



**Universidade Federal de Campina Grande**

**Centro de Ciências e Tecnologia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

***ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE  
INIBIDORES DE NUCLEAÇÃO NO LICOR DO  
PROCESSO BAYER***

**Glaysen Stopa Gontijo**

Campina Grande – Paraíba  
Dezembro de 2006

***ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE  
INIBIDORES DE NUCLEAÇÃO NO LICOR DO  
PROCESSO BAYER***

**Glaysen Stopa Gontijo**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORIENTADORES: PROF. DR. LUÍS GONZAGA SALES VASCONCELOS  
PROF. DR. SHIVA PRASAD

Campina Grande – Paraíba  
Dezembro de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G649e

2006 Gontijo, Glayson Stopa.

Estudo do efeito da concentração de inibidores de nucleação no licor do processo bayer / Glayson Stopa Gontijo. — Campina Grande, 2006.

88f. : il.

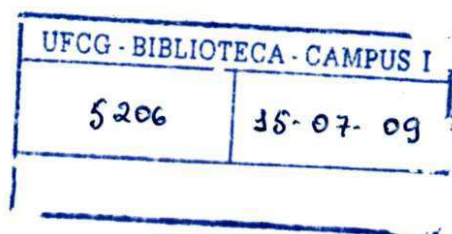
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos e Shiva Prasad.

1. Alumina. 2. Processo Bayer. 3. Produtividade. 4. Nucleação. I.  
Título.

CDU-669.71 (043)





UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado  
DO ALUNO GLAYSON STOPA GONTIJO**

**Título:** Estudo do Efeito da Concentração de Inibidores de Nucleação no  
Liquor do Processo Bayer

**COMISSÃO EXAMINADORA**

**CONCEITO**

Prof. Luis Gonzaga S. Vasconcelos (Doutor)

APROVADO

*Luis Vasconcelos*  
(Orientador)

Prof. Shiva Prasad (Doutor)

APROVADO

*Shiva Prasad*  
(Orientador)

Prof. Wilton Silva Lopes (Doutor)

APROVADO

*Wilton Silva Lopes*  
(Examinador Externo)

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)

APROVADO

*Romildo Pereira Brito*  
(Examinador Interno)

Campina Grande, 15 de dezembro de 2006

## AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus por todas as oportunidades e por sempre ser minha fonte de inspiração e força.

A minha família que, mesmo distante, está tão perto. Por todo o apoio e incentivo que sempre recebi de você, mãe. Muito obrigado.

A Alumar por representar tanto para mim hoje e me dar a chance de sempre desenvolver.

Gostaria de agradecer a Julio Diniz por ter me dado a oportunidade de iniciar minha carreira profissional e ter me dado a chance de desenvolver essa tese de mestrado dentro de um ambiente corporativo.

A Antonio Melo que, após assumir a superintendência do departamento técnico, continuou dando todo o apoio para a conclusão da tese.

Ao pessoal do TDG, em especial Geoff Riley, Glen Hanna e John Cornell, pelas discussões extremamente enriquecedoras a respeito do tema tratado nessa tese.

Aos professores Shiva Prasad, Luiz Gonzaga e Romildo Brito, pela participação e orientação nesse trabalho.

A Edson Montoro pelo auxílio no planejamento de experimentos.

Aos químicos Marcos Aurélio, Silene Vendrasco, Eduardo Frota e Jonas Oliveira e aos técnicos do laboratório que durante todo o desenvolvimento do trabalho deram sua contribuição realizando as análises e dando sugestões.

A técnica de processo Verislene Aranha que em alguns momentos me auxiliou com realização dos testes e acabou entrando na minha vida de forma definitiva.

E principalmente a Jorge Araújo que foi o grande companheiro na execução de toda a parte laboratorial desse trabalho. Obrigado por todos os testes, todas as repetições, todas as discussões. Muito obrigado!

# SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
2. Descrição resumida do Processo Bayer .....	3
2.1 Moagem .....	3
2.2 Digestão .....	4
2.3 Clarificação .....	5
2.4 Troca Térmica .....	6
2.5 Precipitação .....	7
2.6 Potencial de Precipitação.....	10
2.7 Inibidores de Nucleação.....	11
3. Descrição do problema .....	12
4. Metodologia.....	16
4.1 Planejamento de experimentos.....	16
4.2 Testes laboratoriais.....	19
4.2.1 Resíduo padrão.....	19
4.2.2 Coleta de licor .....	20
4.2.3 Preparação das amostras de licor.....	20
4.2.3.1 Licor filtrado.....	20
4.2.3.2 Licor com concentração de sólidos do processo (Filtração).....	21
4.2.3.3 Licor com concentração de sólidos pré-estabelecida (Lavador) .....	21
4.2.3.4 Dosagem de inibidor .....	21
4.2.3.5 Dosagem de cálcio.....	21
4.2.3.6 Dosagem de ácido .....	21
4.2.4 Preparação das soluções de inibidor .....	22
4.2.4.1 Solução de polímero .....	22
4.2.4.2 Solução de cálcio .....	22
4.3 Testes de estabilidade .....	22
5 Resultados .....	23
5.1 Experimentos laboratoriais.....	23

5.1.1 Estabilidade do licor original.....	23
5.1.2 Efeito do polímero na estabilidade da alimentação da filtração .....	25
5.1.3 Efeito do polímero na estabilidade da alimentação do 1º lavador.....	31
5.1.4 Efeito do cálcio na estabilidade da alimentação da filtração .....	34
5.1.5 Efeito do cálcio na estabilidade da alimentação do 1º lavador.....	41
5.2 Testes em planta.....	47
5.2.1 Teste com polímero na alimentação da filtração .....	47
5.2.2 Teste com cálcio na alimentação da filtração.....	55
6 Conclusões.....	58
7 Sugestões para Trabalhos Futuros .....	61
8 Referências Bibliográficas .....	62
A. Anexos .....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma resumido da digestão .....	4
Figura 2 – Fluxograma resumido da clarificação. ....	6
Figura 3 – Fluxograma resumido da Troca Térmica.....	7
Figura 4 – Diagrama de blocos: Processo Bayer .....	9
Figura 5 - Comportamento da resistência de torta em ciclos de operação normal e com precipitação.....	14
Figura 6 – Incrustação na parede do primeiro lavador.....	15
Figura 7 – Perda de soda versus número de estágios de lavagem .....	15
Figura 8 – Planejamento de experimentos .....	18
Figura 9 – Preparação de sólidos padrão.....	19
Figura 10 – Queda de ratio dos licores de processo.....	24
Figura 11 – Queda de ratio do licor da filtração.....	26
Figura 12 – Queda de ratio em função do ratio inicial para 10ppm de inibidor.....	27
Figura 13 – Queda de ratio em função da concentração de sólidos para 10ppm de inibidor.....	28
Figura 14 – 1º rodada de testes com licor da alimentação da filtração.....	30
Figura 15 – 2º rodada de testes com licor da alimentação da filtração.....	31
Figura 16 – Teste com licor da alimentação do lavador.....	34
Figura 17 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio.....	36
Figura 18 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio via hidróxido de cálcio – Licor com sólidos.....	37
Figura 19 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio via hidróxido de cálcio – Licor filtrado.....	37
Figura 20 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio via cloreto de cálcio.....	38
Figura 21 – Concentração de cálcio solúvel com adição via hidróxido de cálcio.....	40
Figura 22 – Concentração de cálcio solúvel com adição via cloreto de cálcio.....	41
Figura 23 – Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via hidróxido de cálcio – Licor filtrado.....	43



Figura 24 – Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via cloreto de cálcio - Licor filtrado.....	43
Figura 25 – Comparação entre as performances com adição de cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio.....	44
Figura 26 – Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via hidróxido de cálcio – Licor com sólidos.....	45
Figura 27 – Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via cloreto de cálcio – Licor com sólidos.....	45
Figura 28 – Concentração de cálcio solúvel com adição de cálcio via hidróxido de cálcio.....	46
Figura 29 – Concentração de cálcio solúvel com adição de cálcio via cloreto de cálcio.....	47
Figura 30 – Sistema utilizado para realizar a dosagem.....	49
Figura 31 – Sistema utilizado para regular a dosagem.....	49
Figura 32 – Performance dos filtros antes do evento de autoprecipitação.....	50
Figura 33 – Performance dos filtros durante o evento de autoprecipitação.....	51
Figura 34 – Material precipitado nos filtros.....	52
Figura 35 – Performance dos filtros após o início da dosagem do polímero.....	54
Figura 36 – Performance do filtro 13 durante o teste.....	55
Figura 37 – Fluxograma do sistema de adição de cal.....	56
Figura 38 – Malha de controle do sistema de adição de cal.....	57

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Dados dos licores de processo.....	24
Tabela 2 – Planejamento de experimentos para o licor da filtração.....	29
Tabela 3 – Potencial de precipitação para o lavador com diferentes ratios.....	32
Tabela 4 – Potencial de precipitação para o licor da alimentação da filtração após diferentes dosagens de hidróxido de cálcio.....	35
Tabela 5 – Comparação da performance das duas diferentes fontes de cálcio...	39

## SÍMBOLOS E CONCEITOS

DSP	Produto de dessilicação
Licor verde ou licor rico	Licor com elevada concentração de alumina
Licor fraco ou pobre	Licor com baixa concentração de alumina
$\Delta$	Adição de calor à reação
T	Temperatura
Al	Concentração de alumina
TC	Concentração de soda livre e soda reagida com alumina
TA	Concentração de soda livre, soda reagida com alumina e carbonato de sódio
Conc.	Concentração de uma espécie química
Ratio	Razão entre duas concentrações

## RESUMO

A produção de alumina através da extração de gibbsita presente na bauxita por um licor cáustico é limitada pela instabilidade do aluminato de sódio solúvel nas soluções supersaturadas com que operam as refinarias de alumina. A precipitação de hidrato de alumínio, quando ocorre nos filtros de pressão, lavadores ou espessadores, equipamentos estes não destinados para esse fim, causa perdas significativas para a refinaria. Portanto, a estabilização do aluminato de sódio em solução levará a uma diminuição da supersaturação, reduzindo, assim, a força motriz para a precipitação do hidrato de alumínio. A redução da supersaturação foi obtida através da aplicação de substâncias estabilizadoras, denominadas inibidores de nucleação. A etapa de precipitação não sofrerá impactos negativos da ação dos inibidores devido à elevada força motriz criada pela redução de temperatura e adição de sementes. Procedeu-se à realização de testes de estabilidade dosando-se inibidor sob duas formas distintas: sob a forma de um polímero solúvel em água ou sob a forma de uma solução de um cátion metálico. Demonstrou-se que a elevada supersaturação dos licores presentes na alimentação da filtração e no primeiro lavador da cadeia de lavadores foi reduzida evidenciada por uma diminuição significativa na queda de ratio. A influência dos parâmetros quantidade de inibidor dosada e concentração de sólidos no licor foram avaliados. A concentração de sólidos mostrou-se como um potencializador para a instabilidade do licor. Os efeitos oriundos da sua presença foram uma aceleração da velocidade de precipitação e quedas de ratio maiores. A quantidade de inibidor dosada apresentou pouca alteração na estabilidade resultante. O efeito estabilizante do íon cátion só é obtido se esse permanecer solúvel. Verificou-se inicialmente uma elevação da concentração dessa espécie, mas tendendo a estabilização em uma determinada concentração. Na aplicação do polímero no processo obteve-se um comportamento semelhante àquele obtido no laboratório. Concluiu-se que os inibidores de nucleação apresentaram enorme potencial para aumentar a concentração de aluminato de sódio no licor e, por conseqüência, a produção, além de aumentar a vida útil de alguns equipamentos.

## ABSTRACT

The alumina produced through the extraction of the gibbsite from the bauxite ore by caustic liquor is constrained by the soluble sodium aluminate instability in the supersaturated liquor processed in alumina refineries. The aluminum hydrate precipitation, when takes place inside equipments not designed to this purpose, like press filters, washers or thickeners, will generate significant losses to the refinery. Therefore, the stabilization of the soluble sodium aluminate will reduce the liquor supersaturation and, as consequence, the driving force to the aluminum hydrate precipitation will be reduced as well. The supersaturation decrease was obtained from the usage of stabilizers, named nucleation inhibitors. The precipitation performance will not suffer negative impacts from the stabilizers usage due to the extremely elevated driving force caused by the temperature drop and aluminum hydrate seed addition. Stability trials were carried out dosing nucleation inhibitors under two distinct forms: a polymer which is soluble in water and a metallic cation solution. It was demonstrated that the elevated supersaturation of the liquors in the filtration feed and first mud washer of the mud washers train was reduced. The evidence for that was the significant ratio drop decrease. The influence of the stabilizer amount dosed and the liquor solids concentration were evaluated. The solids concentration presented a large potential to reduce the liquor instability. The effects generated by the solids were the precipitation rate increase and bigger ratio drop. The amount of stabilizer dosed presented a small impact over the resultant stability. The stabilization effect obtained from the metallic cation usage can be obtained only if it remains soluble. After the addition of the metallic cation dosage into the liquor, the concentration of this specie raised. However, this concentration started to drop tending to stabilize in an equilibrium concentration. The results obtained from the plant trial using the polymer as stabilizer were similar to the ones obtained in laboratory. This study concluded that nucleation inhibitors present a large potential to increase sodium aluminate concentration in Bayer liquor and, as consequence, the refinery production. Besides this, the residual life of some equipments can be increased as well.

# 1. Introdução

Processos baseados em soluções supersaturadas apresentam, frequentemente, limitação de produção devido à crescente instabilidade que essas soluções demonstram à medida que o grau de supersaturação aumenta.

O processo Bayer para produção de alumina se baseia na extração do óxido de alumínio tri-hidratado, conhecido como gibsita, contido no minério bauxita. Esse processo é um exemplo perfeito da operação com soluções supersaturadas e os cuidados especiais que a instabilidade de tais soluções exige.

A extração da alumina presente na bauxita é feita por uma solução cáustica que, por se tratar de uma solução com baixa concentração de aluminato de sódio (forma solúvel do alumínio no licor), é chamada de licor fraco. Durante a etapa de extração o licor torna-se rico em alumina, passando a ser chamado de licor verde.

A produção de alumina está diretamente associada à concentração final de aluminato de sódio no licor após a etapa de digestão da bauxita. Entretanto, soluções com concentração de alumina muito elevada apresentam alto grau de instabilidade, resultando na precipitação de alumina dentro dos filtros de pressão da etapa de clarificação. Esse fenômeno se caracteriza pela formação de placas de hidrato de alumínio que possuem baixíssima permeabilidade e reduzem a performance dos filtros a níveis insustentáveis (Chappell, 2001); (Azevedo e Brancaloni, 1995).

Além do fenômeno mencionado acima, a operação com licor instável compromete a vida útil de alguns equipamentos, devido ao potencial de incrustação que o material precipitado apresenta (Enright et al, 2005), sendo possível retirá-lo apenas mecanicamente com a parada do equipamento.

Assim, a concentração de aluminato de sódio no licor verde deve ser a mais elevada possível com o objetivo de maximizar a produção, mas, por outro lado, deve respeitar critérios de estabilidade do licor.

Para controlar tal estabilidade é usada uma variável que permite a medição do potencial que o licor apresenta para precipitar alumina (Andrade, 2002). Essa variável é função da temperatura do licor, concentração de alumina, concentração de soda cáustica e concentração de impurezas.

Entretanto, estudos recentes têm mostrado que determinadas substâncias apresentam um efeito estabilizante sobre a solubilidade da alumina no licor verde através de um mecanismo de inibição dos sítios ativos na superfície das sementes de hidrato de alumínio ou estabilização do alumínio em solução (Terpolilli e Chappell, 2001), (Enright et al, 2005) e (Chappell et al, 2001).

A quantificação do efeito dessas substâncias sobre a estabilidade, bem como sua relação com o potencial de precipitação de alumina do licor apresentam grande potencial para aumentar a produção de alumina, além do aumento da vida útil de determinados equipamentos.

