólidos alimentada ao cristalizador é alta (Equação 20).

O Tanque 2 apresentou valores nulos para o diâmetro de corte a maior parte do período estudado, com exceção de 3 eventos de valor máximo de 40  $\mu\text{m}$ . Estes eventos, foram semanas em que o primeiro tanque da cadeia intermediária não recebeu a alimentação da Semente 2, sendo esta alimentada diretamente no segundo tanque da cadeia do processo de cristalização original (item 3.1).

O Tanque 3 apresentou valores nulos para o diâmetro de corte no período inteiro com exceção do resultado da semana dos dias 01 ao 08/11/2020 que foi considerado um outlier devido ter apresentado diâmetro de corte infinito para sua calibração. Dessa maneira, os resultados do diâmetro de corte dos Tanques 1 e 2 dessa semana foram considerados outliers também.

SEM CALIBRAÇÃO



COM CALIBRAÇÃO



Figura 15 – Resultados da distribuição granulométrica das partículas de hidróxido de alumínio após o processo de cristalização na saída dos Tanques 1, 2 e 3 sem e com a calibração do diâmetro de corte para aglomeração para o ajuste do tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ )

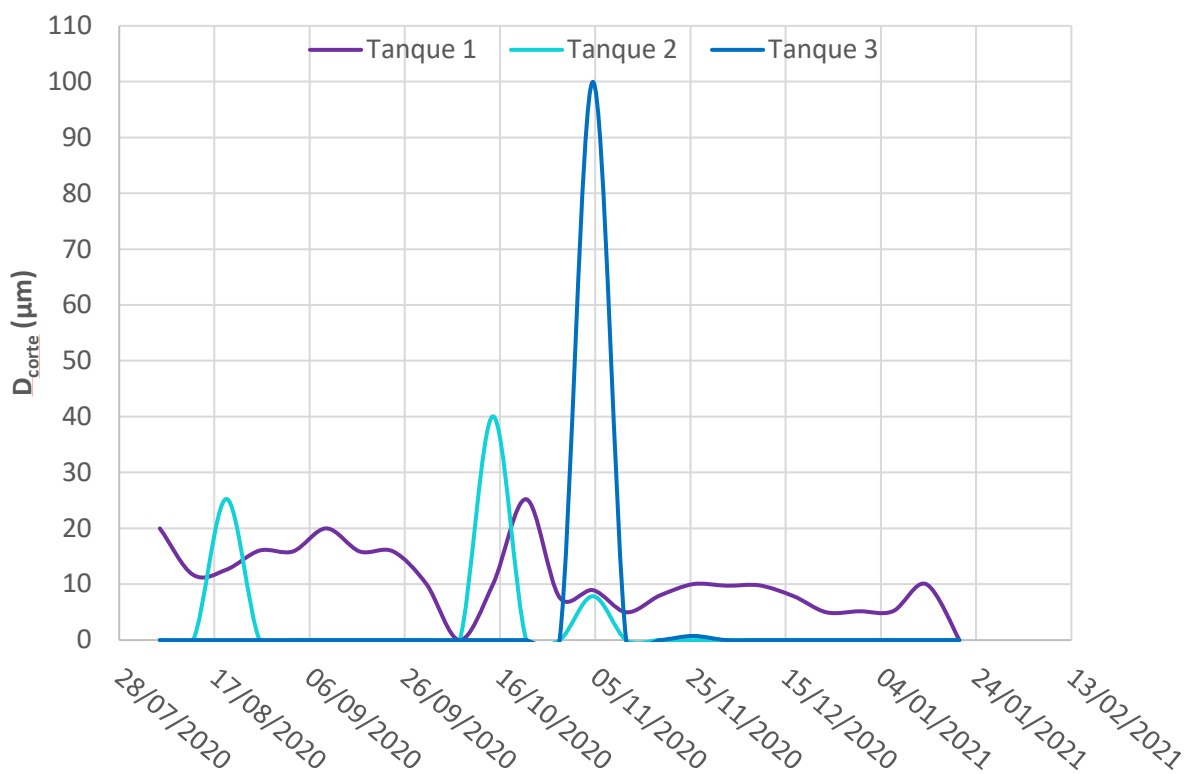


Figura 16 – Perfis do diâmetro de corte para aglomeração nos Tanques 1, 2 e 3 da simulação no período estudado



### 5.1.4 Avaliação do Sistema de Calibração

A efetividade do sistema de calibração foi avaliada através dos indicadores de produção de alumina e produtividade da cristalização, respectivamente, itens 2.2.5 e 2.2.6 do capítulo 2. São indicadores que se relacionam através da vazão volumétrica alimentada nos cristalizadores conforme expressão matemática A do item 2.2.5. Nota-se da expressão matemática B do item 2.2.6 que a produtividade de cristalização é influenciada pelo teor cáustico do licor alimentado e pela solubilidade da alumina no licor de entrada e de saída na cadeia de cristalizadores, o que significa que a produtividade tem forte relação com a pureza do licor, ou seja, com as espécies químicas dissolvidas na fase líquida conforme item 3.3.

$$\text{Produção de Alumina} = \text{Vazão Volumétrica} \times \text{Produtividade da Cristalização} \quad (\text{A})$$

$$\text{Produtividade da Cristalização} = TC_{ent} \times (A/C_{ent} - A/C_{sai}) \quad (\text{B})$$

Os gráficos dos dados industriais no período estudado de vazão volumétrica de alimentação da cristalização, do teor cáustico de alimentação dos cristalizadores e das relações de A/C na entrada e na saída da cadeia de cristalizadores estão expostos na Figura 17.

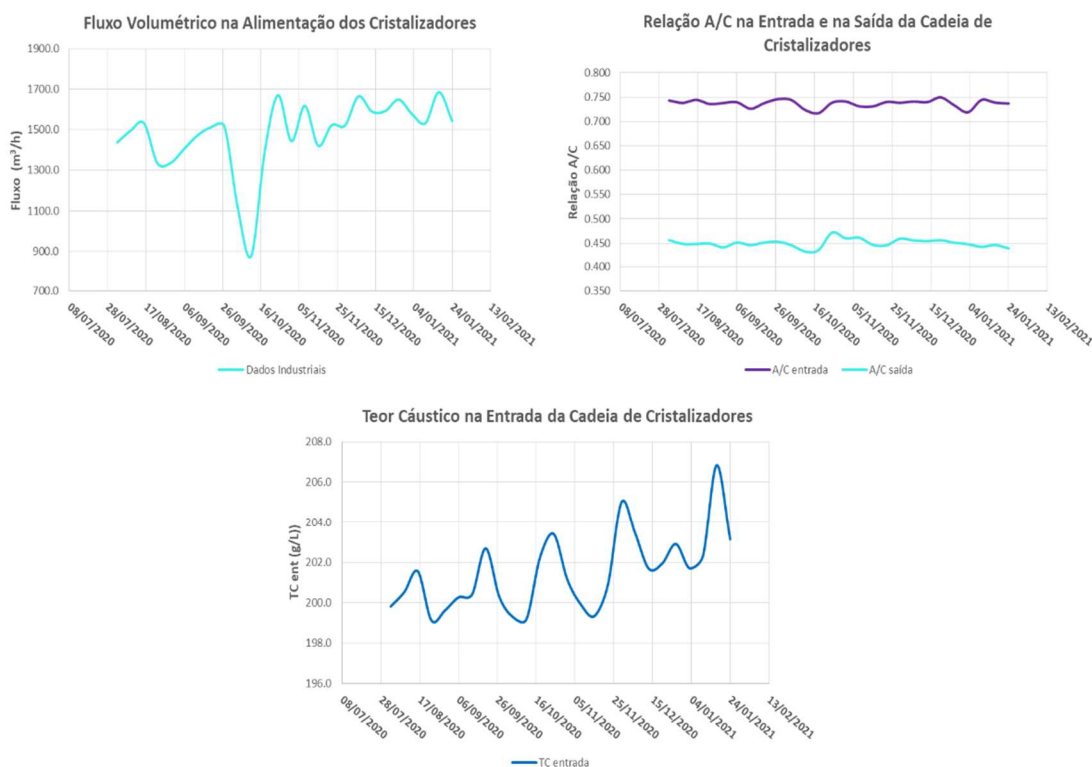


Figura 17 – Dados industriais dos parâmetros de vazão volumétrica de alimentação da cristalização, do teor cáustico (TC) de alimentação dos cristalizadores e das relações de A/C na entrada e na saída da cadeia de cristalizadores no período estudado

A partir dos ajustes diários obtidos para a perda de calor para o ambiente (item 5.1.1), constante de crescimento cristalino (item 5.1.2) e o diâmetro de corte para o fenômeno de aglomeração (item 5.1.3), foi possível prever por simulação a produção de alumina e a produtividade da cristalização. A comparação entre modelo e experimentos industriais para estas duas variáveis é encontrada respectivamente nas Figuras 18 e 19. O modelo matemático mostra boa aderência com os dados industriais, apresentando média de desvios de 2,5% e de 0,7%, respectivamente para a produção de alumina e para a produtividade da cristalização. Os dados das Figuras 18 e 19 são encontrados na Tabela 11 do Anexo D.