Portanto, esse estudo tem como objetivo:

- Levantar informações a respeito do mecanismo de inibição das substâncias a serem estudadas e suas interações com as substâncias presentes no licor;
- Avaliar, quantitativamente, em laboratório o efeito dos inibidores no licor da alimentação da filtração e no primeiro lavador;
- Realizar teste em planta baseado nos resultados obtidos no laboratório;
- Incorporar no controle de processo a dosagem do inibidor na alimentação da filtração e no lavador.

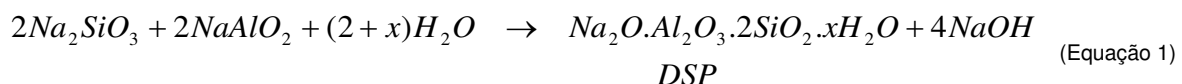
## 2. Descrição resumida do Processo Bayer

O alumínio não ocorre na forma metálica na natureza. Assim, para obtenção do metal, é necessário extrair o óxido de alumínio presente no minério de bauxita e realizar a sua eletrólise. O processo que realiza a extração da alumina é conhecido como Processo Bayer, patenteado em 1887 pelo austríaco Karl Joseph Bayer.

O processo Bayer é composto por várias etapas, descritas a seguir.

### 2.1 Moagem

A primeira etapa do processo Bayer é a moagem. A bauxita é alimentada aos moinhos que têm por objetivo reduzir a granulometria e, conseqüentemente, aumentar a área superficial, de forma a maximizar a eficiência da reação de extração. A bauxita, antes de ser alimentada aos moinhos, é misturada com um fluxo de licor cáustico fraco (baixa concentração de alumina), retornando da precipitação. Essa mistura tem como objetivo facilitar a moagem, iniciar o processo de extração da alumina e adicionar soda cáustica suficiente para remover a sílica reativa presente na bauxita (impureza) na forma de um silicato de sódio e alumínio chamado DSP de acordo com a reação abaixo.

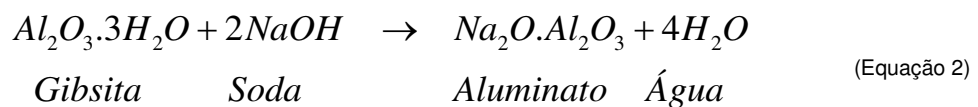


Após a moagem, a pasta é enviada para tanques de estocagem para que se tenha tempo de residência suficiente para que ocorra a reação de remoção da sílica reativa.



## 2.2 Digestão

A etapa seguinte é chamada de digestão. É durante essa etapa que efetivamente ocorre a reação de extração. A pasta proveniente da moagem é misturada com licor fraco que retorna da precipitação. Antes de ser misturado com a pasta, o licor é aquecido para que, após a mistura com o fluxo de pasta, atinja a temperatura e pressão que maximizem a reação de extração. Ao final da extração o licor se torna rico em alumina, sendo chamado de licor verde.



Como a etapa de digestão é feita à elevada temperatura e pressão, ao final o licor deve ser resfriado e despressurizado. Isso é feito em estágios de flasheamento em série, que tem por objetivo evaporar parte da água presente no licor através da queda de pressão reduzindo, assim, sua temperatura. O vapor gerado durante o flasheamento é usado para aquecer o licor fraco que vai se misturar com a pasta para alimentar a digestão (Figura 1).

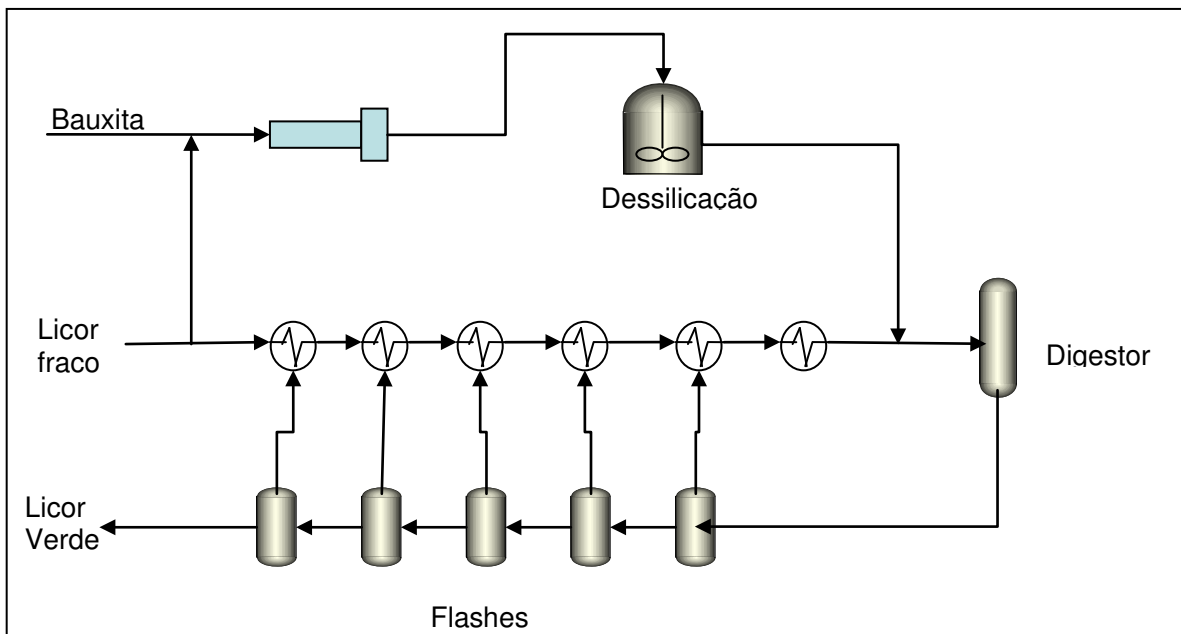


Figura 1 - Fluxograma resumido da digestão

Ao final da etapa de digestão a alumina presente na bauxita foi solubilizada. Entretanto, apenas 50% da bauxita são compostos de alumina. O restante é composto por umidade, sílica e óxido de outros metais que representam impurezas na alumina produzida e reduzem a eficiência da etapa de precipitação.

Assim, todo esse material deve ser removido do licor de forma a produzir a alumina com o grau de pureza mais elevado possível e elevar a produção da precipitação. A remoção desse resíduo é feita na etapa de clarificação.

### **2.3 Clarificação**

Primeiramente, o fluxo de pasta proveniente da digestão (licor rico mais resíduo) é alimentado em espessadores. Esses equipamentos promovem a separação física da solução de aluminato de sódio do resíduo. É nessa etapa que ocorre a remoção da maior parte do resíduo sólido gerado no processo. Desse tanque saem dois fluxos: o underflow (fluxo de fundo) vai para a cadeia de lavadores e o overflow (fluxo de transbordo) vai para a filtração.

O fluxo de resíduo que sai no fundo dos espessadores (underflow) ainda contém uma concentração significativa de alumina e soda. Esse fluxo é alimentado ao circuito de lavadores em série que operam em contracorrente com um fluxo de água proveniente do lago de resíduo (sobrenadante). Essas duas correntes percorrendo o circuito em sentidos opostos provocam a lavagem da lama, recuperando grande parte da soda e alumina presentes na lama. Após o último estágio de lavagem a lama é direcionada para o lago de resíduo. Nesse local a parte sólida é depositada e o sobrenadante volta para o processo como água de lavagem.

O overflow dos espessadores, juntamente com o fluxo de água de lavagem proveniente dos lavadores, ainda contém uma determinada concentração de sólidos que é inadequada para o controle de qualidade da alumina. Assim, antes de ser enviado para o processo de precipitação, o licor rico passa por um processo de filtração para remoção das partículas mais finas que não sedimentaram nos espessadores. A filtração ocorre sobre pressão e na saída a concentração de sólidos é bastante reduzida (Figura 2).

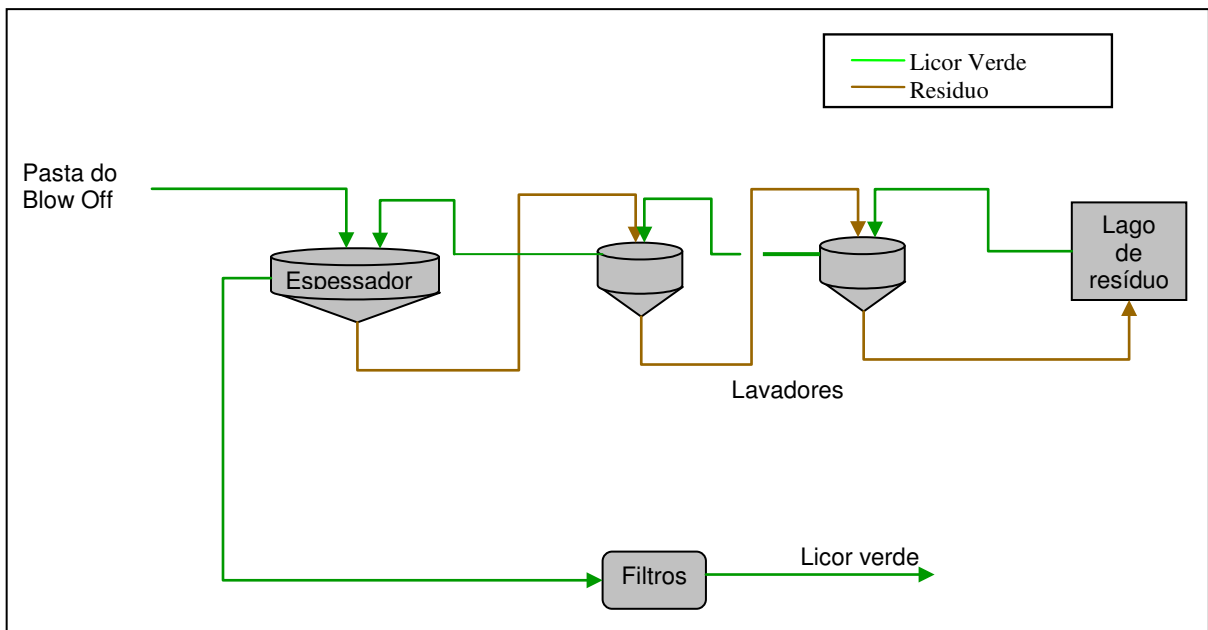


Figura 2 - Fluxograma resumido da clarificação

## 2.4 Troca Térmica

Ao final da filtração o licor está a uma temperatura bastante elevada, que inviabiliza a precipitação. Então, antes de ser enviado ao processo de precipitação, o licor verde passa por um prédio de troca térmica, onde cede calor para o licor fraco que deixa a precipitação e vai para a digestão, tendo sua temperatura reduzida de forma a favorecer o processo de precipitação.

A passagem em contracorrente do licor verde e do licor fraco pelo prédio de troca térmica, permite que o primeiro seja resfriado enquanto o segundo se aquece. Esse processo ocorre em vários estágios de conjunto flash-aquecedor onde o licor verde, temperatura maior, passa pelos estágios de flasheamento, que opera com pressão negativa para que parte da água evapore, reduzindo a temperatura e gerando vapor que é direcionado para o aquecedor onde passa o licor fraco, de menor temperatura (Figura 3).

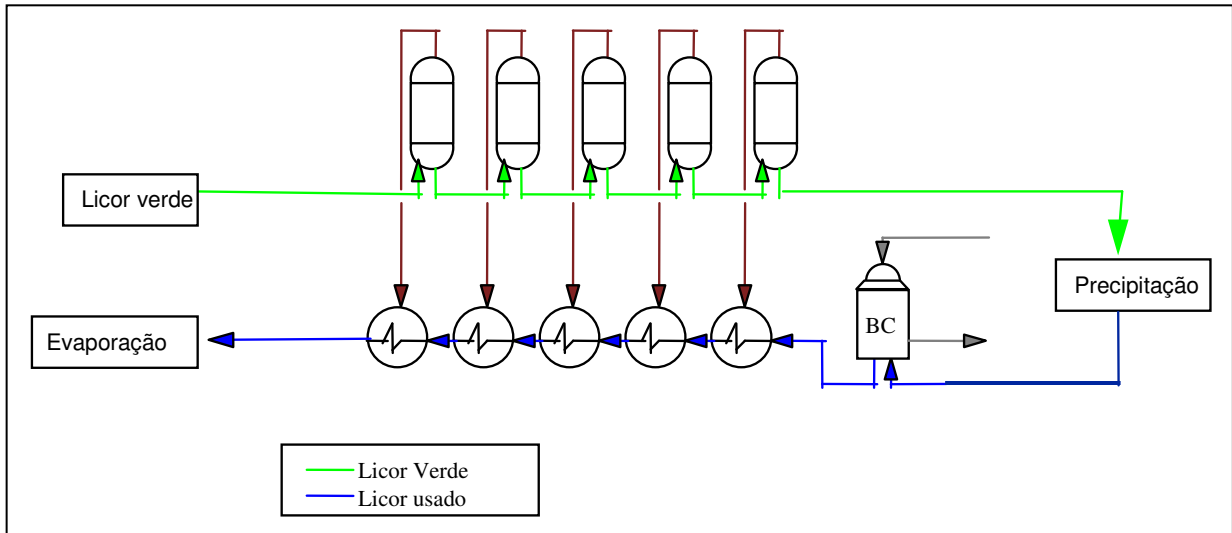
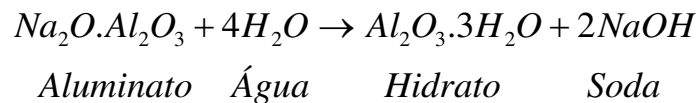


Figura 3 - Fluxograma resumido da troca térmica

## 2.5 Precipitação

O fluxo de licor verde, agora com a temperatura mais baixa, alimenta as bancadas de precipitadores. Nesses tanques ocorre a precipitação da alumina solúvel na forma de um hidrato segundo a reação abaixo:



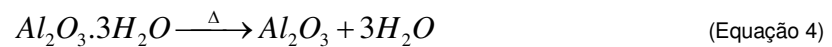
(Equação 3)

Nos precipitadores os cristais se precipitam, se aglomeram e crescem em função da queda de temperatura, adição de semente, tempo de residência e supersaturação. A partir do último estágio de precipitação o hidrato é enviado para um estágio de classificação (ciclones) que realiza a separação do hidrato em granulometrias diferentes. A fração grossa vai para a calcinação e a fração fina volta como semente para os precipitadores, pois ainda não atingiu o tamanho

adequado para garantir a granulometria dentro da especificação para a etapa de calcinação.

Ao final da etapa de classificação, o licor, agora pobre em alumina e com temperatura baixa, volta para a digestão, passando primeiro pelo prédio de troca térmica onde vai ser aquecido e, em seguida, pelo prédio de evaporação, que é constituído por uma série de conjuntos flash-aquecedor, onde é retirada a água adicionada no processo pelo circuito de lavadores como água de lavagem.

Já o hidrato segue para a etapa de calcinação, onde são removidas as moléculas de água do hidrato, produzindo o produto final: a alumina.



O diagrama a seguir (Figura 4) é uma ilustração simplificada do processo Bayer, representado por blocos.