Além da produção de alumina e da produtividade da cristalização, o modelo prevê o tamanho médio de partícula (d50) no final do processo. A Figura 20 mostra a comparação dos valores obtidos na simulação com os valores dos dados industriais. A média dos desvios do tamanho médio de partícula da calibração em relação aos dados industriais foi de 3,2%, também mostrando boa aderência ao modelo matemático. Os dados de d50 são encontrados no Anexo D.

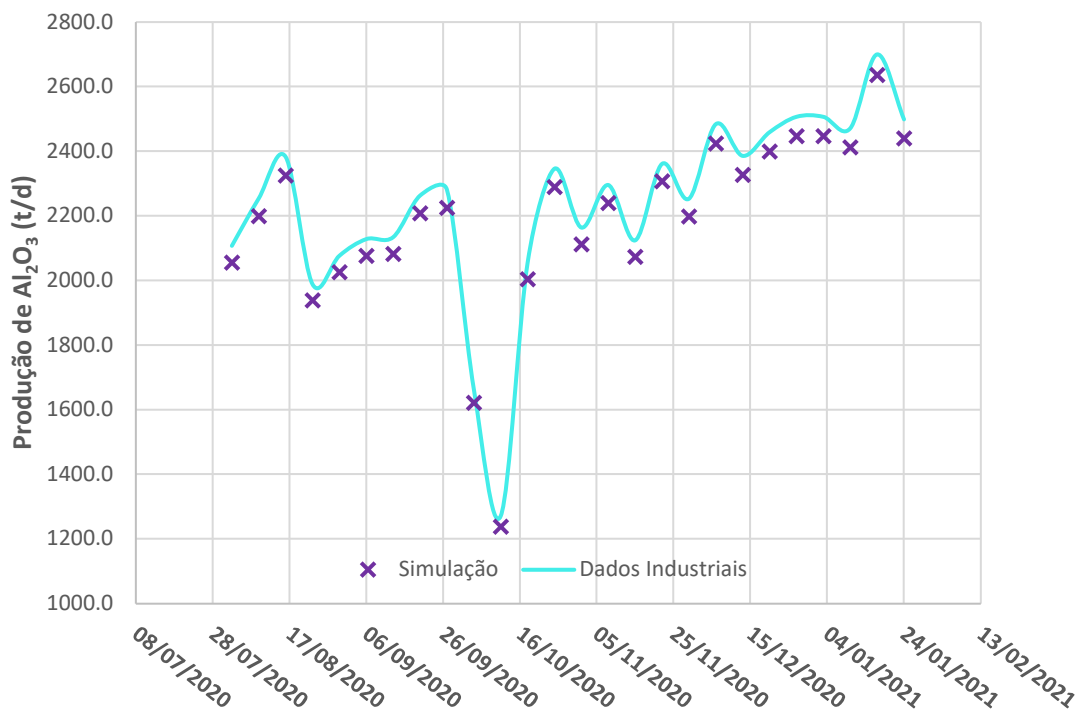


Figura 18 – Comparação entre os dados industriais de produção de alumina no processo de cristalização e os resultados do modelo matemático na simulação

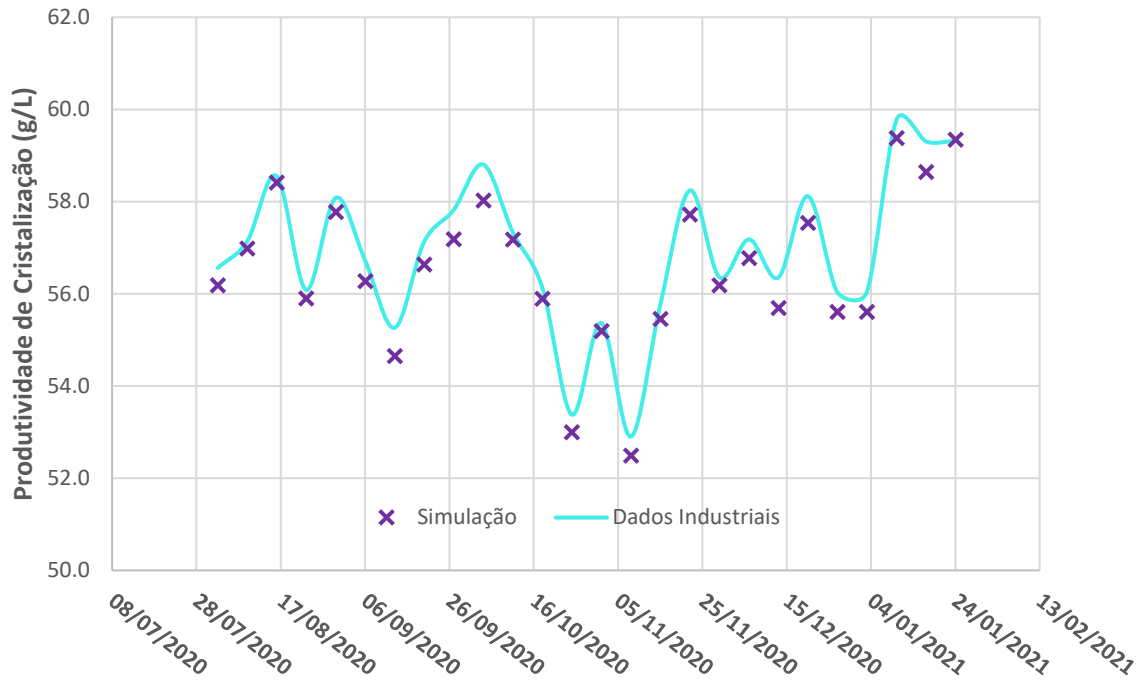


Figura 19 – Comparação entre os dados industriais de produtividade de cristalização de hidróxido de alumínio e os resultados do modelo matemático na simulação

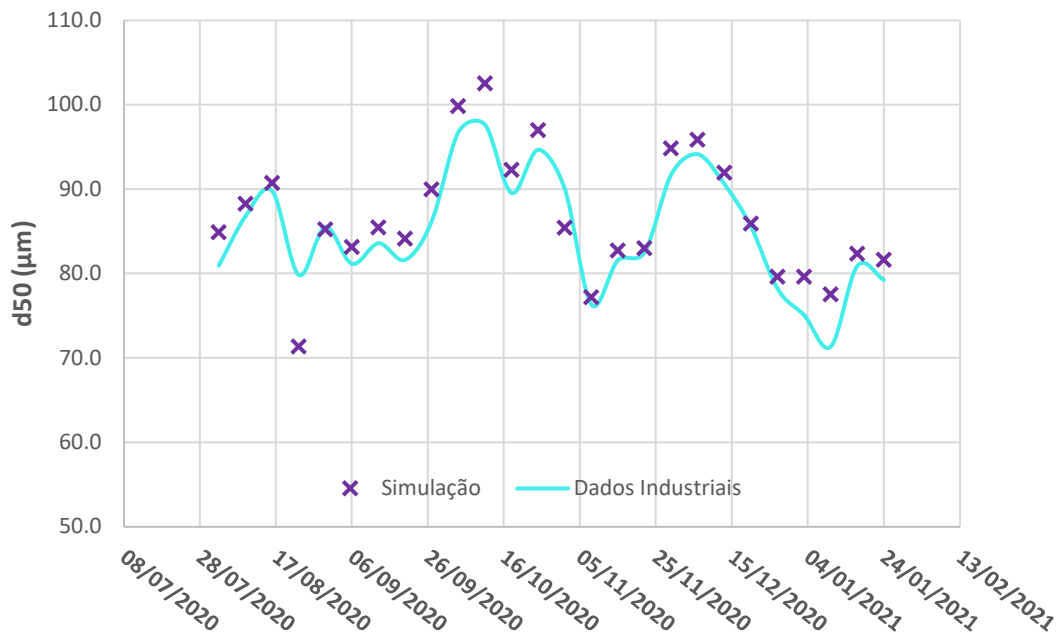


Figura 20 – Comparação entre os dados industriais de tamanho médio de partícula (d50) no final do processo de cristalização e os resultados da calibração do modelo matemático no simulador

Portanto, o sistema de calibração do modelo matemático aos dados industriais – que se baseia no ajuste de parâmetros para os processos elementares de crescimento e de aglomeração – é efetivo e pode ser usado para representação do processo industrial.

Como os parâmetros foram ajustados com clusters de dados semanais, novos parâmetros foram adotados, calculados pela média dos parâmetros semanais ao longo de 175 dias de operação, para assim serem utilizados em exercícios preditivos. Os parâmetros resultantes, para a perda de calor para o ambiente, para a constante de crescimento cristalino e para o diâmetro de corte para o fenômeno de aglomeração, são compilados na Tabela 5.