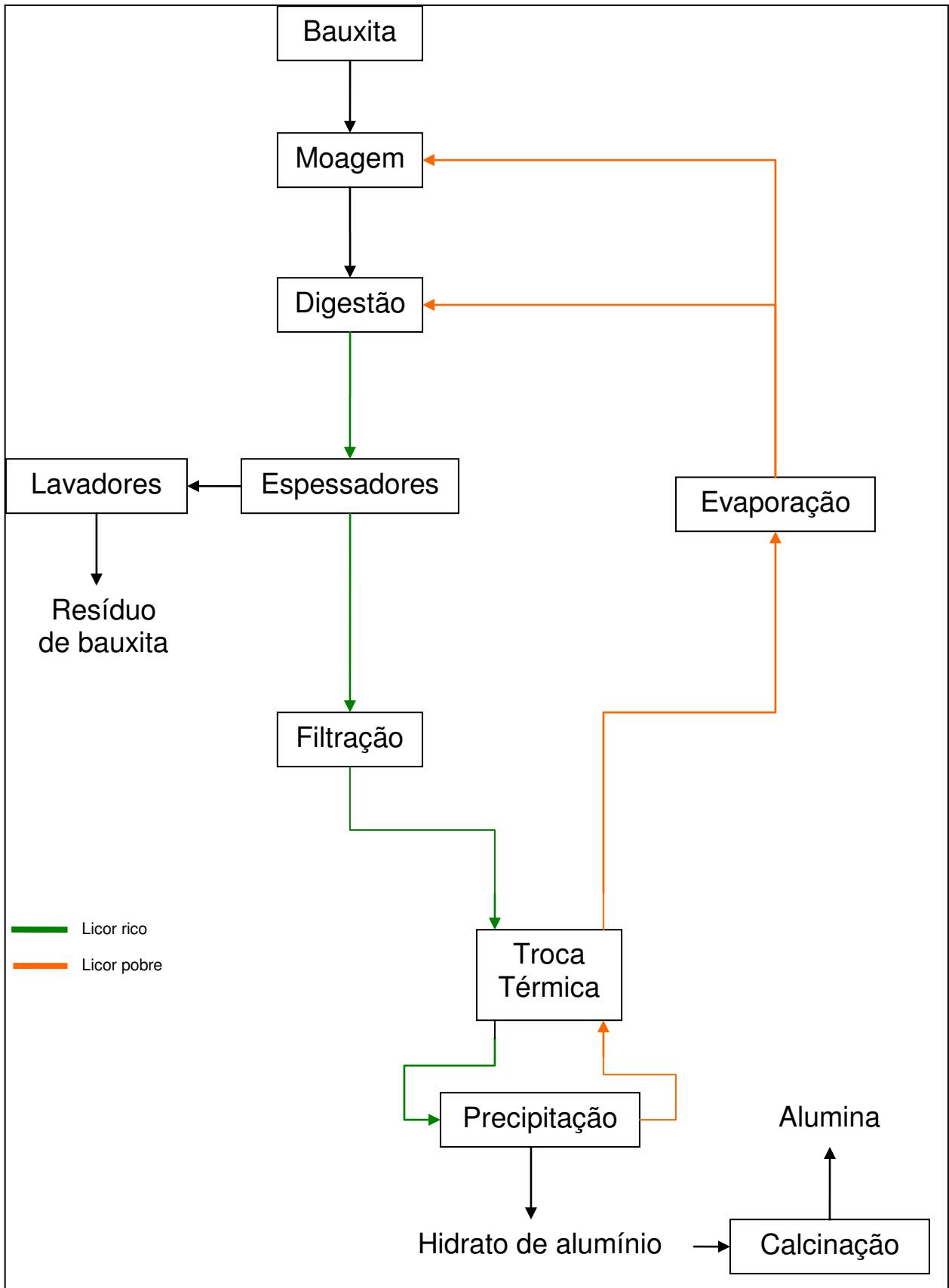


Figura 4 – Diagrama de blocos: Processo Bayer

## 2.6 Potencial de Precipitação

O potencial de precipitação é uma variável usada para expressar a instabilidade do licor no processo Bayer e está diretamente relacionada com o grau de supersaturação do mesmo.

O potencial é calculado através das relações existentes entre todas as variáveis que afetam a saturação do licor, pois impactam na solubilidade da alumina. Essas variáveis são temperatura, concentração de soda, concentração de alumina e impurezas.

$$Pot.Precipitação = f(T, Conc. soda, Conc. Alumina, Impurezas) \quad (\text{Equação 5})$$

O potencial de precipitação compreende tanto os aspectos termodinâmicos quanto os aspectos cinéticos da reação de precipitação da alumina. Ele pode ser calculado através da equação abaixo.

$$Pot.Precipitação = K_0 \times e^{\frac{E}{Temperatura}} \times Supersaturação^3 \quad (\text{Equação 6})$$

O termo exponencial representa a contribuição cinética, enquanto o termo da supersaturação representa a contribuição termodinâmica.

As variáveis impactam de maneira diferente no potencial de precipitação a saber:

i. Temperatura: em baixas temperaturas a contribuição cinética é muito pequena, enquanto a termodinâmica é grande. Por outro lado, em altas temperaturas a contribuição termodinâmica é pequena e a cinética é grande. Assim, nessas faixas de temperatura, o potencial resultante é baixo, já que as contribuições praticamente se anulam. Entretanto, existe uma faixa intermediária onde ambas as contribuições são significativas e somadas resultam em um elevado potencial de precipitação. É exatamente nessa faixa que se encontra a

temperatura de operação, visto que corresponde a temperatura ótima considerando outras características do processo Bayer.

ii. Concentração de alumina: impacta somente na termodinâmica. À medida que a concentração de alumina aumenta, o potencial para precipitação também aumenta.

iii. Concentração de soda: como a concentração de alumina, a concentração de soda também impacta somente na termodinâmica. Entretanto, o efeito é contrário, isto é, à medida que a concentração de soda aumenta, o potencial diminui.

A soda é a espécie química que reage com a alumina, tornando-a estável em solução. Assim, as concentrações de soda e alumina são parâmetros extremamente importantes e seu controle é feito através da razão entre elas, denominada ratio:

$$Ratio = \frac{\text{Concentração de alumina}}{\text{Concentração de soda}} \quad (\text{Equação 7})$$

iv. Concentração de impurezas: as impurezas reagem com a alumina, estabilizando-a em solução, ou seja, também afetam a termodinâmica. Entretanto, a presença de impurezas compromete o rendimento da precipitação, criando a necessidade de remoção das mesmas.

## 2.7 Inibidores de Nucleação

O uso de inibidores de nucleação apresenta um potencial enorme para aumentar a estabilidade do licor verde no processo Bayer, aumentando, conseqüentemente, a produção de alumina da refinaria (Enright et al, 200%); (Malito, 1996); (Kildea e Thomas, 2000).

Entretanto, muito pouco foi divulgado a respeito dessas substâncias, principalmente com relação ao seu mecanismo de atuação. É sabido que essas substâncias inibem a nucleação e conseqüente crescimento dos cristais de hidrato de alumínio através da estabilização do íon aluminato de sódio em solução.



Contudo, uma vez formada a semente, os inibidores vão perdendo eficiência à medida que a concentração de sementes aumenta.

Por isso, para a filtração onde a concentração de sólidos é da ordem de miligramas por litro é esperada uma eficiência elevada. Por outro lado, para o lavador, onde a concentração de sólidos na alimentação é da ordem de gramas por litro é esperada uma eficiência muito baixa.

Para anular a perda de eficiência em altas concentrações de sementes, seriam necessárias dosagens extremamente elevadas, o que inviabilizaria o uso dessas substâncias.

Estudos preliminares têm mostrado que o cálcio e polímeros orgânicos apresentam uma eficiência elevada, atingindo o grau de estabilização desejado para o licor verde (Terpolilli e Chappell, 2001), (Enright et al, 2005), (Chappell et al, 2001), (Gontijo, 2004) e (Gontijo, 2003).

Nesse trabalho serão testados dois inibidores: cálcio e um tipo polimérico.

### **3. Descrição do problema**

No processo de extração da alumina, a produção está diretamente relacionada com o grau de supersaturação do licor verde (Chappell, 2001). Essa relação se dá através do rendimento da precipitação que é função da supersaturação.

Entretanto, um aumento excessivo da supersaturação pode afetar a estabilidade do licor, aumentando a precipitação, geralmente pequena, que ocorre ao longo do circuito. Esse fenômeno se constitui em perda de alumina, pois ocorre precipitação em locais impróprios para tal, além de afetar a vida útil dos equipamentos (Enright et al, 2005).

Essas perdas ocorrem com mais intensidade nos filtros, espessadores e primeiro lavador da cadeia de lavadores da clarificação, pois são favorecidas pelos seguintes fatores (Chappell, 2001):

- Sementes de gipsita: a eficiência de extração da gipsita na digestão é ligeiramente abaixo de 100%. A fração de gipsita não extraída permanece no resíduo e pode funcionar como semente. Outra fonte de semente é o próprio licor supersaturado, pois gera sementes pela nucleação espontânea. A presença de semente contribui largamente para a precipitação quando em contato com o licor verde;
- Tempo de residência: os filtros operam segundo um ciclo de filtração que corresponde a algumas horas. Assim, resíduo sólido vai se acumulando dentro do equipamento, aumentando a quantidade de semente. Os lavadores e espessadores possuem um tempo de residência elevado, permitindo um contato prolongado do licor com as sementes presentes no resíduo sólido;
- Saturação: os 3 equipamentos citados acima são aqueles onde o licor apresenta o maior potencial para precipitação.

A ocorrência de precipitação dentro dos equipamentos não destinados para esse fim gera conseqüências de grande impacto negativo:

1. Filtros: esses equipamentos operam sobre pressão e a relação pressão x taxa de filtração depende das características do material sólido que se acumula formando a torta. Para manter uma boa performance por um longo período, sem que a pressão tenha que ser elevada a níveis perigosos, é necessário que o material possua uma boa porosidade. A precipitação dentro dos filtros, além de constituir uma fonte de perda direta de alumina, resulta na formação de um material cuja porosidade é muito baixa, fazendo com que a performance dos filtros seja rapidamente reduzida a níveis insustentáveis, gerando cortes de fluxo e, conseqüentemente, afetando a produção da refinaria.

O tempo necessário para recuperar a performance dos filtros é longo, visto que para remover as placas de hidrato de dentro dos filtros é necessário lavá-los, cada um por vez, com uma solução de soda cáustica bastante concentrada e aquecida durante algumas horas. Além disso,

devido à dureza das placas de hidrato, os panos filtrantes sofrem danos, necessitando ser trocados. Todos esses fatores juntos representam uma perda de alguns milhares de dólares em produção, insumos e mão-de-obra.

A Figura 5 ilustra a elevação da resistência que a torta impõe ao fluxo em função do tempo para uma situação normal e para uma situação onde ocorreu precipitação.

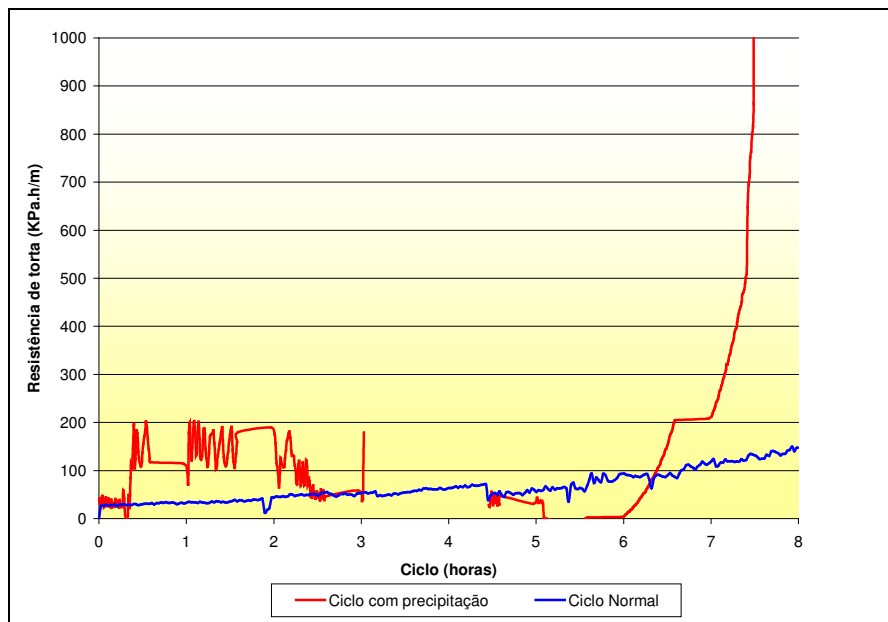


Figura 5 – Comportamento da resistência de torta em ciclos de operação normal e com precipitação

2. Espessadores e primeiro lavador: devido ao alto tempo de residência e ao regime laminar existente dentro desses tanques, a alumina precipitada incrusta nas paredes e fundo. Como a incrustação formada (Figura 6) possui uma dureza bastante elevada, os sistemas de raspadores se danificam, impossibilitando a operação dos equipamentos. Além disso, quando as incrustações se quebram, são direcionadas para o sistema de bombeamento de underflow, causando obstruções freqüentes.

Para os espessadores, como existe uma unidade sobressalente, o impacto gerado se traduz nos transtornos operacionais causados e no custo

de manutenção do tanque. Já para o lavador, os impactos são bem maiores. A eficiência do circuito de lavagem tem uma relação muito forte com o número de estágios de lavagem (Figura 7). Assim, a perda de um lavador, que não possui sobressalente, representa um aumento bastante expressivo na perda de soda e alumina solúveis, além do custo da manutenção do tanque.



Figura 6 – Incrustação na parede do primeiro lavador

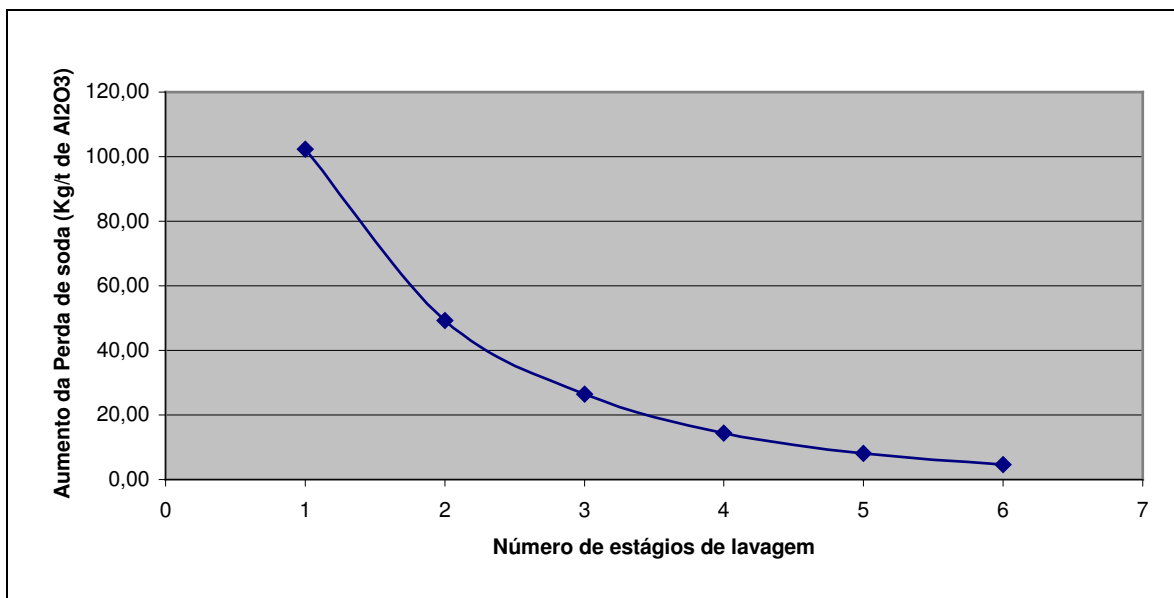


Figura 7 – Perda de soda versus número de estágio de lavagem (Fonte: Modelo do balanço de soda)

O controle da estabilidade do licor é feito através do potencial de precipitação que o licor apresenta.

Entretanto, esse controle só existe para a filtração, onde existe uma faixa ótima de operação. Valores acima dessa faixa representam potenciais de precipitação que ultrapassam aqueles que os filtros podem suportar. Por outro lado, valores menores representam operação com concentrações de alumina menor que a capacidade do sistema, representando perdas de produção.

Para os espessadores e lavadores a saturação é consequência do controle aplicado para atingir o alvo na filtração, sendo que nos lavadores o potencial também é impactado pelo fluxo de água de lavagem.

Assim, para se aumentar a produção seria necessário operar com concentrações de alumina mais elevadas, mas sem que o risco de precipitação ou incrustação para os equipamentos fosse aumentado, isto é, mesmo operando com concentrações de alumina mais elevadas, ter o mesmo potencial para precipitação. Isso seria possível através do uso de substâncias estabilizantes para o licor.