Tanque	1	2	3
<b>Perda Térmica (kW)</b>	5.973	12.248	18.649
<b><math>k_G</math> (m.L<sup>0,5</sup>/s.g<sup>0,5</sup>)</b>	1,74.10 <sup>13</sup>	1,38.10 <sup>13</sup>	5,53.10 <sup>12</sup>
<b>Corte de Aglomeração (µm)</b>	11	3	0

Tabela 5 – Parâmetros ajustados adotados para o estudo do efeito da variação das características das sementes no processo de cristalização

Os parâmetros ajustados da Tabela 5 foram testados no simulador de processos para o cálculo de produção de alumina, de produtividade de cristalização e de tamanho médio de partícula no período estudado e comparados com os resultados da calibração original. Os resultados das simulações estão nos Figuras 21, 22 e 23, que mostram a comparação entre a calibração original (série intitulada “Simulação”), o novo cálculo (série intitulada “Simulação Ajustada”) e os valores dos dados industriais (série intitulada “Dados Industriais”) para os 3 indicadores.

Com os parâmetros cinéticos ajustados (Tabela 5), a média dos desvios absolutos para a produção de alumina, para a produtividade de cristalização e para o tamanho médio de partícula da calibração em relação aos dados industriais foram de, respectivamente, 2,2%, 1,6% e 2,6%, mostrando que não há perda de aderência ao modelo matemático utilizando os parâmetros de calibração ajustados. Os dados de produção, produtividade e d50 com os parâmetros ajustados são encontrados no Anexo E.

Estes parâmetros médios foram utilizados para o estudo do efeito dos tamanhos e das proporções das sementes no processo de cristalização do próximo item.

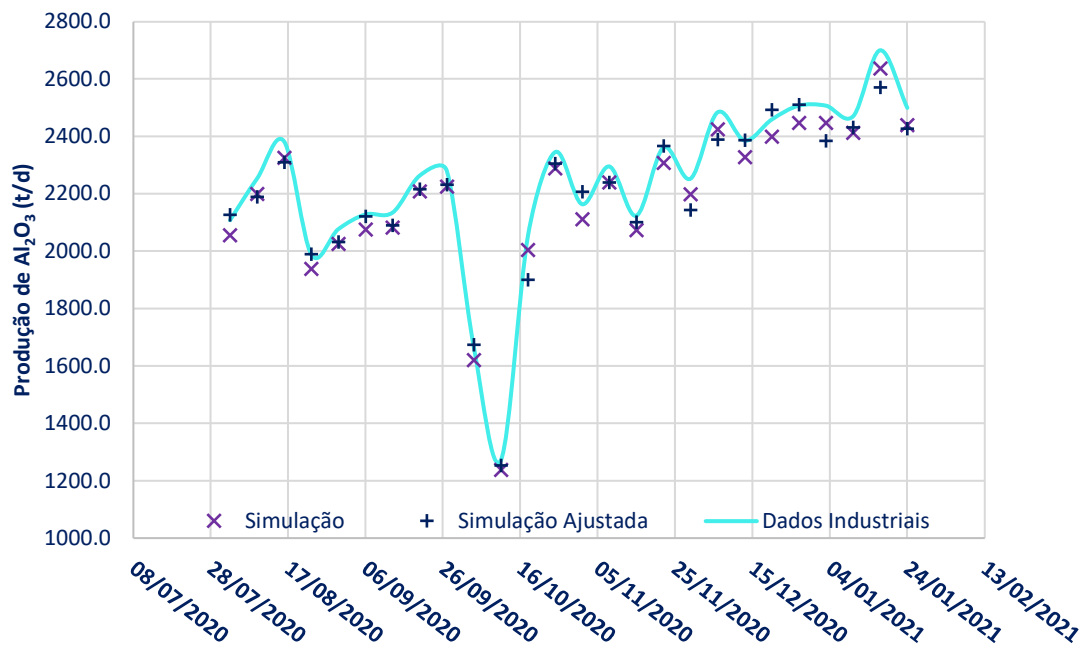


Figura 21 – Comparação entre os dados industriais, os resultados da calibração no simulador de processos e os resultados da simulação com os parâmetros ajustados médios para a produção de alumina nos cristalizadores

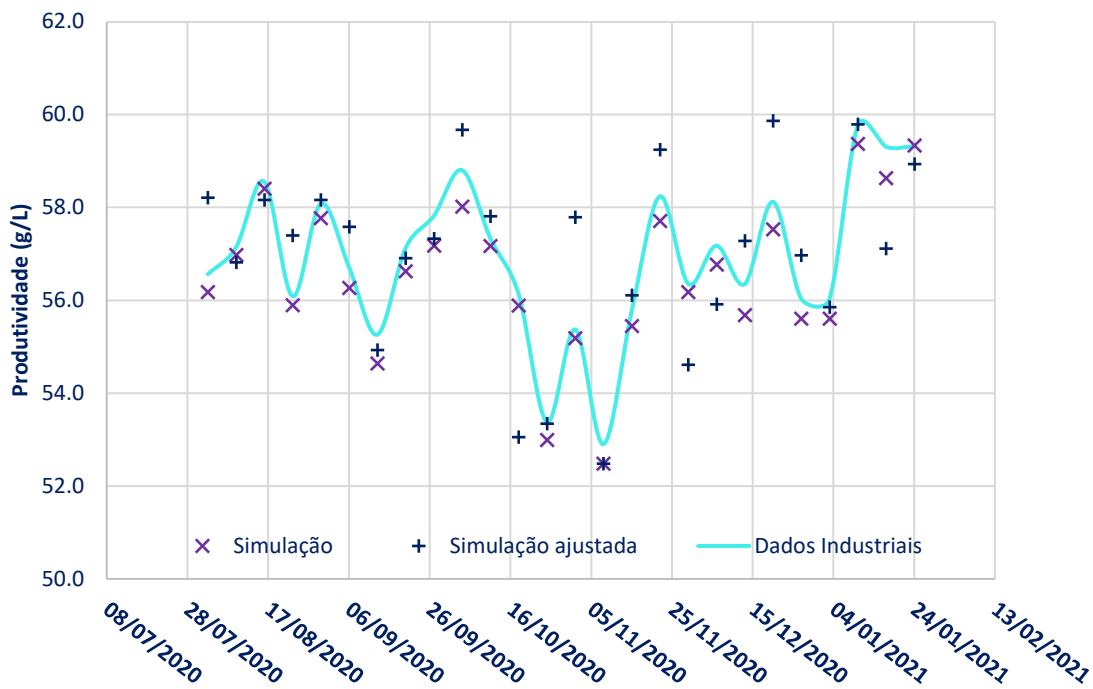


Figura 22 – Comparação entre os dados industriais, os resultados da calibração no simulador de processos e os resultados da simulação com os parâmetros ajustados médios para a produtividade de cristalização de hidróxido de alumínio nos cristalizadores

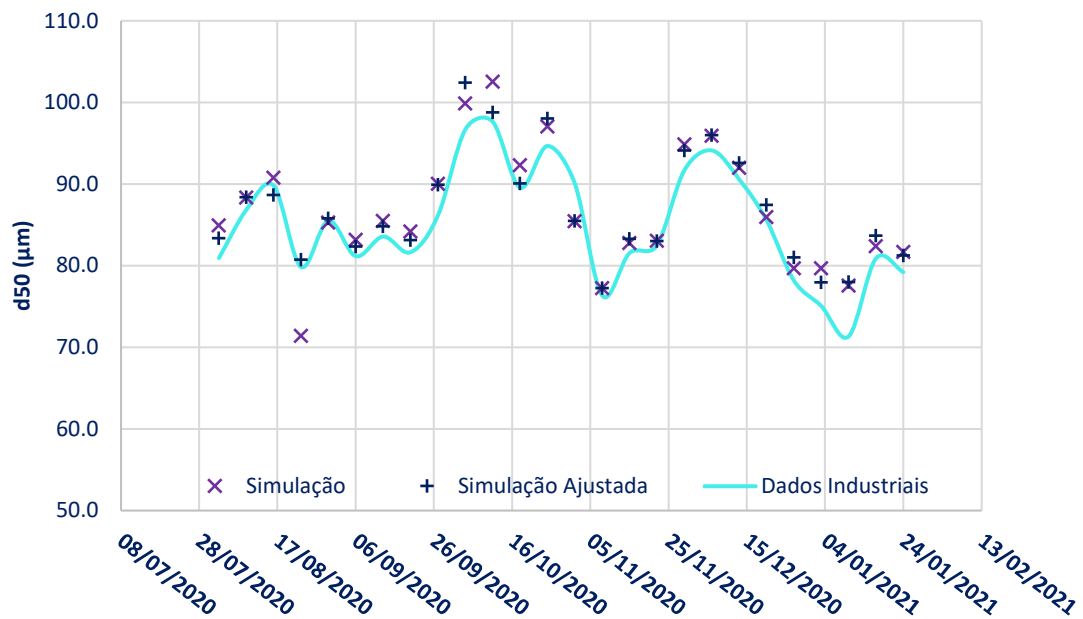


Figura 23 – Comparação entre os dados industriais, os resultados da calibração no simulador de processos e os resultados da simulação com os parâmetros ajustados médios para o tamanho médio de partícula ao final do processo de cristalização

## 5.2 Estudo do efeito dos tamanhos e das proporções das sementes

Utilizando os valores de processo típicos (Tabela 2) e os parâmetros ajustados médios (Tabela 5), foram executadas simulações para estudo de impacto no processo (item 4.4) da distribuição granulométrica (Tabela 3) e da proporção mássica entre as Sementes 1 e 2 (Tabela 4), cujos resultados encontram-se respectivamente na Tabela 6 e na Tabela 7.

Ao variar a granulometria da semente, foram obtidos produtos com granulometria passante na peneira de 44 µm variando no intervalo de 1,54% a 10,58%, em que o valor máximo de especificação do produto é de 8%. Os cenários de 1 a 6 estão dentro do limite de especificação para o controle de processo. Estes cenários correspondem à alimentação da Semente 1 com distribuições granulométricas de valores menores que 16% passante na peneira de 44 µm e qualquer distribuição granulométrica para Semente 2 no intervalo de variação do período. A Figura 24 mostra que o tamanho de partícula médio do produto tem relação inversa com a produtividade de cristalização e que para distribuição granulométrica fixa da Semente 1 é possível gerar curvas de níveis para a distribuição granulométrica da Semente 2, ilustrando os cenários simulados e as relações estabelecidas ( $y_1$ ,  $y_2$  e  $y_3$ ) para cada tamanho da Semente 1.

Simulação	Produto		Produção (t/d)	Produtividade (g/L)	d50 (µm)
	-25 µm	-44 µm			
1	0,16%	1,54%	2338	55,5	101,7
2	0,16%	2,01%	2362	56,1	94,9
3	0,16%	2,65%	2373	56,3	91,9
4	0,77%	5,69%	2418	57,5	90,5
5	0,77%	6,16%	2431	57,8	84,8
6	0,77%	6,82%	2438	58,0	82,4
7	1,85%	9,50%	2447	58,2	89,2
8	1,85%	9,94%	2457	58,5	83,3
9	1,85%	10,58%	2464	58,6	80,8

Tabela 6 – Resultados dos cenários de simulação para as granulometrias passantes nas peneiras de 25 µm e de 44 µm do produto no final da cadeia de cristalizadores, para a produção de alumina, para a produtividade de cristalização e para o tamanho médio de partícula do estudo de impacto da variação das distribuições granulométricas das Sementes 1 e 2 (descrito na Tabela 3)

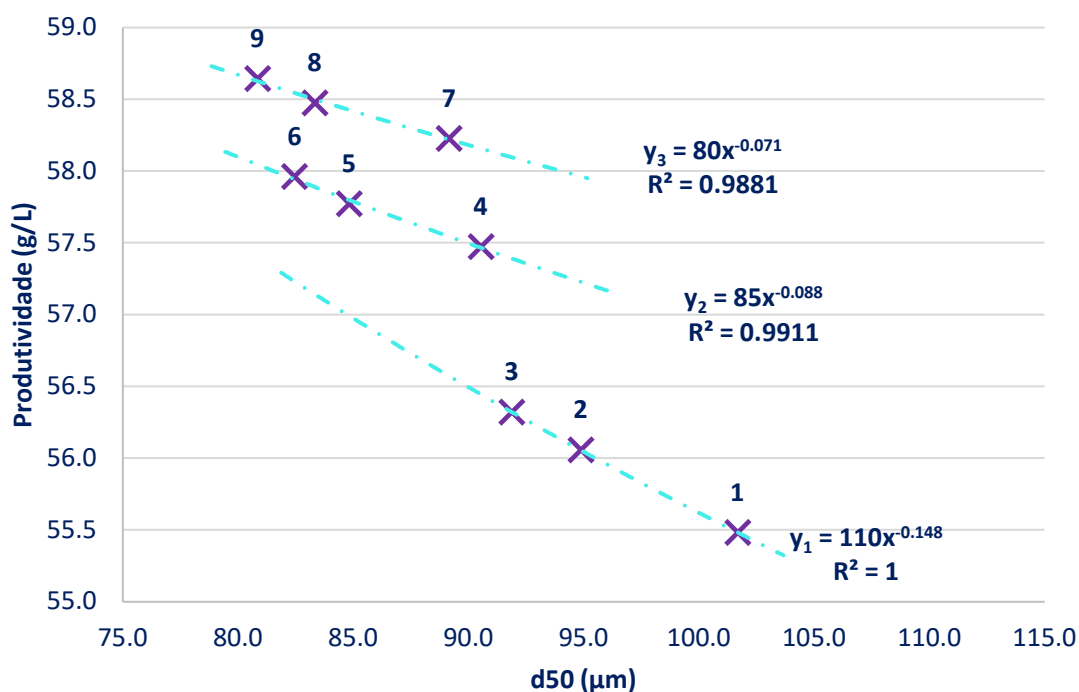


Figura 24 – Curvas de produtividade do processo de cristalização em função do tamanho médio de partícula do produto. Os cenários de 1 a 9 estão posicionadas em curvas de níveis diferentes, sob as quais a granulometria da Semente 1 alimentada ao processo é fixa.

Neste caso, a curva  $y_1$  representa a distribuição granulométrica com Semente 1 de tamanhos maiores e também as menores produtividades de cristalização, enquanto a curva  $y_3$  representa o inverso. Dentro de uma mesma curva de nível (distribuição granulométrica fixa da Semente 1), a redução do tamanho da Semente 2 equivale a ganhos de produtividade, por exemplo, na curva  $y_1$  no sentido do cenário 1 ao cenário 3. Em resumo, Semente 1 de pequeno tamanho e Semente 2 de pequeno tamanho favorecem a produtividade.

O segundo estudo teve o objetivo de avaliar o impacto de proporções mássicas entre as Sementes 1 e 2 (Tabela 4), mantendo-se constante a massa total de sementes e todos os outros parâmetros, inclusive as distribuições granulométricas de cada semente. Ao aumentar a proporção de Semente 2 (cenários de 1' a 11'), observou-se evolução decrescente da produção de alumina e da produtividade de cristalização, bem como evolução crescente do tamanho médio de partícula do produto, como mostrado na Tabela 7.

Simulação	Produto		Produção (t/d)	Produtividade (g/L)	d50 (μm)
	-25 μm	-44 μm			
1'	1,68%	12,00%	2516	60,0	74,6
2'	1,52%	10,97%	2504	59,7	76,5
3'	1,35%	9,91%	2491	59,4	78,3
4'	1,18%	8,85%	2477	59,0	80,2
5'	1,02%	7,78%	2460	58,6	82,0
6'	0,85%	6,71%	2440	58,0	83,9
7'	0,69%	5,62%	2416	57,4	85,8
8'	0,53%	4,53%	2387	56,6	87,8
9'	0,37%	3,42%	2348	55,6	89,9
10'	0,22%	2,31%	2291	54,0	92,9
11'	0,00%	0,88%	2164	50,1	97,0

Tabela 7 – Resultados dos cenários de simulação para as granulometrias passantes nas peneiras de 25 μm e de 44 μm do produto no final da cadeia de cristalizadores, para a produção de alumina, para a produtividade de cristalização e para o tamanho médio de partícula do estudo de impacto da variação das proporções mássicas entre as Sementes 1 e 2 (descrito na Tabela 4)



A granulometria de produto passante na peneira de 44  $\mu\text{m}$  variou em intervalo de 0,88% a 12,00%, em que o limite de especificação do produto é de 8%. Logo, conclui-se que os cenários de 5' a 11' estão dentro do limite de especificação para o controle de processo. Estes cenários correspondem à alimentação da fração de Semente 1 de 0% a 60% da quantidade total de semente. A Figura 25 mostra que há relação inversa entre a produtividade de cristalização e o tamanho médio de partícula do produto. Observa-se também que, com a redução na proporção mássica de Semente 1, o processo perde produtividade e aumenta o tamanho médio do produto (no sentido de 1' a 11'), em que a perda de produtividade fica expressiva a partir do cenário 5' (que corresponde a proporções mássicas de Semente 1 abaixo de 50% e Semente 2 acima de 50%), facilmente visível pela inclinação da curva.