Essas substâncias apresentam um efeito estabilizante através de inibição da nucleação. O mecanismo pelo qual se dá a inibição ainda não está completamente elucidado, sendo alvo de muitos estudos.

Esse efeito também aumentaria a vida útil dos espessadores e primeiro lavador, reduzindo a precipitação e consequente incrustação.

## **4. Metodologia**

### **4.1 Planejamento de experimentos**

O planejamento de experimentos desse estudo considerou todas as variáveis que fazem parte do controle do potencial de precipitação e, assim, impactam na cinética ou na termodinâmica da reação de precipitação, além de outras que podem criar condições favoráveis para que ocorra autoprecipitação.

Assim, as variáveis entradas consideradas foram:

- 1) Tempo → 5 níveis (1h, 2h, 3h, 4h, 5h)
- 2) Concentração de sólidos no licor que está relacionada com o teor de semente → 2 níveis (0 g/l e 0,150g/l para a filtração e 50g/l para o lavador)
- 3) Razão inicial entre as concentrações de alumina e soda (ratio) → 3 níveis
- 4) Dosagem de inibidor → 3 níveis para os dois inibidores a serem testados

Para todos os experimentos a variável resposta será a diferença entre o ratio inicial e o ratio em determinado intervalo de tempo, que será chamado de delta ratio.

As variáveis temperatura e impurezas não foram incluídas como níveis, pois estas apresentam uma variabilidade muito pequena, pois os seus controles são bastante efetivos.

A Figura 8 apresenta um esquema do planejamento de experimentos descrito para cada ratio e inibidor a serem testados. Como são 3 níveis de ratio e 2 tipos de inibidores, o experimento será repetido 6 vezes para cada conjunto de testes.

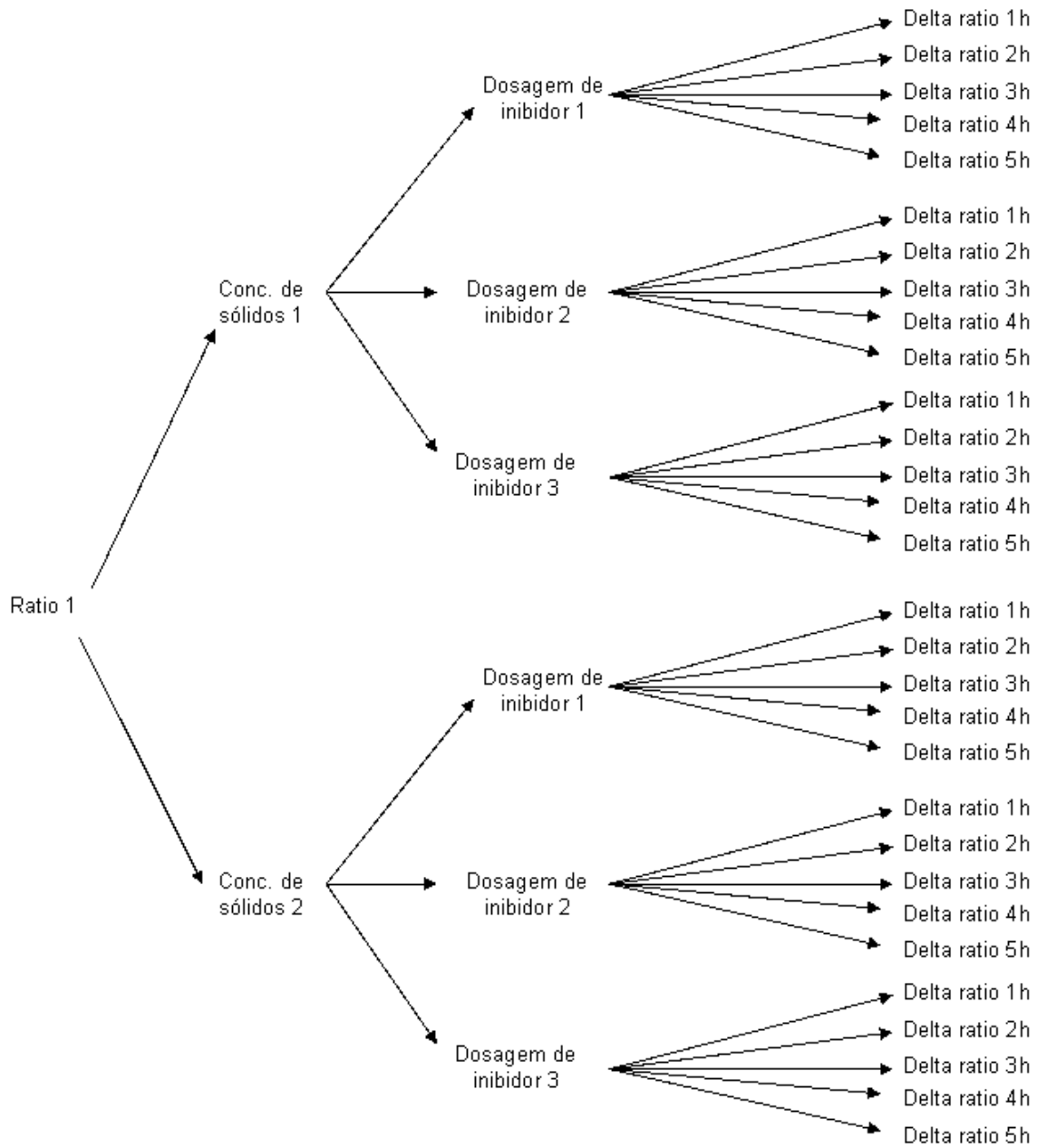


Figura 8 – Planejamento de experimentos

## 4.2 Testes laboratoriais

A realização dos testes laboratoriais seguiu os procedimentos descritos nos itens abaixo.

### 4.2.1 Resíduo padrão

Com o objetivo de garantir que todos os experimentos fossem realizados com o mesmo resíduo, tendo assim a mesma concentração de sementes para determinada concentração de sólidos, no primeiro dia de ensaios foi coletada uma amostra da pasta que alimenta os espessadores proveniente do blow off (último estágio de despressurização na digestão e que emite vapor para a atmosfera).

Essa amostra foi classificada e em seguida centrifugada. Os sólidos foram lavados com solução cáustica a 8% para remover toda a alumina impregnada na lama. Em seguida, os sólidos foram lavados com um grande volume de água deionizada para remoção da soda, filtrados e finalmente secados em estufa durante 12 horas (Figura 9).

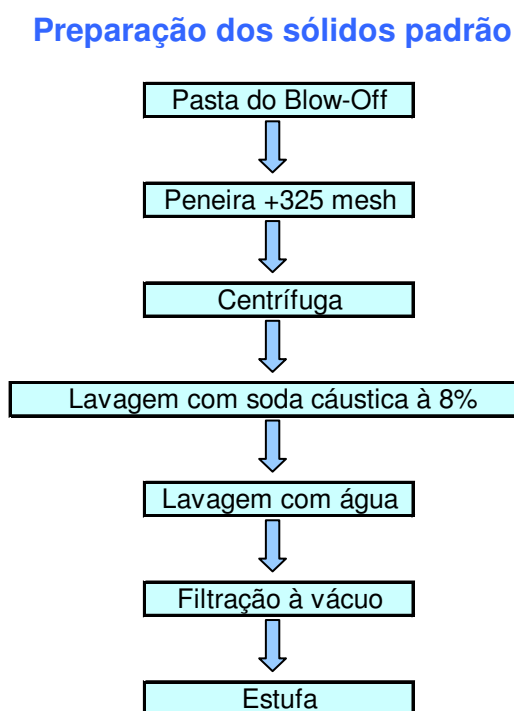


Figura 9 – Preparação de sólido padrão



## **4.2.2 Coleta de licor**

Os licores testados foram aqueles da alimentação da filtração e do primeiro lavador. Como são licores instáveis à alta temperatura, o período de tempo entre a coleta e a preparação das amostras deve ser o menor possível.

Portanto, todos os equipamentos e frascos de laboratório foram preparados previamente com o intuito de reduzir o tempo de manipulação do licor.

Ao iniciar a coleta, os drenos permaneceram abertos por 1 minuto para que fossem purgados todos os contaminantes que poderiam estar presentes na linha do dreno. Em seguida o licor foi coletado em frascos de inox e levado para o laboratório.

## **4.2.3 Preparação das amostras de licor**

Os testes se dividiram em licor com concentração de sólidos pré-estabelecida (lavador), licor com concentração de sólidos como presente no processo (filtração) e licor filtrado.

Para cada teste o experimento seguiu os seguintes procedimentos:

### **4.2.3.1 Licor filtrado**

O licor coletada era filtrado à vácuo e eram transferidos 200mL diretamente para os frascos Nalgene autoclavável.

Os frascos utilizados eram autoclaváveis para permitir a realização dos testes à temperaturas elevadas sem que perdesse água por evaporação.

#### **4.2.3.2 Licor com concentração de sólidos do processo (Filtração)**

Como a concentração de sólidos é muito baixa na alimentação da filtração, foi utilizada a concentração presente no processo de forma a evitar erros quando da adição dos sólidos.

#### **4.2.3.3 Licor com concentração de sólidos pré-estabelecida (Lavador)**

Como na alimentação do lavador a concentração de sólidos é elevada, utilizou-se um procedimento padrão de forma a garantir a mesma concentração para todos os testes.

O licor era coletado e logo em seguida filtrado a vácuo. A massa de sólidos calculada para atingir a concentração de sólidos desejada para o teste era pesada e colocada nos frascos Nalgene. Em seguida uma alíquota de 200 mL de licor filtrado era transferida para cada frasco.

#### **4.2.3.4 Dosagem de inibidor**

A solução de inibidor preparada era adicionada, na quantidade determinada para se atingir a dosagem a ser testada, ao licor transferido para os frascos Nalgene.

#### **4.2.3.5 Dosagem de cálcio**

As fontes de cálcio utilizadas foram o hidróxido de cálcio obtido após a hidratação do óxido de cálcio disponível na planta e cloreto de cálcio.

#### **4.2.3.6 Dosagem de ácido**

Com o objetivo de aumentar o ratio do licor nos testes onde era requerido foi adicionado ácido sulfúrico 98% P.A..

## **4.2.4 Preparação das soluções de inibidor**

### **4.2.4.1 Solução de polímero**

O polímero inibidor é comercializado sob a forma de uma solução aquosa de composição não informada pelo fabricante.

Foi preparada uma solução a 2% de polímero com água proveniente do lago de resíduos. O uso dessa fonte de água foi feito com o objetivo de simular as condições de processo, visto que, se implementado no processo, a solução será preparada com essa água. A concentração da solução adotada foi baixa com o objetivo de reduzir a viscosidade e assim melhorar a eficiência de mistura do polímero no licor (Roach, 2003).

### **4.2.4.2 Solução de cálcio**

A solução de cálcio foi preparada usando-se primeiramente como fonte de cálcio o hidróxido de cálcio obtido através da hidratação da cal virgem com água proveniente do lago de resíduos. Foi coletada uma solução já disponível no processo com concentração de sólidos determinada em laboratório (220g/l).

Além disso, foi utilizada também como fonte de cálcio uma solução de 300g/l de cloreto de cálcio.

## **4.3 Testes de estabilidade**

Primeiramente era coletada uma amostra do licor original por meio de uma seringa para análise de alumina, total cáustico e total alcalino.

O total cáustico se refere à concentração de soda reagida com alumina e a soda livre. O total alcalino se refere às concentrações de soda livre, soda reagida com alumina e carbonato de sódio. Todas as concentrações são expressas na base carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Então a amostra coletada era colocada em cubetas para realização das análises. Caso houvessem sido adicionados sólidos, a amostra era filtrada em um acrodisk antes de ser colocada na cubeta. Esses resultados eram tidos como o tempo zero de cada experimento.

Em seguida os frascos com o licor mais inibidor e/ou sólidos e/ou ácido eram colocados em uma estufa rotativa a 95°C.

A cada uma hora durante 5 horas era retirada uma alíquota de cada frasco para análises de alumina, total cáustico e total alcalino. As amostras eram filtradas se fosse teste com sólidos e, em seguida, enviada para análises.

Para os testes com o cálcio como inibidor, além das análises mencionadas acima, para cada amostra era analisado também o teor do metal em solução via ICP (plasma).

O frasco deveria ficar fora da estufa o menor tempo possível para a coleta das amostras com o objetivo de evitar impacto excessivo na temperatura.

## **5 Resultados**

Os dados obtidos estão divididos em resultados de laboratório e resultados de testes em planta.

Primeiramente foram priorizados os testes para estabilização do licor da alimentação da filtração devido ao retorno financeiro ser de maior impacto, visto que os ganhos estão diretamente relacionados com um grande potencial para aumentar a produção. Em seguida, foram realizados os testes com o licor do primeiro lavador.

### **5.1 Experimentos laboratoriais**

#### **5.1.1 Estabilidade do licor original**

O ponto inicial dos experimentos foi determinar o perfil de queda de ratio apresentado pelos licores da alimentação da filtração e 1º lavador como presente

no processo, isto é, sem a adição de agente inibidor, nem alteração da concentração de sólidos.

O 1º lavador opera com um potencial de precipitação mais elevado (Tabela 1) devido às suas concentrações, principalmente concentração de sólidos e soda. Assim, era esperado que a queda de ratio fosse mais elevada do que aquela apresentada pelo licor da filtração. Os resultados apresentaram uma diferença bastante significativa entre os licores, demonstrando a enorme diferença de estabilidade conforme discutido anteriormente e mostrado na Figura 10.

Tabela 1 – Dados dos licores de processo

	Filtração	Lavador
Potencial de precipitação (g/m <sup>2</sup> /h)	5,2	7,9
Concentração de sólidos na alimentação (g/l)	0,15	50,0

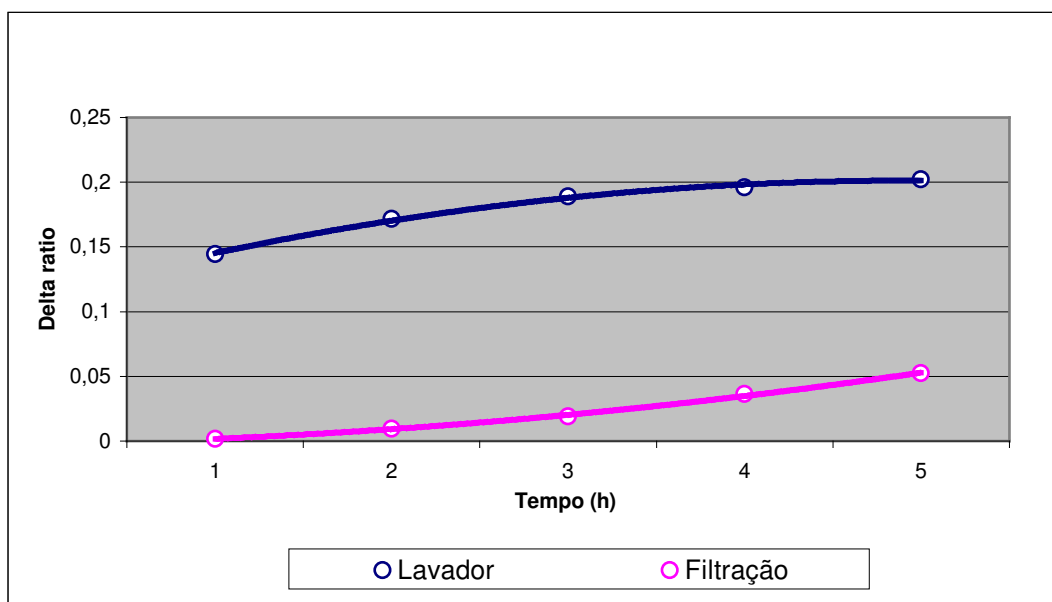


Figura 10 – Queda de ratio dos licores de processo

### **5.1.2 Efeito do polímero na estabilidade da alimentação da filtração**

Conforme determinado durante o planejamento, os experimentos seriam feitos variando-se a dosagem de inibidor e a concentração de sólidos para cada nível da variável ratio.

Esse planejamento geraria um total de oito amostras por hora, sendo seis com dosagem de inibidor e dois “brancos”. A Alumar dispõe de quatro equipamentos para análise de licor para cumprimento de sua rotina, sendo que a disponibilidade de equipamento livre é muito pequena. Em média apenas um equipamento está disponível para testes e análises extras e cada amostra leva de 10 a 15 minutos para ser analisada. Assim, seria possível analisar de 4 a 5 amostras a cada hora. Como se trata de um teste de estabilidade, deixar as amostras esperando por um período longo não seria recomendável.

De qualquer forma, foi feito um primeiro experimento com o objetivo de verificar a possibilidade de cumprir o planejamento proposto.

O efeito do longo tempo de espera pode ser visto na Figura 11, que apresenta os resultados de um teste conforme o primeiro planejamento.

Os resultados obtidos foram completamente incoerentes, inclusive apresentando valores negativos de delta ratio, o que significa aumento da concentração de alumina.

Devido à impossibilidade de serem analisadas oito amostras por hora, foi feito um replanejamento dos experimentos: seria necessário eliminar um nível de variável.

Como o objetivo desse estudo é avaliar o efeito da dosagem de inibidor sobre a estabilidade, a concentração de inibidor não poderia ser eliminada. Portanto, as variáveis que poderiam ser eliminadas eram ou o ratio ou a concentração de sólidos.

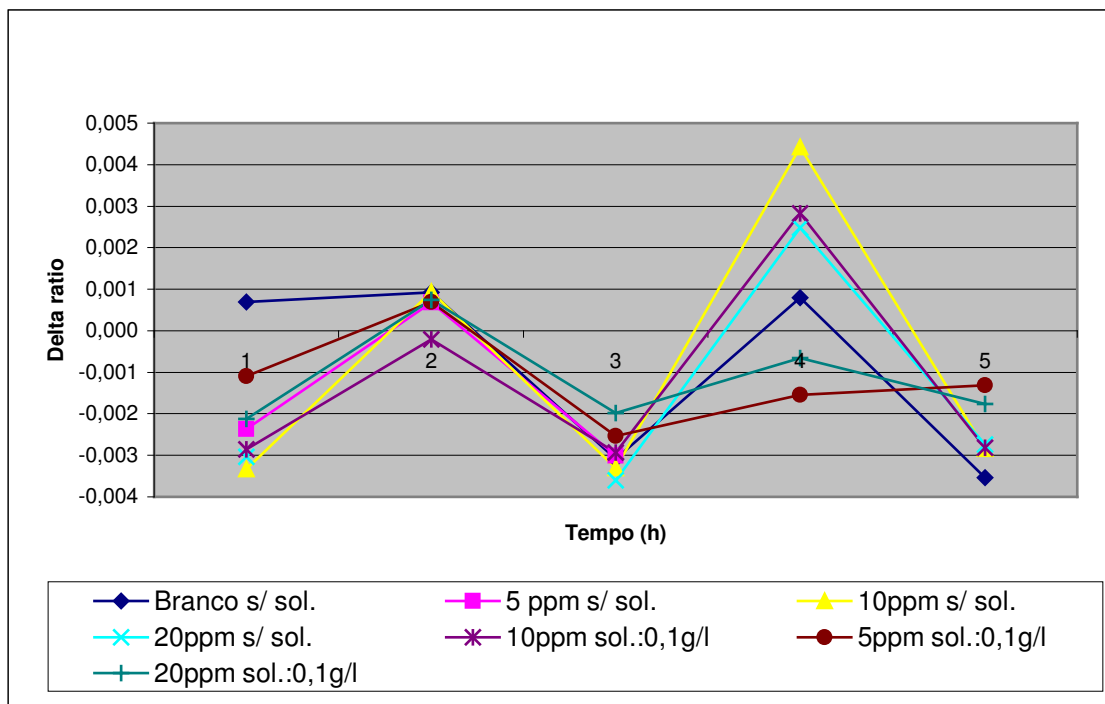


Figura 11 – Queda de ratio do licor da filtração

Para verificar qual a variável a ser eliminada sem comprometer as conclusões, foram feitos dois testes de estabilidade planejados da seguinte forma:

1. Ácido sulfúrico foi adicionado, em alíquotas diferentes, ao licor não-filtrado de forma a gerar várias amostras com ratios diferentes. O ácido neutraliza uma parte da soda em solução, reduzindo o TC e, conseqüentemente, aumentando o ratio. A dosagem de inibidor seria única (10ppm), o que permitiria avaliar apenas o efeito do ratio.
2. Licor foi coletado e uma amostra filtrada, enquanto a outra não, ou seja, uma amostra sem sólidos e a outra com a concentração de sólidos do processo. A dosagem de inibidor seria única (10ppm). Dessa forma, seria avaliado apenas o efeito da concentração de sólidos.

Os resultados obtidos para o primeiro teste apresentados na Figura 12 demonstraram que o ratio inicial apresenta um pequeno impacto na estabilidade nas primeiras horas, aumentando à medida que o tempo aumenta. Além disso, para a faixa de ratio inicial de 0,764 a 0,768 as variações são pequenas (0,008 pontos após 3 horas). Como a faixa ótima de operação do processo se situa entre

0,760 a 0,765, verificou-se que assumir um comportamento similar seria uma consideração aceitável nessa faixa de ratio.

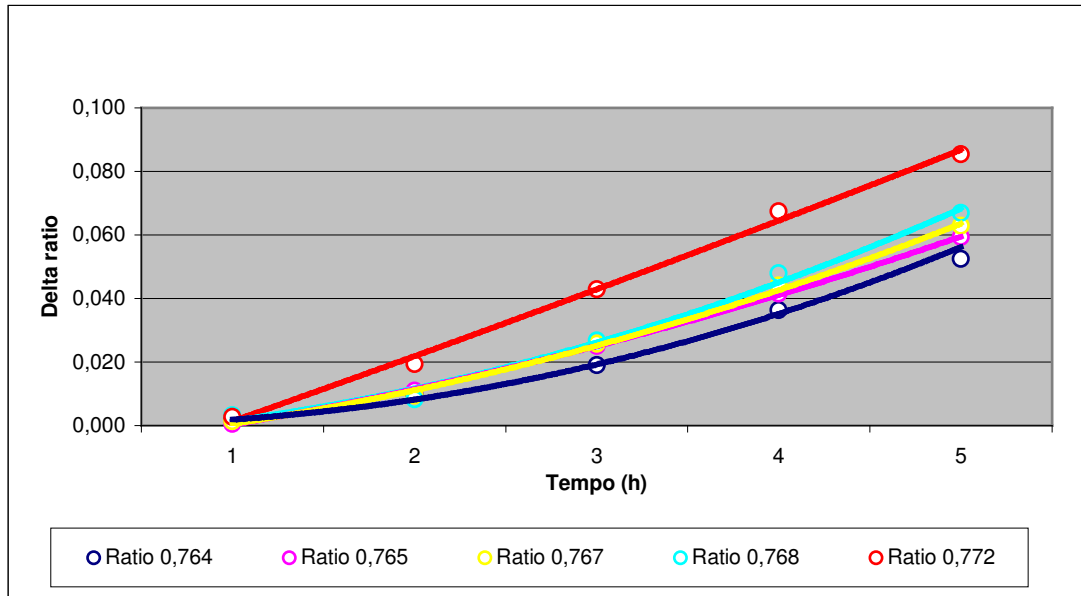


Figura 12 – Queda de ratio em função do ratio inicial para 10ppm de inibidor

O segundo teste mostrou a perda de estabilidade que a presença de sólidos causa (Figura 13). Sem a presença de sólidos, os licores “branco” e com 10ppm de inibidor não apresentaram queda de ratio significativa. Entretanto, a alimentação de gibsita presente nos sólidos ao licor, que funciona como sementes, cria uma força motriz forte para iniciar a precipitação afetando, até mesmo, a performance do inibidor.

A variável eliminada foi o ratio. Optou-se por manter a concentração de sólidos na avaliação porque esse é um parâmetro mais dificilmente controlado, principalmente o teor de gibsita. Em media, 4% dos sólidos são compostos por gibsita.

Por outro lado, o ratio é uma variável que opera maximizada. Assim, para suportar a eliminação do ratio, decidiu-se realizar os testes em uma faixa próxima



ao limite superior 0,765, pois essa seria a situação cuja força motriz para gerar instabilidade seria a maior.

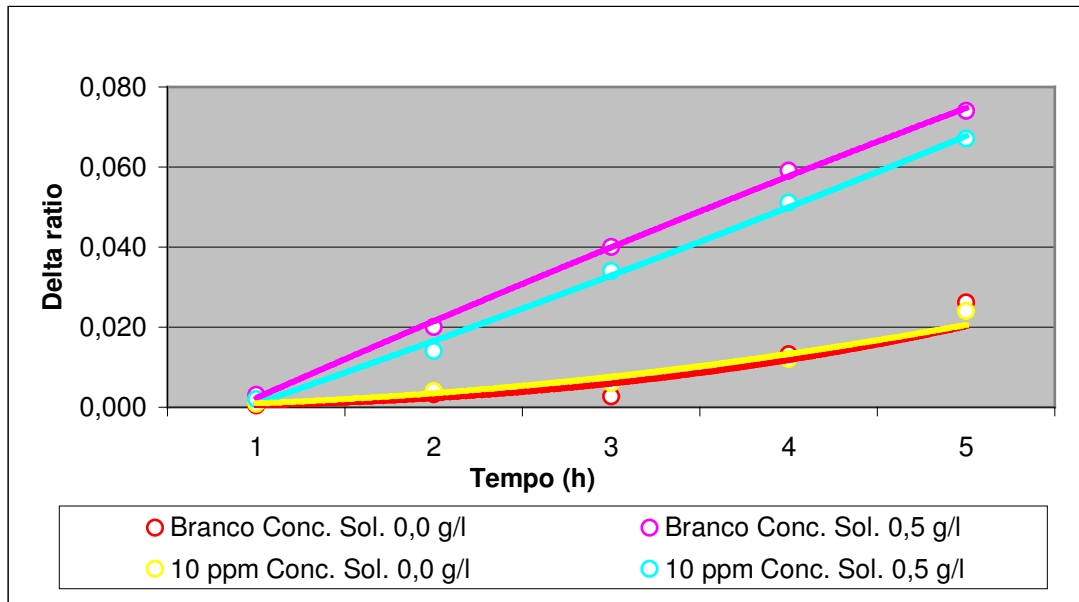


Figura 13 – Queda de ratio em função da concentração de sólidos para 10ppm de inibidor

Portanto, procedeu-se a análise da estabilidade do licor da alimentação da filtração para três diferentes dosagens de polímero e dois diferentes níveis de concentração de sólidos que representam bem a faixa típica de operação (Tabela 2).

Os experimentos foram realizados em duplicata de forma a obter dois conjuntos de dados para a mesma situação. Assim, seria possível confirmar o comportamento observado.

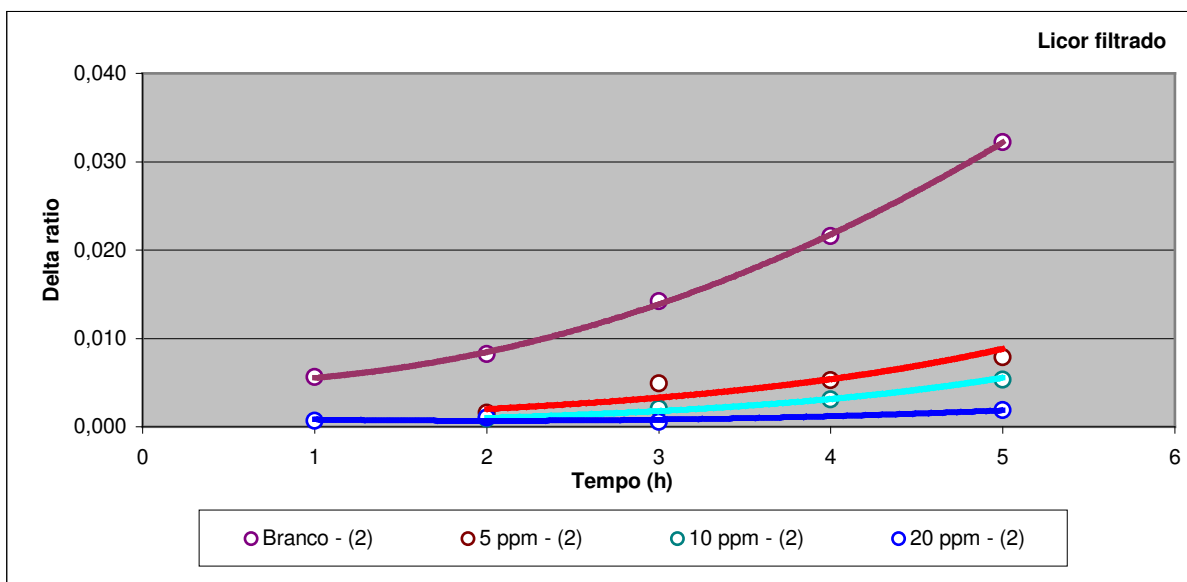
Tabela 2 – Planejamento de experimentos para o licor da filtração

Concentração de sólidos (g/l)	Dosagem de polímero (ppm)
0,0	5
	10
	20
~ 0,150	5
	10
	20

O primeiro conjunto de dados (Figura 14) mostra o efeito substancial do inibidor. Para o licor sem adição de inibidor (branco) observa-se uma significativa queda de ratio, atingindo aproximadamente 0,050 (licor com sólidos) e 0,035 (licor filtrado) após 5 horas. A redução do valor do delta ratio para os licores que receberam dosagens de inibidor demonstra o seu potencial para estabilizar o licor. O delta ratio foi reduzido para aproximadamente 0,011 (licor com sólidos) e 0,007 (licor filtrado).

Os valores sempre maiores de queda de ratio para os licores com sólidos comprovam a instabilidade que as partículas sólidas causam ao licor, funcionando como um sítio ativo para precipitação.

Em termos de otimização da dosagem de inibidor, à medida que a dosagem é aumentada verifica-se uma ligeira redução no valor de delta ratio. Assim, como as dosagens testadas não apresentam diferenças tão pronunciadas, não seria necessário operar com dosagens muito elevadas, o que tornaria a aplicação do produto mais viável economicamente.



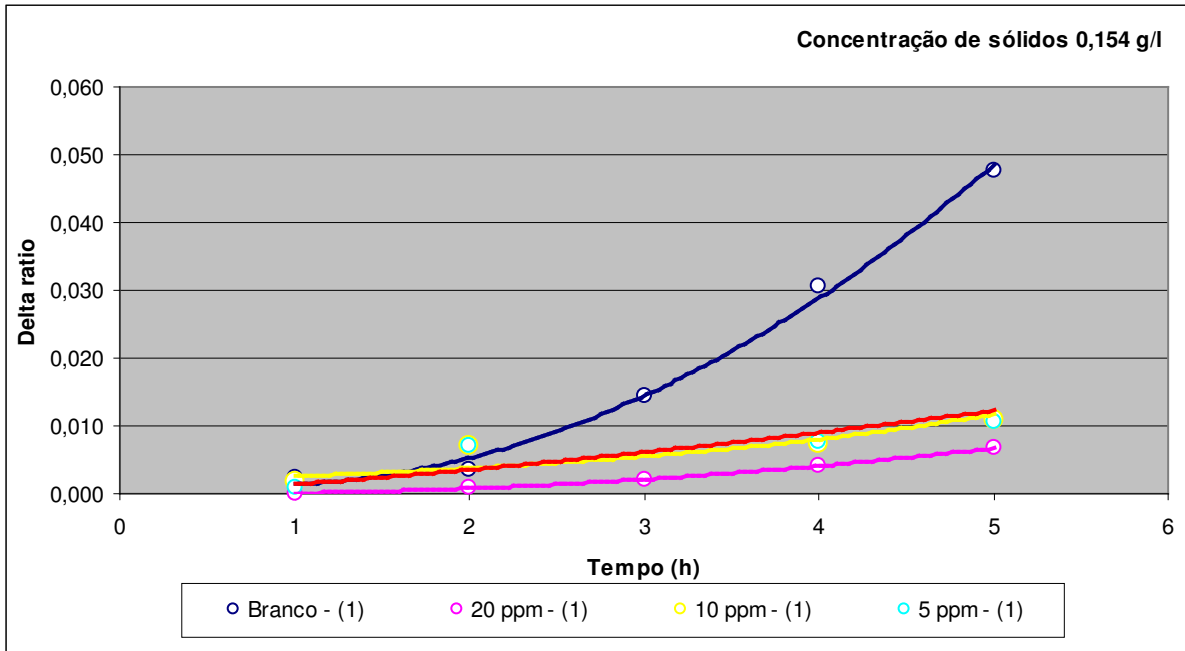


Figura 14 – 1ª rodada de testes com licor da alimentação da filtração

O experimento foi repetido para confirmar o comportamento obtido no primeiro teste. Os resultados estão apresentados na Figura 15.