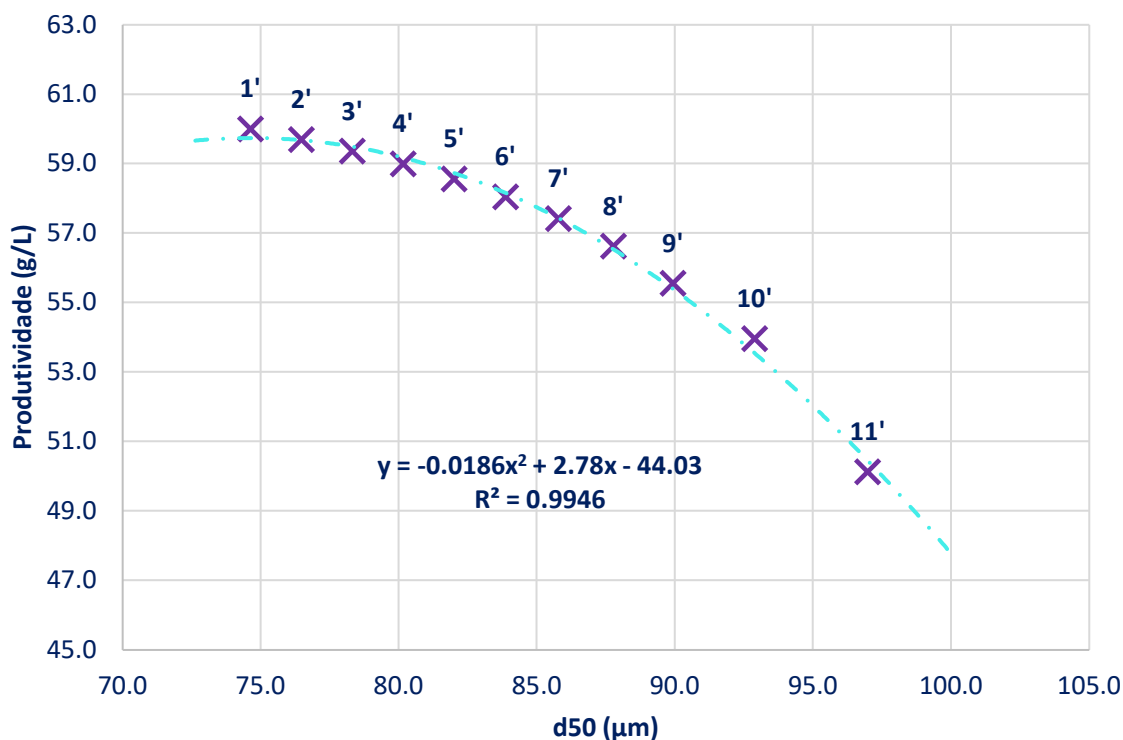


Figura 25 – Curva de produtividade do processo de cristalização em função do tamanho médio de partícula do produto. Os cenários de 1' a 11' formam uma única curva devido a distribuição granulométrica das Sementes 1 e 2 serem fixas.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para representar o processo de cristalização de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) de um processo industrial em escala real, que leva em conta correlações para descrever a solubilidade e os fenômenos elementares de aglomeração, crescimento e nucleação. As expressões de solubilidade de alumina e do fenômeno de crescimento foram ajustadas para melhor representar o licor com as principais impurezas encontradas industrialmente. As expressões de aglomeração e de nucleação foram aproximadas por funções polinomiais de temperatura. As expressões para solubilidade e fenômenos de cristalização foram integradas ao balanço populacional, balanço de massa e balanço de energia, para descrever a produtividade, a produção e o tamanho das partículas de produto.

Então, dados industriais de processo de um período de 175 dias foram levantados experimentalmente e alimentados ao modelo matemático para sua calibração. Parâmetros médios em torno dos 175 dias foram identificados para a perda de calor ao ambiente, para a constante de crescimento e para a granulometria de corte de aglomeração. O modelo matemático ajustado mostrou boa aderência com o processo industrial, apresentando desvios absolutos para a produção de alumina, para a produtividade de cristalização e para o tamanho médio de partícula de 2,2%, 1,6% e 2,6%, respectivamente.

Uma vez validado o modelo, foram estudados os efeitos do tamanho e da proporção mássica entre as alimentações de sementes no processo através da simulação de um total de 20 cenários, em que a semente fina alimenta os primeiros tanques do processo e a semente grossa alimenta os tanques intermediários. As simulações mostraram que sementes com distribuições granulométricas menores para as duas sementes e proporções mássicas maiores de semente fina em relação a semente grossa resultam em maiores produções e produtividades, porém geram produto com tamanhos médios menores, podendo este ficar fora dos limites de especificação (acima de 8% passante na peneira de  $44 \mu\text{m}$ ). O ponto ótimo de operação, em que a produtividade é máxima sem deixar o produto fora da especificação, corresponde a alimentações de semente fina de 16% e de semente grossa de 3% de sólidos passantes na peneira de  $44 \mu\text{m}$  e uma proporção mássica de semente fina de 60% e de semente grossa de 40% do total de sólidos alimentados ao processo.

Obter maior produtividade e maior produção de alumina é conflitante com produzir alumina com tamanhos grandes de partícula. Por outro lado, é necessário produzir com perfil de granulometria adequado para evitar a geração de resíduos na calcinação do hidróxido de alumínio e na redução eletrolítica da alumina. Nesse trabalho, observou-se na prática, o paradoxo entre esses indicadores de performance. É necessário balancear a produtividade e o perfil de granulometria no processo de cristalização de hidróxido de alumínio, reciclando mais semente fina em relação a semente grossa e gerando ambas as sementes com distribuição granulométricas pequenas, recursos estes que não devem ser utilizados em excesso para que o produto não fique demasiadamente pequeno.

O simulador criado será utilizado na refinaria de alumina da Companhia Brasileira de Alumínio para previsão dos resultados de granulometria na cadeia de cristalizadores e para otimização diária dos processos de cristalização de hidróxido de alumínio e de classificação de sementes e produto por hidrociclonação, para ajuste das granulometrias das sementes de alimentação do processo e das proporções mássicas entre elas, auxiliando na estabilidade operacional do processo industrial. O modelo matemático será calibrado periodicamente com dados industriais para que represente os resultados obtidos de maneira mais fiel possível.

Como próximos desenvolvimentos desse trabalho estão previstos a adição de modelo para quebra de partículas no balanço populacional, a criação de modelo de classificação de sementes e produto em circuito fechado com os cristalizadores, para estudo de melhoria no controle da proporção mássica entre as sementes.

Além disso, o processo em questão é transiente e o resultado no produto, para granulometria, produtividade ou produção, é o resultado da alimentação de licor cáustico e sementes de dias atrás, tornando o balanço ainda mais complexo. A simulação criada contém balanço em regime permanente, ou seja, ela retorna o resultado para o produto no equilíbrio para determinada alimentação e parâmetros de processo, sem dizer qual é o intervalo de tempo que será atingido tal equilíbrio. Então, também será estudado no futuro o intervalo de tempo para obtenção do equilíbrio na cadeia de cristalizadores da CBA e a implementação de simulação de processos em regime dinâmico para a variação dos parâmetros de alimentação.

## REFERÊNCIAS<sup>3</sup>

- 1 CHAUBAL, M., Physical Chemistry Considerations in Aluminum Hydroxide Precipitation. **Light Metals**, 1990.
- 2 CRESPILO, N. F.; REZENDE, M. O., Eletroflotação: Princípios e aplicações. **Editora Rima**, 2004.
- 3 ROSENBERG, S. P.; HEALY, S. J., A Thermodynamic Model for gibbsite Solubility in Bayer Liquors. **Alumina Quality Workshop**, 1996.
- 4 LEWIS, A., SECKLER, M., KRAMER, H.; ROSMALEN, G.V., Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications. **Cambridge University Press**, 2015.
- 5 ILIEVSKI, D.; WHITE, E.T., Agglomeration Mechanisms in Al(OH)<sub>3</sub> Crystallization from Caustic Aluminate Solutions. First International Particle Technology Forum, **AIChE**, p. 305-310, 1994.
- 6 HERMANN, E.; STIOETIC, J. **Zeitschrift für anorganische Chemie** **262**, p. 258, 1950.
- 7 HERMANN, E. **Zeitschrift für anorganische Chemie** **274**, p. 81, 1953.
- 8 WRIGGE, W.; GINSBERG, H. **Zeitschrift für anorganische Chemie** **264**, p. 285, 1951.
- 9 WRIGGE, W. e GINSBERG, H. **Zeitschrift für anorganische Chemie** **269**, p. 179, 1952.
- 10 GINSBERG, H.; HUTTIG, G. F. **Zeitschrift für anorganische Chemie** **285**, p. 160, 1956.
- 11 SATO, T. **Journal Chem. Soc. Japan Intl. Chem.**, cap. 57, p. 20, 1954
- 12 KUZNETSOV, S. I. **Journal of applied chemistry of the Union of Soviet Socialist Republics** **25**, p. 827, 1952.
- 13 TIKHONOV, V.N., KUZNETSOV, S.I.; MYULLER, A.M. **Journal of applied chemistry of the Union of Soviet Socialist Republics** **38**, vol. 2, p. 276, 1965.
- 14 CALVET, E., THIBON, H., MAILLARD, A.; BOIVINET, P. **Bull. Soc. Chim. France** **1308**, 1950.
- 15 CALVET, E.; THIBON, H. **Bull. Soc. Chim. France** **1677**, 1959.
- 16 EYRAUD, C.; LANASPÈZE, P. **J. Compt. Rend.** **248**, p. 2692, 1959.
- 17 GUITTARD, S., LANASPÈZE, P., GUITTARD, C.; EYRAUD, C. **J. Compt. Rend.** **255**, p. 2092, 1962.

---

<sup>3</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

- 18 MARICIC, S. **Arhiv. Kern.** **25**, p. 71, 1953
- 19 HLOHIK, Z., JUNGSMANN-HORVAT, E.; MARICIC, S. **Croat. Chem. Acta** **32**, p. 145, 1960.
- 20 LYAPUNOV, A. N.; KHOLMOAORTSEVA, E. P. **Journal of applied chemistry of the Union of Soviet Socialist Republics** **30**, p.1536, 1957
- 21 KAVINA, V. A., LYAPUNOV, A. N.; CHISTYAKOVA, A. A. **Tsvetn. Metally** **39**, v.4, p. 50, 1966.
- 22 KUZNETAOV, S. I.; DEREVYANKIN, V. A. **Croat. Chem. Acta** **31**, p. 141, 1959
- 23 KUZNETAOV, S. I., SEREBRENNIKOVA, O. V.; DEREVYANKIN, V. A. **Journal of applied chemistry of the Union of Soviet Socialist Republics** **30**, p. 373, 1957.
- 24 MARICIC, S.; MARKOVIC, I. **Arhiv. Kern.** **27**, p. 41, 1955.
- 25 MISRA, C.; WHITE, E. T., Crystallization of Bayer Aluminium Hydroxide. **Journal of Crystal Growth**, v. 8, p. 172, 1970.
- 26 MISRA, C.; WHITE, E.T., Kinetic of Crystallization of Aluminium Trihydroxide from Seeded Caustic Aluminate Solutions. **Chemical Engineering Progress Symposium** **67**, p. 53-65, 1971.
- 27 LOW, A. C.; WHITE, E. T., Agglomeration Effects in Alumina Precipitation. **Extractive Metallurgy Symposium**, 1975
- 28 HALFON, A.; KALIAGUINE, S., Alumina Trihydrate Crystallisation. Part 1. Secondary nucleation and growth rate kinetics. **Canadian Journal of Chemical Engineering** **54**, p. 161-167, 1976.
- 29 HALFON, A.; KALIAGUINE, S., Alumina Trihydrate Crystallisation. Part 2: A Model of Agglomeration. **Canadian Journal of Chemical Engineering** **54**, p. 168-172, 1976.
- 30 OVERBEY T. L.; SCOTT C. E., Characterization of Bayer Plant Liquors and Seeds Utilizing a Mathematical Model for Precipitation. **Light Metals**, v.2, p. 163-178, 1978.
- 31 HANDOLPH, A.D.; TAN, C., Numerical Design Techniques for Staged Classified Recycle Crystallizers: Examples of Continuous Alumina and Sucrose Crystallizers. **Procs. Des. e Dev.**, v. 17, p. 189-200, 1978.
- 32 MULLER, T.B.; JOHNSON, T.L., Simulation of Mass, Heat and Particulate Balances in the Bayer Precipitation, **TMS-AIME**, p. 3-29, 1979.
- 33 MORDINI, J.; CRISTOL, B., Mathematical Model of Alumina Trihydrate Precipitation from Bayer Aluminate Liquor, **4th Yugoslav International Symposium of Aluminium**, 1982.

- 34 STEINMANN, P.; TSCHAMPFER, O., The Bayer Unit Operation Program (BUOP) and its Application for the Modification of American Bayer Process by the Alusuisse Precipitation Process. **Light Metals**, p. 187-198, 1982.
- 35 CHEN, C.C., BOSTON, J.F., MOCK, B., GALLOWAY, T.J.; LOE, K.Y., Bayer Process Simulation by Aspen. **Light Metals**, p. 1-17, 1982.
- 36 SHAH, V.B., GACKA, P.; LANGA, J.M., The Application of Aspen Flowsheet Simulator at Alcoa. **A.I.Ch. E. Symposium Series 214**, p. 56-65, 1982.
- 37 STEEMSON, M.L., WHITE, E.T.; MARSHALL, R.J., Mathematical Model of Precipitation Section of a Bayer Plant. **Light Metals**, p. 237-253, 1984.
- 38 SANG, J.V., Continuous precipitation simulation. **Light Metals**, p. 191-198, 1986.
- 39 WHITE, E.T.; BATEMAN, S.H., Effect of caustic concentration on the growth rate of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Particles. **Light Metals**, p. 157-162, 1988.
- 40 RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A., Theory of Particulate Processes. 2<sup>a</sup> ed., **Academic Press**, 1988.
- 41 KIRKE, E.A., Recent Trends in Bayer Precipitation Practise, **Univ. NSW Symposium on Alumina**, 1981
- 42 TSCHAMPFER, O., Improvements by the New Alusuisse Process for Production Coarse Aluminium Hydrate in the Bayer Process, **Light Metals**, p. 103-115, 1982.
- 43 AUDET, D.R.; LAROCQUE, J.E., Hyprod simulation: Optimisation of productivity of bayer alumina precipitation system. **Light Metals**, p. 1315-1321, 1992.
- 44 ILIEVSKI, D.; WHITE, E. T., Modelling Bayer Precipitation with Agglomeration. **Light Metals**, p. 55-61, 1995.
- 45 MISRA, C.; SOI, V., Development of software for Bayer process alumina plants. **Light Metals**, p. 81-87, 1997.
- 46 STEPHENSON, J.L.; KAPRAUN, C., Dynamic Modelling of Yield and Particle Size Distribution in Continuous Bayer Precipitation. **Light Metals**, p. 89-95, 1997.
- 47 SEYSSIECQ, I., VEESLER, S., MANGIN, D., Klein, J.P.; BOISTELLE, R., Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer. **Chemical Engineering Science 55**, p. 5565-5578, 2000.
- 48 BENNETT, F. R., CREW, P.; MULLER, J. K., A GMDH, Approach to Modelling Gibbsite Solubility in Bayer Process Liquor. **International Journal of Molecular Science**, 2004.
- 49 LIVK, I.; ILIEVSKI, D., A macroscopic agglomeration kernel model for gibbsite precipitation in turbulent and laminar flows. **Chemical Engineering Science 62**, p. 3787-3797, 2007.

50 ZHANG, J., Li, Y., ZHANG, X.; ZHOU, J., Particle distribution model of gibbsite precipitation process in alumina production. **Chemical Engineering and Processing** **50**, p. 741–746, 2011.

51 BEKKER, A.V., LI, T.S.; LIVK, I., Dynamic response of a plant-scale gibbsite precipitation circuit. **Journal Hydrometallurgy** **170**, p. 24-33, 2017.

52 MISRA, C., **The precipitation of bayer aluminium trihydroxide**. Doctor of Philosophy thesis, University of Queensland, 1970.

## ANEXO A

Para a avaliação do modelo de Rosenberg e Healy<sup>[3]</sup>, foram coletados dados industriais de janeiro de 2018 a agosto de 2019 do licor com menor supersaturação no circuito Bayer (mais próximo da curva de equilíbrio): após os tanques de cristalização e antes do aquecimento nos trocadores de calor, no tanque 15 da Figura 1, em que foi assumido que o licor está saturado. As médias, os mínimos e os máximos valores dos dados industriais coletados são encontrados na Tabela 8.

Dados	A/C	C (g/L)	NaCl (g/L)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/L)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	TOC (g/L)	T (°C)
<b>Média</b>	0,449	208,1	6,3	67,5	3,1	20,2	66,1
<b>Mínimo</b>	0,439	204,6	5,5	61,1	1,9	18,8	64,2
<b>Máximo</b>	0,466	215,1	7,2	75,7	4,2	21,1	67,7

Tabela 8 – Dados industriais coletados para avaliação do modelo de solubilidade de alumina de Rosenberg e Healy. Nessa tabela encontram-se a média, o mínimo e o máximo de cada parâmetro no período de janeiro de 2018 a agosto de 2019

Os valores das constantes  $\alpha_0$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  foram mantidos, uma vez que o Figura 9 mostra que as curvas possuem tendência e amplitudes semelhantes. Logo, variando-se a energia de dissolução de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi possível escolher o melhor valor de ajuste desse parâmetro:

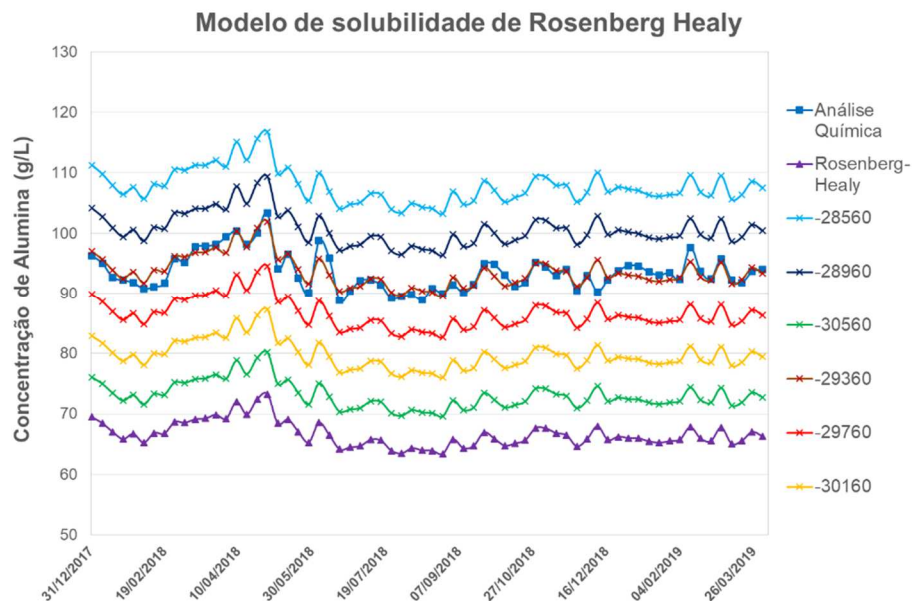


Figura 26 – Variação da alumina de equilíbrio em função da energia de dissolução de Gibbs ( $\Delta G$ )



Conclui-se que o melhor ajuste para  $\Delta G$  é  $-29.360$  kJ/mol e este é o valor usado para realização das simulações propostas no trabalho.

## ANEXO B

Abaixo encontra-se o fluxograma de resolução do modelo matemático e seu sistema de equações em cada tanque de cristalização no simulador de processos SysCAD. Valores iniciais são inferidos para a perda de calor para o ambiente ( $Q_{\text{perdido}}$ ), constante de crescimento ( $k_G$ ) e diâmetro de corte para aglomeração ( $L_{\text{corte}}$ ).

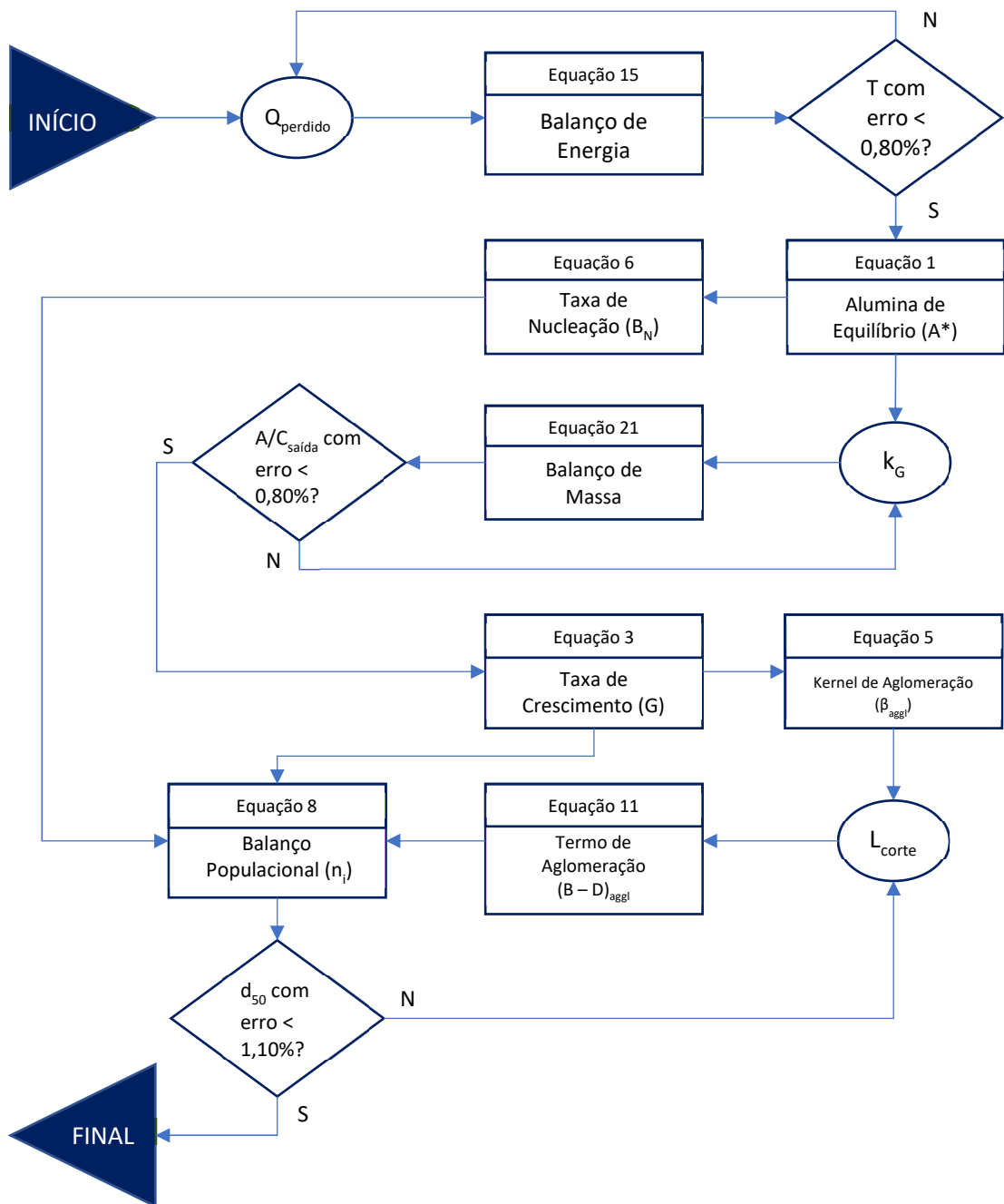


Figura 27 – Fluxograma de resolução das equações em cada tanque de cristalização no simulador SysCAD

## ANEXO C

Os perfis granulométricos completos das Sementes 1 e 2 para o estudo cinético do item 4.4 estão expostos nas Tabelas 9 e 10.

	<b>SEMENTE 1</b>					
	<b>GROSSA</b>		<b>MÉDIA</b>		<b>FINA</b>	
	<b>-25 µm</b>	<b>-44 µm</b>	<b>-25 µm</b>	<b>-44 µm</b>	<b>-25 µm</b>	<b>-44 µm</b>
	1%	5%	4%	16%	8%	23%
<b>Diâmetro (µm)</b>	<b>Distribuição (%)</b>		<b>Distribuição (%)</b>		<b>Distribuição (%)</b>	
<b>0,9</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>1,1</b>	0,0		0,0		0,1	
<b>1,4</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>1,8</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>2,2</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>2,8</b>	0,0		0,0		0,1	
<b>3,5</b>	0,0		0,0		0,1	
<b>4,5</b>	0,0		0,0		0,2	
<b>5,6</b>	0,0		0,1		0,2	
<b>7,1</b>	0,0		0,2		0,4	
<b>8,9</b>	0,1		0,4		0,6	
<b>11,2</b>	0,1		0,6		0,8	
<b>14,2</b>	0,2		0,8		1,1	
<b>17,8</b>	0,2		0,7		1,4	
<b>22,5</b>	0,1		0,6		2,0	
<b>28,3</b>	0,1		1,5		3,0	
<b>35,7</b>	0,8		3,9		5,3	
<b>45,0</b>	4,0		8,7		8,7	
<b>56,6</b>	9,8		15,6		13,4	
<b>71,4</b>	17,5		20,5		16,9	
<b>89,9</b>	22,5		20,4		17,3	
<b>113,3</b>	20,9		14,7		13,8	
<b>142,7</b>	16,2		9,2		10,0	
<b>179,8</b>	6,7		1,9		4,0	
<b>226,6</b>	0,7		0,1		0,6	
<b>285,4</b>	0,0		0,0		0,0	

Tabela 9 – Perfis granulométricos da Semente 1

	<b>SEMENTE 2</b>					
	<b>GROSSA</b>		<b>MÉDIA</b>		<b>FINA</b>	
	<b>-25 µm</b>	<b>-44 µm</b>	<b>-25 µm</b>	<b>-44 µm</b>	<b>-25 µm</b>	<b>-44 µm</b>
	0%	0%	0%	1%	0%	3%
<b>Diâmetro (µm)</b>	<b>Distribuição (%)</b>		<b>Distribuição (%)</b>		<b>Distribuição (%)</b>	
<b>0,9</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>1,1</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>1,4</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>1,8</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>2,2</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>2,8</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>3,5</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>4,5</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>5,6</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>7,1</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>8,9</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>11,2</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>14,2</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>17,8</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>22,5</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>28,3</b>	0,0		0,0		0,0	
<b>35,7</b>	0,0		0,1		0,5	
<b>45,0</b>	0,3		1,7		3,2	
<b>56,6</b>	3,4		7,9		10,3	
<b>71,4</b>	11,4		17,3		19,3	
<b>89,9</b>	22,2		25,1		24,7	
<b>113,3</b>	26,2		23,6		21,3	
<b>142,7</b>	22,6		17,6		15,1	
<b>179,8</b>	11,2		6,2		5,0	
<b>226,6</b>	2,5		0,4		0,4	
<b>285,4</b>	0,2		0,0		0,0	

Tabela 10 – Perfis granulométricos da Semente 2

## ANEXO D

Os valores de produção de alumina e produtividade de cristalização de hidróxido de alumínio obtidos na calibração da simulação de processo e os valores dos dados industriais desses indicadores são encontradas na Tabela 11 e os valores do tamanho média de partícula (d50) obtidos na calibração e os resultados industriais são encontrados na Tabela 12.