Algumas curvas apresentam um número de dados menor que àquele correspondente a todas as horas testadas. Esses pontos foram excluídos após uma análise do resultado obtido que mostrava um valor incoerente com o experimento que estava sendo realizado.

Verificou-se que algumas cubetas utilizadas para análises de ratio estavam com uma substância aderida às paredes, o que provavelmente contaminou as amostras. Entretanto, todos os resultados estão apresentados nas Tabelas presentes no anexo I, inclusive aqueles descartados.

Os resultados do segundo experimento mostraram um comportamento muito similar àquele obtido no primeiro. Isso confirma todas as conclusões descritas para o primeiro teste.

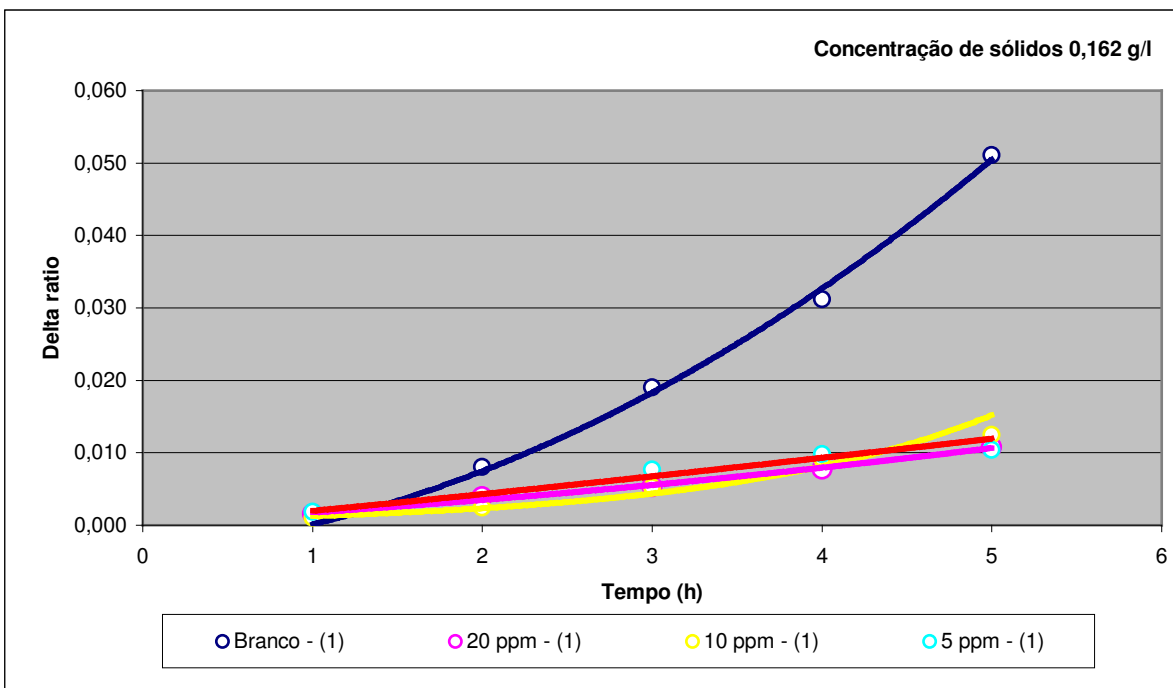
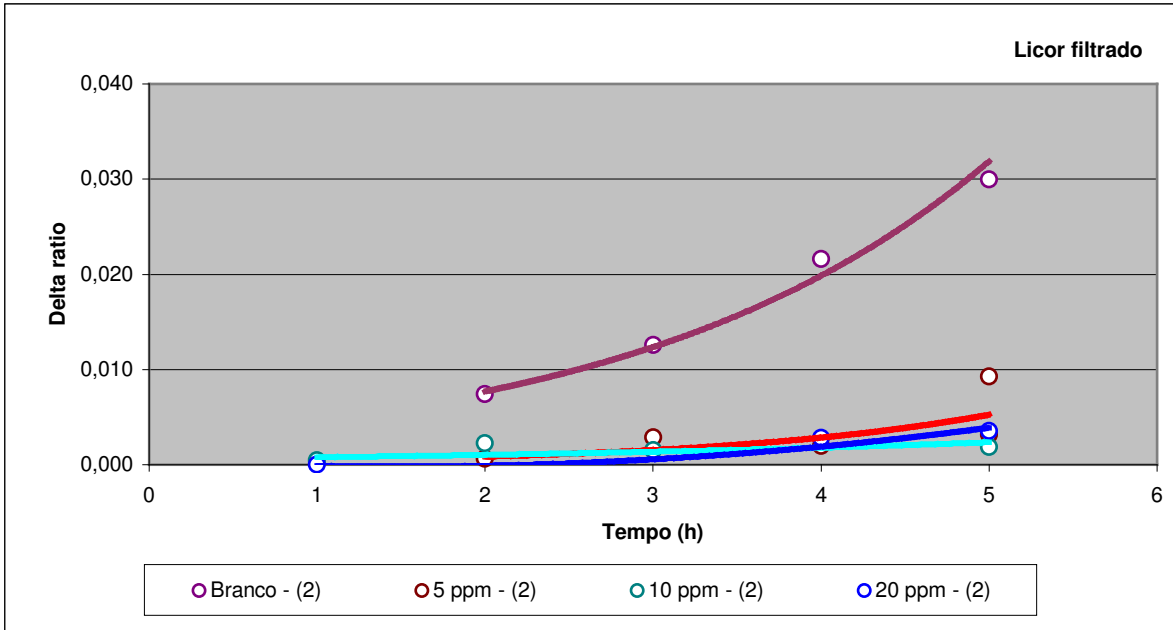


Figura 15 – 2ª rodada de testes com licor da alimentação da filtração

### 5.1.3 Efeito do polímero na estabilidade da alimentação do 1º lavador

Para os experimentos de estabilidade do 1º lavador o número de variáveis a ser considerado é menor. Serão eliminadas as variáveis ratio e concentração de sólidos de acordo com o exposto a seguir:

1. Ratio: o potencial de precipitação do licor do lavador é tão elevado que reduzir o ratio alguns pontos abaixo do valor típico de operação iria gerar um impacto muito pequeno na estabilidade. A Tabela 3 mostra os valores de potencial de precipitação para uma faixa de ratio próxima do valor típico de operação. Os valores de potencial apresentados abaixo se situam em uma região de instabilidade muito grande. Normalmente, potenciais até 5,5 g/m<sup>2</sup>.h representam licores estáveis. Acima desse valor os licores começam a apresentar uma instabilidade muito grande.

Tabela 3 – Potencial de precipitação para o lavador com diferentes ratios

Al (g/l)	TC (g/l)	Ratio	Potencial (g/m <sup>2</sup> /h)
138,0	200,0	0,690	7,05
139,0		0,695	7,48
140,0		0,700	7,92
141,0		0,705	8,34

2. Concentração de sólidos: a concentração de sólidos na alimentação do lavador é bastante elevada, 50 g/l. Na interface de separação da fase sólida e da fase líquida a concentração de sólidos aumenta significativamente, vindo a atingir 650 g/l no leito sólido.

De acordo com o efeito negativo dos sólidos visto durante os testes da filtração, cuja concentração de sólidos era da ordem de 0,15 g/l, e devido à impossibilidade de reduzir a concentração de sólidos do lavador, pois impactaria em outros parâmetros de processo, avaliar variações de uma concentração de sólidos dessa magnitude não traria nenhuma informação valiosa com relação à estabilidade. A quantidade de gibsita nesses níveis de concentração de sólidos é muito elevada, o que provavelmente reduziria, ou até mesmo eliminaria, o efeito do inibidor, já que o polímero perde eficiência na prevenção do crescimento do cristal onde a concentração de sementes é elevada.

Os resultados obtidos (Figura 16) comprovam a ineficiência do polímero para estabilizar o licor do primeiro lavador. Devido à elevada concentração de semente, a ação do inibidor praticamente não existe nas dosagens testadas. Para se ter efeito nessa concentração de sólidos a dosagem deveria ser exorbitantemente elevada (Cornell e Riley, 2004).

O perfil da queda de ratio observada para o lavador difere daquele observado para a alimentação da filtração. Os resultados obtidos para a alimentação da filtração mostram uma queda de ratio com uma curva exponencial, enquanto os resultados obtidos para o lavador mostram uma curva logarítmica.

O comportamento apresentado pela filtração ilustra uma situação onde inicialmente a taxa de queda de ratio é lenta, aumentando consideravelmente à medida que o tempo passa. O lavador apresenta um comportamento contrário, isto é, inicialmente apresenta uma taxa elevadíssima, reduzindo gradualmente com o passar do tempo.

Esse comportamento pode ser explicado pelo elevado potencial de precipitação do licor do lavador, além da contribuição significativa da presença de sementes. Como no licor do lavador a concentração de sementes é alta devido à elevada concentração de sólidos, a precipitação é favorecida significativamente, gerando elevadas taxas de queda de ratio no início. À medida que vai ocorrendo precipitação, a concentração de alumina solúvel no licor vai diminuindo, reduzindo a força motriz para a precipitação, reduzindo assim a taxa de queda de ratio.

Por outro lado, o licor da filtração apresenta uma concentração de sólidos muito baixa e um potencial de precipitação menor que do lavador. Assim, a força motriz é minimizada, vindo a aumentar à medida que as sementes vão sendo geradas, seja por nucleação, seja por precipitação. Dessa forma, no início a taxa de queda de ratio é pequena, aumentando de acordo com o aumento da concentração de sementes.

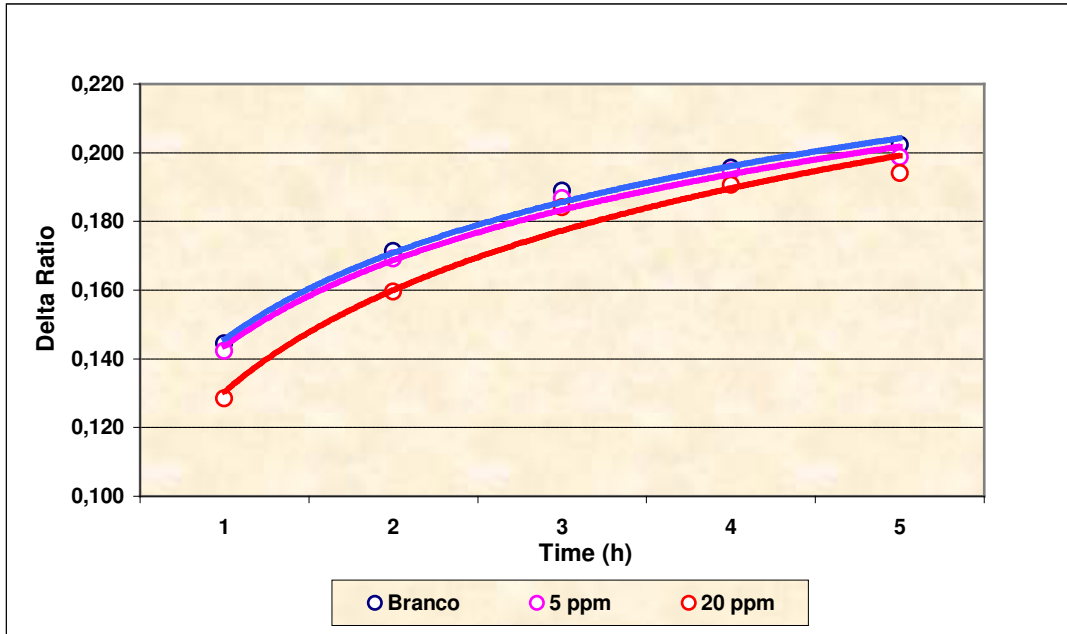


Figura 16 – Queda de ratio do licor da alimentação do lavador

#### 5.1.4 Efeito do cálcio na estabilidade da alimentação da filtração

Os testes com a adição de cálcio foram realizados utilizando primeiramente como fonte de cálcio uma solução de hidróxido de cálcio. Essa substância está disponível na refinaria, haja vista que no processo Bayer ela é utilizada em três diferentes aplicações.

Foram realizadas 3 dosagens: 1,0; 5,0 e 8,0 g/l. Entretanto, foi observada uma alteração significativa nas concentrações de alumina e total cáustico devido à diluição provocada pela água presente na solução de hidróxido de cálcio principalmente para as dosagens de 5,0 e 8,0g/l.

Como a água utilizada para a hidratação é água proveniente do lago de resíduo, suas concentrações são bem menores. Por exemplo, a concentração de soda é igual à aproximadamente 10g/l, enquanto o licor que alimenta a filtração possui uma concentração de 270g/l. Isso explica a queda acentuada nas concentrações do licor após a adição da solução de hidróxido de cálcio.

Para verificar se a diminuição das concentrações poderia impactar nos testes de estabilidade, foram calculados os potenciais de precipitação para cada

licor antes e após a adição de hidróxido de cálcio. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Potencial de precipitação para o licor da alimentação da Filtração após diferentes dosagens de hidróxido de cálcio

Dosagem (g/l)	Al (g/l)	TC (g/l)	TA (g/l)	Potencial (g/m <sup>2</sup> /h)
Branco	211,30	277,34	298,21	4,79
1,0	211,20	277,27	298,07	4,80
5,0	206,97	271,70	292,10	5,24
8,0	203,73	267,41	287,53	5,61

De acordo com os resultados apresentados acima, observa-se que a diluição aumentou consideravelmente o potencial de precipitação para dosagens mais elevadas (5,0 e 8,0 g/l). Esse novo potencial certamente iria influenciar nos testes de estabilidade, pois esta depende diretamente do potencial.

Por outro lado, para a adição de 1,0g/l o impacto da diluição no potencial foi muito pequeno, não gerando uma modificação significativa no resultado do potencial. Assim, foi decidido utilizar apenas essa dosagem para o teste de estabilidade.

Os resultados estão apresentados na Figura 17.

O íon cálcio também apresenta um efeito estabilizante no licor por um mecanismo de desativação dos sítios ativos das sementes (Terpolilli e Chappell, 2001). Esse efeito foi comprovado no experimento demonstrado na Figura 17. Observa-se que o licor que recebeu uma dosagem de cálcio de 1g/l apresentou uma redução da queda de ratio de aproximadamente 0,020, reduzindo a queda de ratio final de 0,083 para 0,066.

A repetição do experimento apresentou resultados semelhantes ao primeiro teste, confirmando os resultados obtidos (Figura 18).

A remoção dos sólidos através da filtração diminui consideravelmente a força motriz para a precipitação. O experimento para estabilização do licor da filtração após a remoção dos sólidos com adição de cálcio comprovou o efeito do



íon cálcio e o efeito dos sólidos (Figura 19). Para este cenário, o delta ratio final foi reduzido em 0,012.

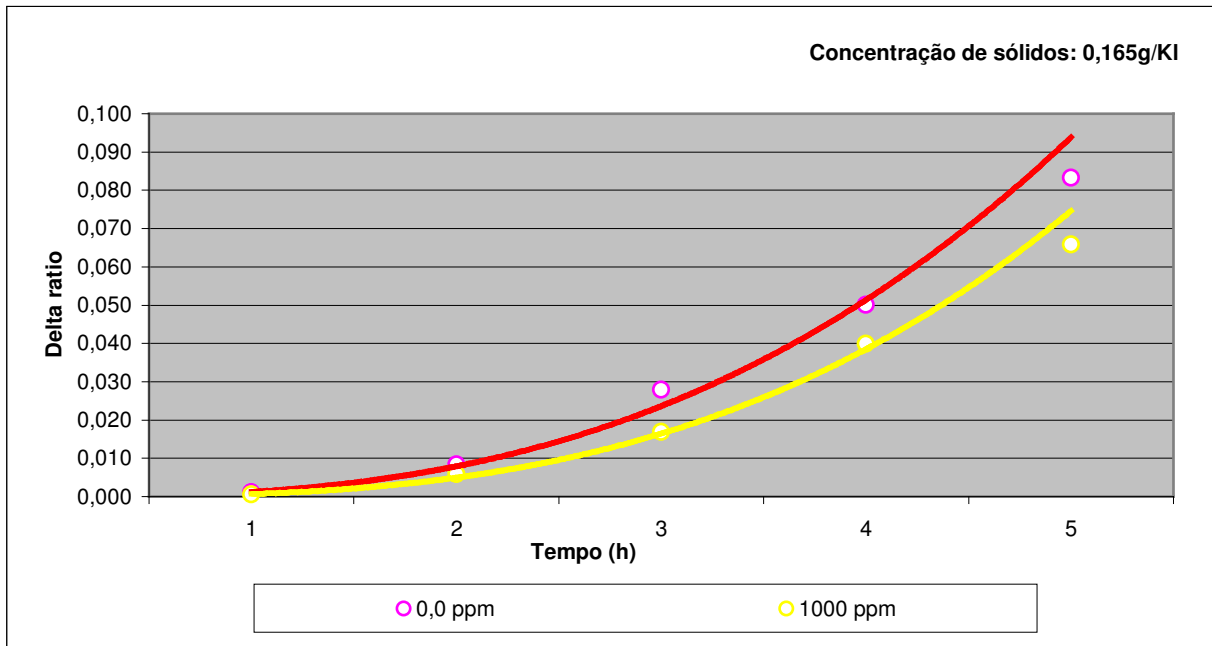


Figura 17 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio

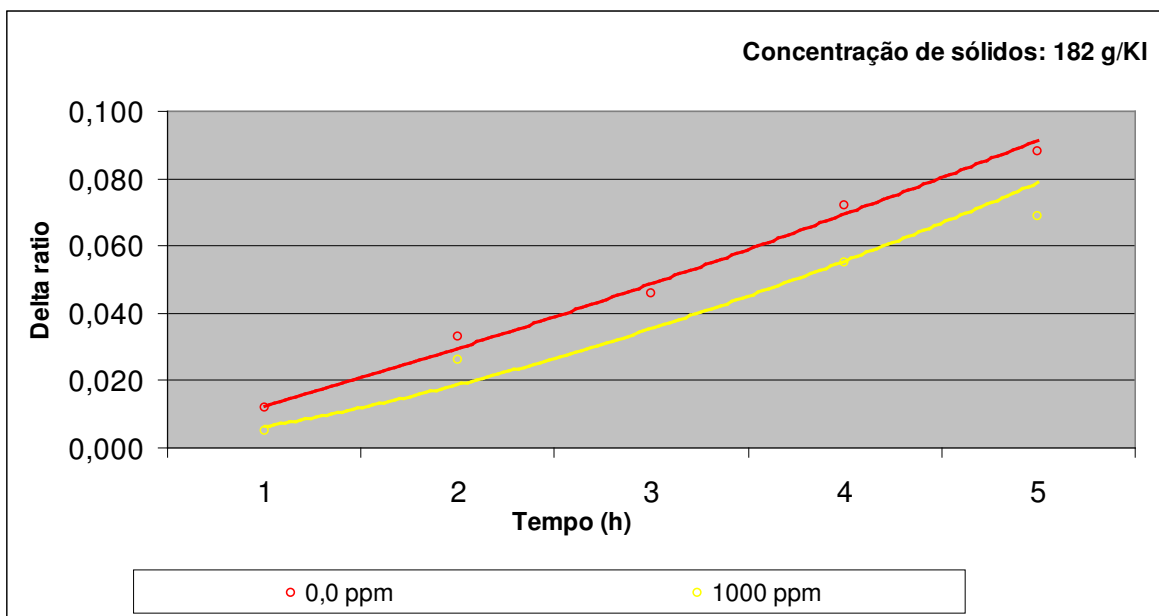


Figura 18 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio via hidróxido de cálcio

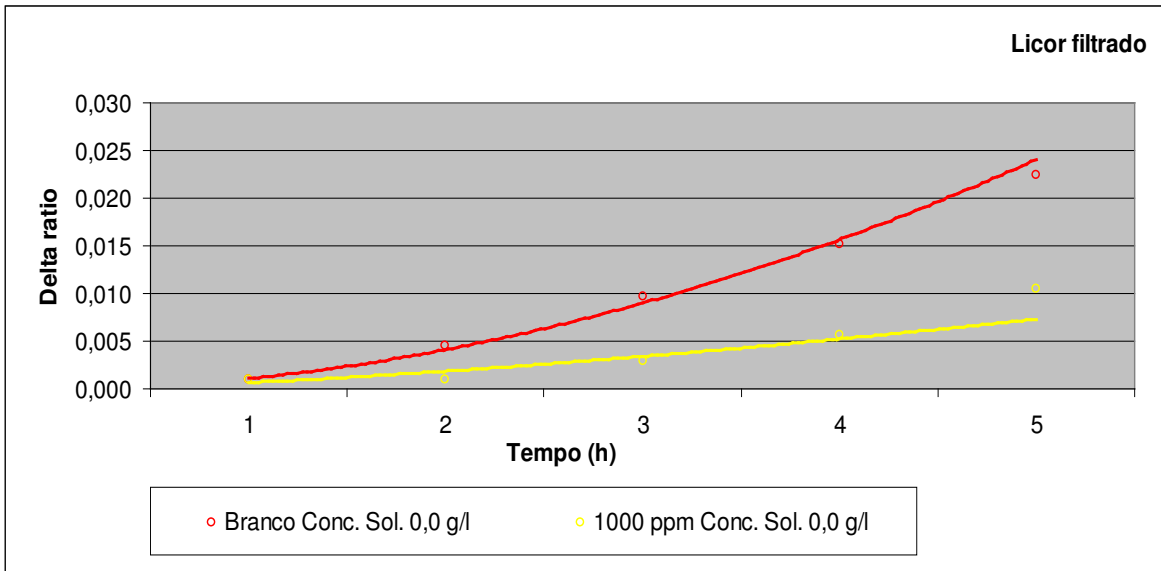
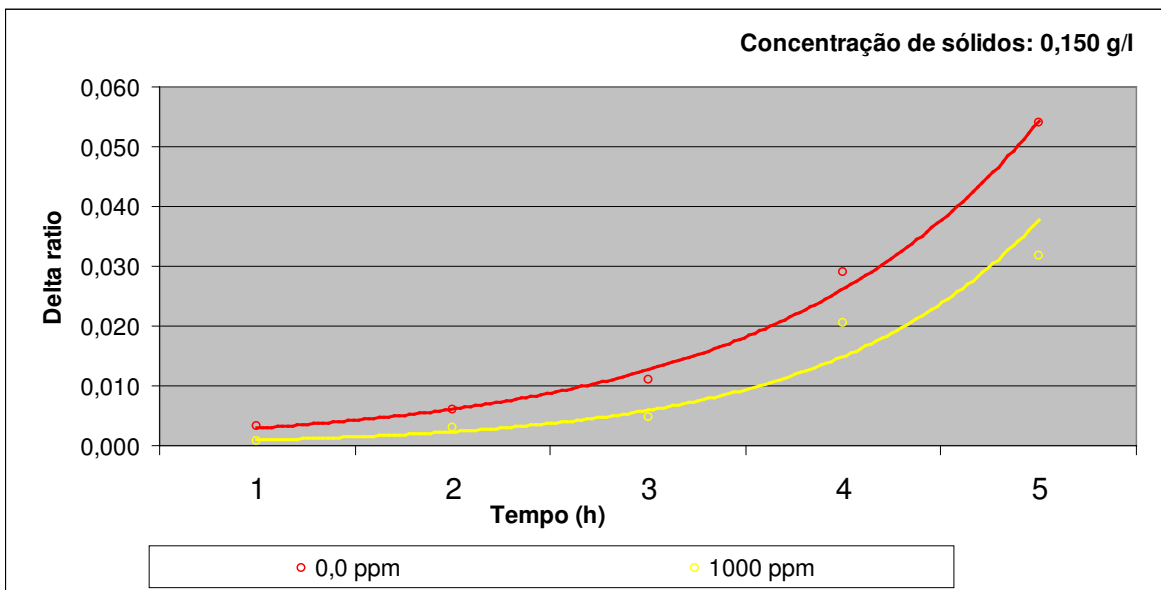


Figura 19 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio via hidróxido de cálcio

Cornell cita em seu estudo que o uso de hidróxido de cálcio no processo Bayer favorece outras reações entre o cálcio e os compostos presentes no licor. Assim, a quantidade de cálcio que permanece na forma solúvel será reduzida (Cornell et al, 2004). Portanto, o uso de outra fonte de cálcio, que já o fornecesse sob a forma solúvel, poderia aumentar os benefícios obtidos. Os testes foram então repetidos (Figura 20) adicionando-se cloreto de cálcio como fonte de cálcio.



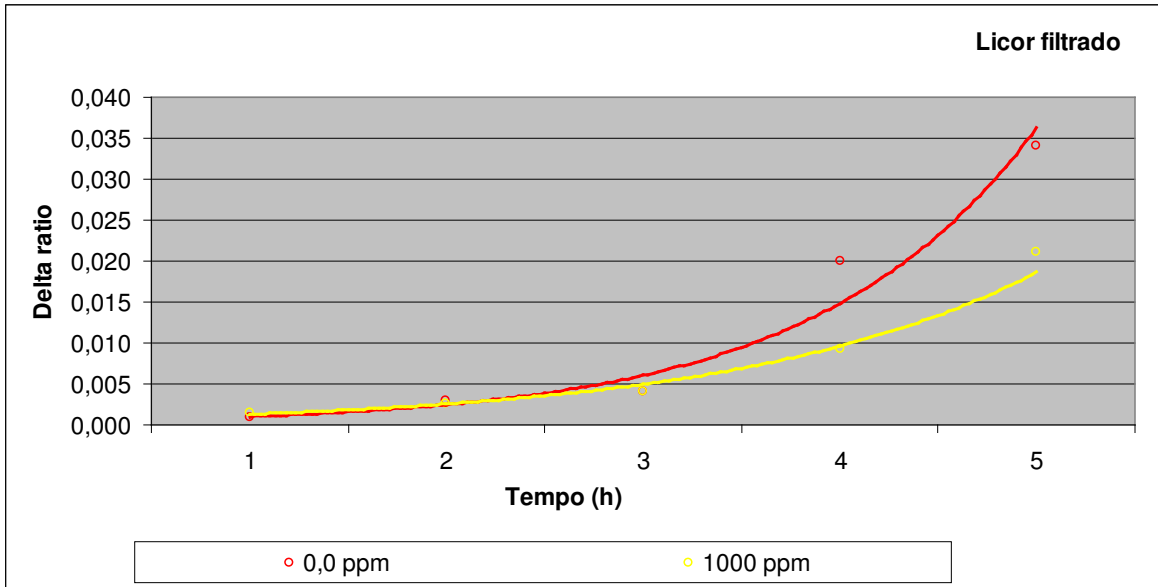


Figura 20 – Teste com licor da alimentação da filtração e adição de cálcio via cloreto de cálcio

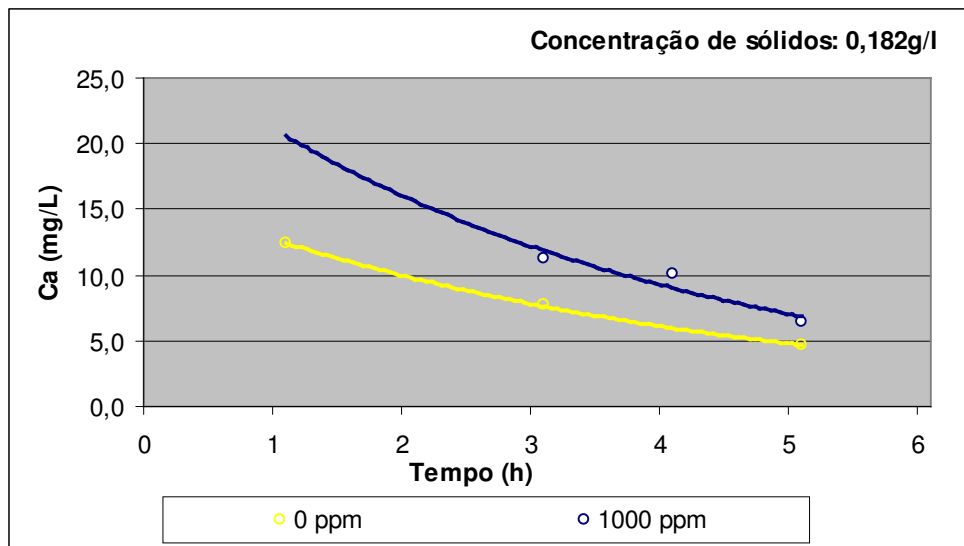
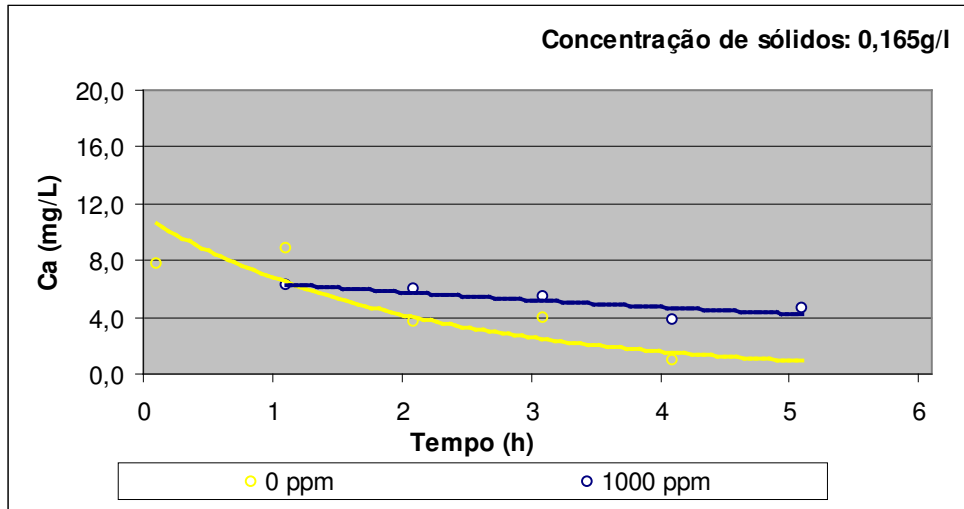
Os resultados não mostraram ganhos significativos utilizando-se cloreto de cálcio como fonte de cálcio. Tanto para o licor filtrado como não filtrado, a redução em queda de ratio foi semelhante aos testes realizados com hidróxido de cálcio. A Tabela 5 ilustra essas observações.