SEMANA	Simulação		Dados Industriais		Desvio Absoluto	
	Produção (t/h)	Produtividade (g/L)	Produção (t/h)	Produtividade (g/L)	Produção	Produtividade
02/08/2020	2054,7	56,2	2107,8	56,6	2,5%	0,7%
09/08/2020	2198,8	57,0	2254,5	57,1	2,5%	0,3%
16/08/2020	2324,6	58,4	2382,5	58,6	2,4%	0,3%
23/08/2020	1937,9	55,9	1988,6	56,1	2,6%	0,3%
30/08/2020	2024,8	57,8	2076,9	58,1	2,5%	0,5%
06/09/2020	2075,6	56,3	2128,4	56,7	2,5%	0,8%
13/09/2020	2082,0	54,6	2134,7	55,3	2,5%	1,1%
20/09/2020	2207,4	56,6	2263,2	57,1	2,5%	0,9%
27/09/2020	2224,1	57,2	2280,6	57,8	2,5%	1,1%
04/10/2020	1620,5	58,0	1663,9	58,8	2,6%	1,3%
11/10/2020	1237,3	57,2	1271,3	57,3	2,7%	0,3%
18/10/2020	2003,6	55,9	2055,3	56,1	2,5%	0,4%
25/10/2020	2288,4	53,0	2345,9	53,4	2,5%	0,7%
01/11/2020	2111,1	55,2	2164,1	55,4	2,4%	0,3%
08/11/2020	2239,5	52,5	2295,5	52,9	2,4%	0,8%
15/11/2020	2072,8	55,5	2124,1	55,8	2,4%	0,6%
22/11/2020	2307,0	57,7	2361,4	58,2	2,3%	0,9%
29/11/2020	2198,1	56,2	2253,5	56,4	2,5%	0,3%
06/12/2020	2423,8	56,8	2484,5	57,2	2,4%	0,7%
13/12/2020	2326,9	55,7	2386,0	56,4	2,5%	1,2%
20/12/2020	2398,7	57,5	2459,2	58,1	2,5%	1,0%
27/12/2020	2446,6	55,6	2507,2	56,0	2,4%	0,8%
03/01/2021	2446,6	55,6	2507,2	56,0	2,4%	0,8%
10/01/2021	2411,7	59,4	2471,1	59,8	2,4%	0,7%
17/01/2021	2636,0	58,6	2700,5	59,3	2,4%	1,1%
24/01/2021	2439,2	59,3	2499,2	59,3	2,4%	0,0%
					<b>Média dos Desvios</b>	
					2,5%	0,7%

Tabela 11 – Produção de alumina e produtividade de cristalização obtidos através da calibração do simulador de processos e os resultados industriais desses indicadores de performance

SEMANA	d50 ( $\mu\text{m}$ )		
	Simulação	Dados Industriais	Desvio
02/08/2020	84,9	80,9	5,0%
09/08/2020	88,3	86,8	1,7%
16/08/2020	90,8	89,8	1,1%
23/08/2020	71,4	79,9	10,6%
30/08/2020	85,3	85,5	0,3%
06/09/2020	83,2	81,2	2,5%
13/09/2020	85,5	83,6	2,3%
20/09/2020	84,2	81,6	3,1%
27/09/2020	90,0	86,2	4,5%
04/10/2020	99,9	96,7	3,3%
11/10/2020	102,6	97,6	5,0%
18/10/2020	92,3	89,6	3,1%
25/10/2020	97,0	94,7	2,5%
01/11/2020	85,5	90,0	5,1%
08/11/2020	77,2	76,4	1,1%
15/11/2020	82,8	81,6	1,5%
22/11/2020	83,0	82,5	0,7%
29/11/2020	94,9	91,7	3,4%
06/12/2020	95,9	94,1	1,9%
13/12/2020	92,0	90,6	1,5%
20/12/2020	86,0	85,6	0,4%
27/12/2020	79,7	78,2	1,9%
03/01/2021	79,7	75,1	6,1%
10/01/2021	77,6	71,3	8,7%
17/01/2021	82,4	80,9	1,9%
24/01/2021	81,7	79,2	3,1%
			<b>Média dos Desvios</b> 3,2%

Tabela 12 – Tamanho médio de partícula obtido através da calibração do simulador de processos e os resultados industriais desse indicador

## ANEXO E

Os valores de produção de alumina, produtividade de cristalização de hidróxido de alumínio e tamanho médio de partícula (d50) obtidos pelas simulações com os parâmetros cinéticos ajustados (Tabela 5) são encontrados na Tabela 13.

SEMANA	Simulação Ajustada			Dados Industriais			Desvio Absoluto		
	Produção (t/h)	Produtividade (g/L)	d50 (µm)	Produção (t/h)	Produtividade (g/L)	d50 (µm)	Produção	Produtividade	d50
02/08/2020	2126,9	58,2	83,4	2107,8	56,6	80,9	0,9%	2,9%	3,0%
09/08/2020	2189,0	56,8	88,4	2254,5	57,1	86,8	2,9%	0,6%	1,8%
16/08/2020	2309,2	58,2	88,7	2382,5	58,6	89,8	3,1%	0,7%	1,3%
23/08/2020	1989,0	57,4	80,7	1988,6	56,1	79,9	0,0%	2,3%	1,1%
30/08/2020	2032,0	58,2	85,8	2076,9	58,1	85,5	2,2%	0,1%	0,3%
06/09/2020	2120,8	57,6	82,3	2128,4	56,7	81,2	0,4%	1,5%	1,4%
13/09/2020	2089,2	54,9	84,8	2134,7	55,3	83,6	2,1%	0,6%	1,5%
20/09/2020	2215,3	56,9	83,1	2263,2	57,1	81,6	2,1%	0,4%	1,8%
27/09/2020	2231,7	57,3	89,9	2280,6	57,8	86,2	2,1%	0,9%	4,4%
04/10/2020	1673,7	59,7	102,4	1663,9	58,8	96,7	0,6%	1,5%	5,9%
11/10/2020	1253,0	57,8	98,8	1271,3	57,3	97,6	1,4%	0,8%	1,2%
18/10/2020	1900,5	53,1	90,1	2055,3	56,1	89,6	7,5%	5,5%	0,5%
25/10/2020	2304,6	53,4	98,0	2345,9	53,4	94,7	1,8%	0,1%	3,5%
01/11/2020	2207,2	57,8	85,5	2164,1	55,4	90,0	2,0%	4,4%	5,1%
08/11/2020	2239,5	52,5	77,2	2295,5	52,9	76,4	2,4%	0,8%	1,1%
15/11/2020	2100,7	56,1	83,3	2124,1	55,8	81,6	1,1%	0,6%	2,1%
22/11/2020	2365,9	59,3	83,0	2361,4	58,2	82,5	0,2%	1,7%	0,6%
29/11/2020	2143,3	54,6	94,1	2253,5	56,4	91,7	4,9%	3,1%	2,6%
06/12/2020	2388,5	55,9	96,0	2484,5	57,2	94,1	3,9%	2,2%	2,0%
13/12/2020	2386,7	57,3	92,6	2386,0	56,4	90,6	0,0%	1,7%	2,2%
20/12/2020	2492,8	59,9	87,4	2459,2	58,1	85,6	1,4%	3,0%	2,2%
27/12/2020	2510,3	57,0	81,0	2507,2	56,0	78,2	0,1%	1,7%	3,6%
03/01/2021	2383,7	55,9	78,0	2507,2	56,0	75,1	4,9%	0,3%	3,9%
10/01/2021	2430,5	59,8	78,0	2471,1	59,8	71,3	1,6%	0,0%	9,3%
17/01/2021	2570,2	57,1	83,7	2700,5	59,3	80,9	4,8%	3,7%	3,4%
24/01/2021	2427,0	58,9	81,2	2499,2	59,3	79,2	2,9%	0,6%	2,5%
							<b>Média Desvio (%)</b>		
							2,2%	1,6%	2,6%

Tabela 13 – Tamanho médio de partícula obtido através da calibração do simulador de processos e os resultados industriais desse indicador