Tabela 5 – Comparação da performance das duas diferentes fontes de cálcio

Tempo (1h)	Diferença de ratio entre o branco e o licor com aditivo			
	Não filtrado		Filtrado	
	Cloreto de cálcio	Hidróxido de cálcio	Cloreto de cálcio	Hidróxido de cálcio
1	0,002	0,001	0,000	0,000
2	0,003	0,003	0,000	0,004
3	0,006	0,011	0,000	0,007
4	0,009	0,010	0,011	0,010
5	0,022	0,017	0,013	0,012

Outro aspecto importante a ser analisado é o comportamento do cálcio solúvel no licor para cada amostra coletada. As Figuras 21 e 22 apresentam o comportamento do cálcio solúvel. Os resultados são apresentados na mesma ordem dos testes de estabilidade mostrados anteriormente nesta seção, isto é, os

três primeiros receberam adição de cálcio via hidróxido de cálcio e os dois seguintes via cloreto de cálcio.



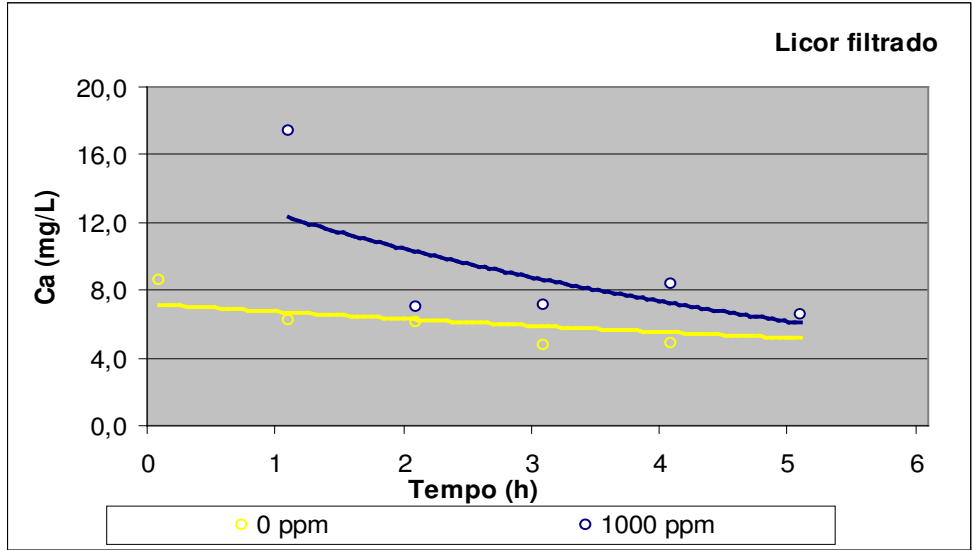
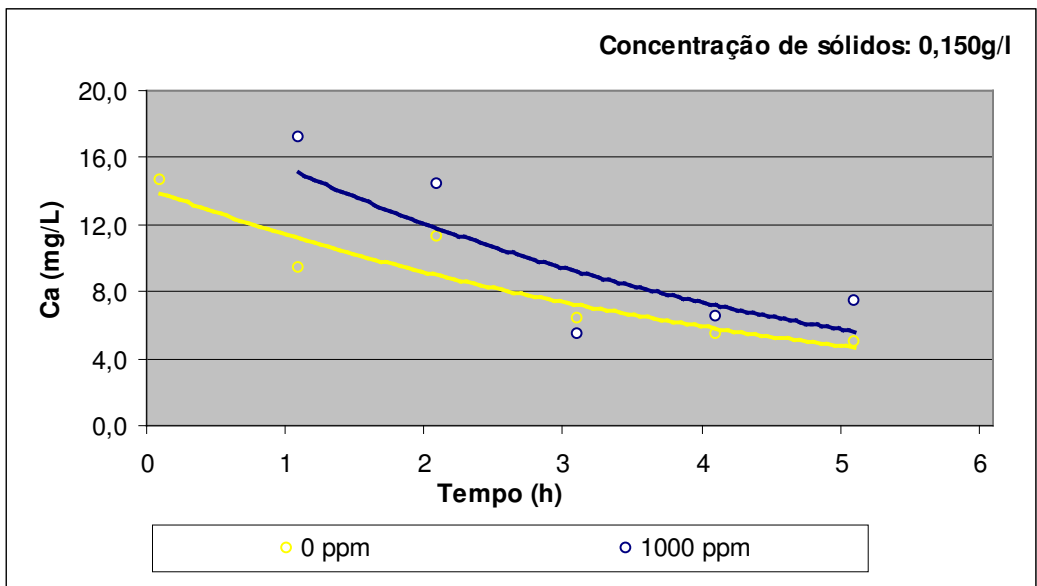


Figura 21 – Concentração de cálcio solúvel com adição via hidróxido de cálcio



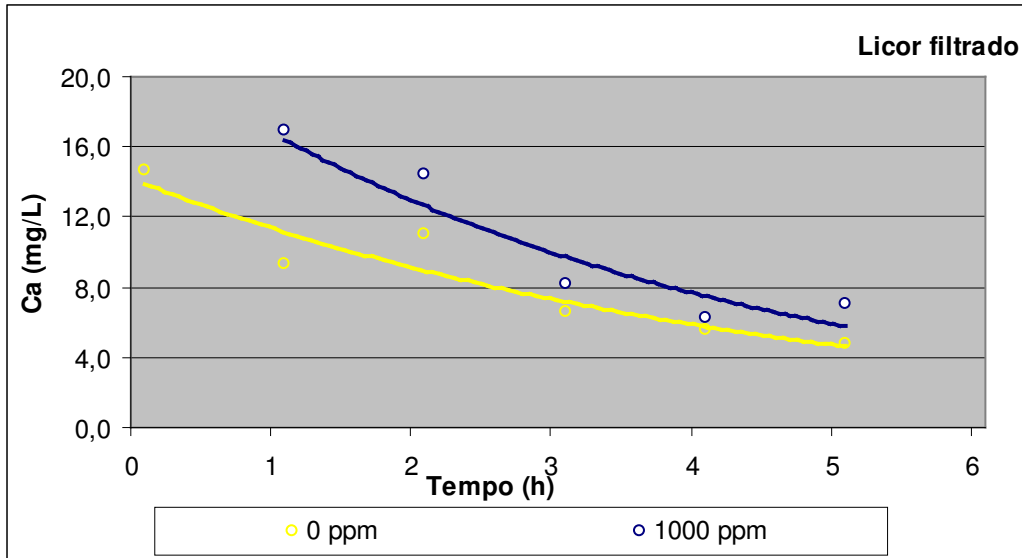


Figura 22 – Concentração de cálcio solúvel com adição via cloreto de cálcio

Avaliando-se o comportamento do cálcio solúvel mostrado nas Figuras 21 e 22, conclui-se que a adição de cálcio, seja via cloreto de cálcio ou via hidróxido de cálcio, eleva a concentração desse íon em solução. Entretanto, o aumento da concentração não apresentou grandes diferenças para as duas fontes de cálcio testadas.

Observou-se ainda que, à medida que o tempo passa, a concentração diminui, tendendo a estabilizar em um determinado valor que parece ser o mesmo tanto para o licor “branco” como para aquele licor que recebeu a adição de cálcio.

A provável explicação para esse comportamento é a precipitação do íon cálcio na forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ou tri-cálcio aluminato ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sendo que o valor solúvel estabiliza quando as reações de formação desses compostos atingem o equilíbrio (Rosenberg et al, 2003); (Cornell et al, 2004).

### 5.1.5 Efeito do cálcio na estabilidade da alimentação do 1º lavador

Para os testes realizados com o licor do primeiro lavador foi incluída novamente no planejamento dos experimentos a concentração de sólidos, pois o efeito dos sólidos sobre a performance de estabilização do cálcio é desconhecido

e era preciso verificar se a elevada concentração de sólidos de um lavador afetaria a performance de forma tão acentuada como nos testes realizados com o polímero.

Primeiramente foram realizados os testes onde o licor foi filtrado. Com base nos resultados obtidos para esse teste pode-se observar que o cálcio efetivamente estabiliza o licor do primeiro lavador com baixa concentração de sólidos, reduzindo significativamente a queda de ratio ao longo do tempo, seja via adição de hidróxido de cálcio (Figura 23) ou via adição de cloreto de cálcio (Figura 24). Em média foram obtidos 0,060 pontos de redução da queda de ratio.

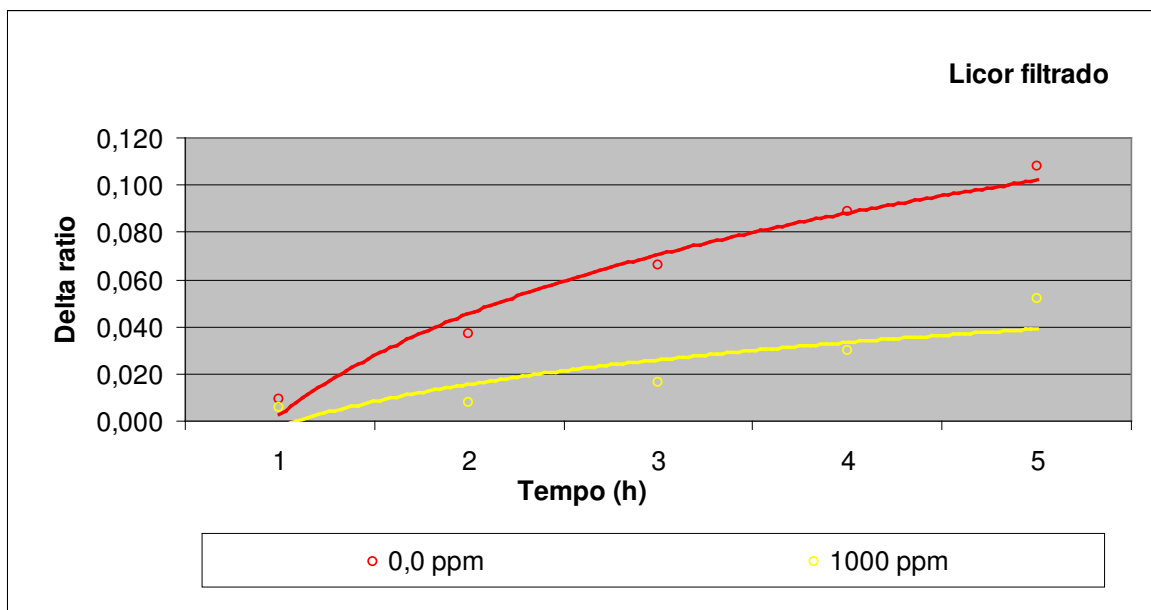


Figura 23 – Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via hidróxido de cálcio – Licor filtrado

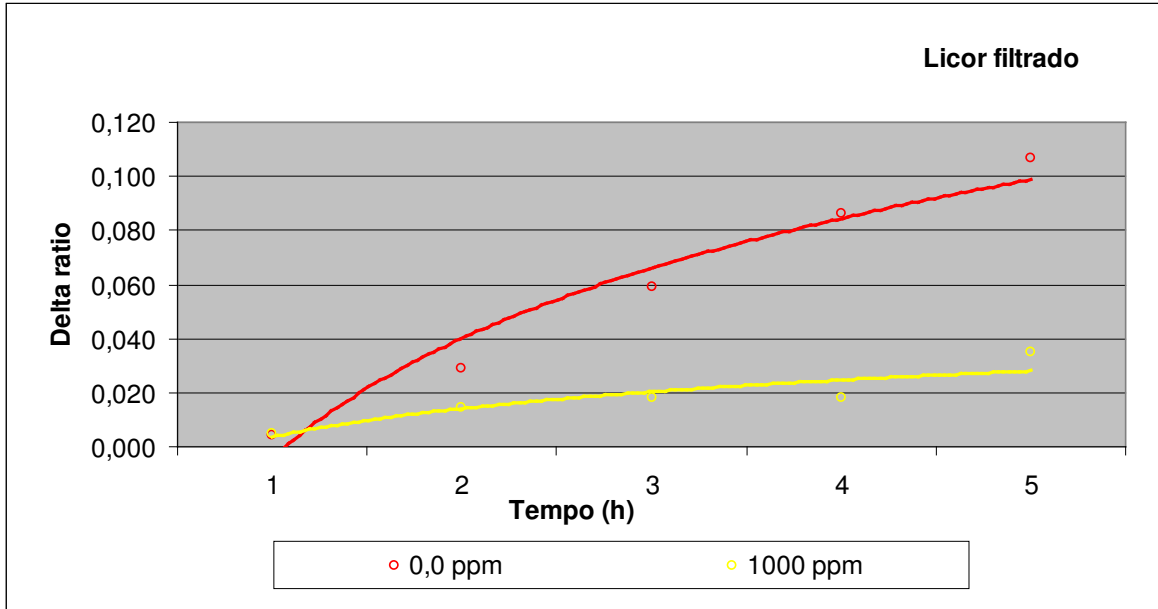


Figura 24– Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via cloreto de cálcio – Licor filtrado

Outra importante conclusão pode ser obtida através de uma análise da Figura 25 que apresenta os resultados para os dois testes com o licor do lavador mostrados acima. Assim, pode-se realizar uma comparação das diferentes formas de fonte de cálcio (cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio) e concluir que o comportamento da estabilidade é semelhante, não dependendo da fonte de cálcio.



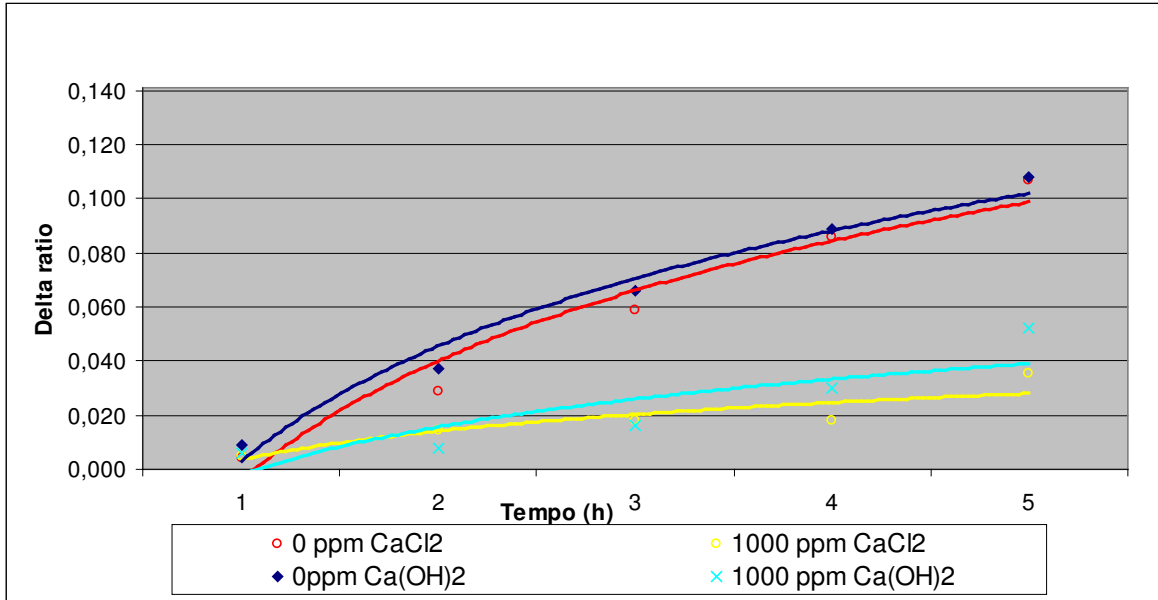


Figura 25 – Comparação entre as performances com adição de cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio

Os testes seguintes foram aqueles onde as condições reais dos lavadores foram simuladas. A concentração de sólidos utilizada foi de 50g/l, situação encontrada na alimentação desse tanque.

O efeito de estabilização foi novamente impactado profundamente pela concentração de sólidos (Figuras 26 e 27). A queda de ratio final subiu de 0,100 no licor filtrado para 0,170 no licor com sólidos Além disso, a queda de ratio foi reduzida para aproximadamente 0,020 após 5 horas. Comparando-se com a redução de 0,060 obtida com uma baixa concentração de sólidos, é possível confirmar novamente a dimensão do impacto da concentração de sólidos sobre a estabilidade do licor.

As diferentes fontes de cálcio mostraram, mais uma vez, efeito semelhantes.

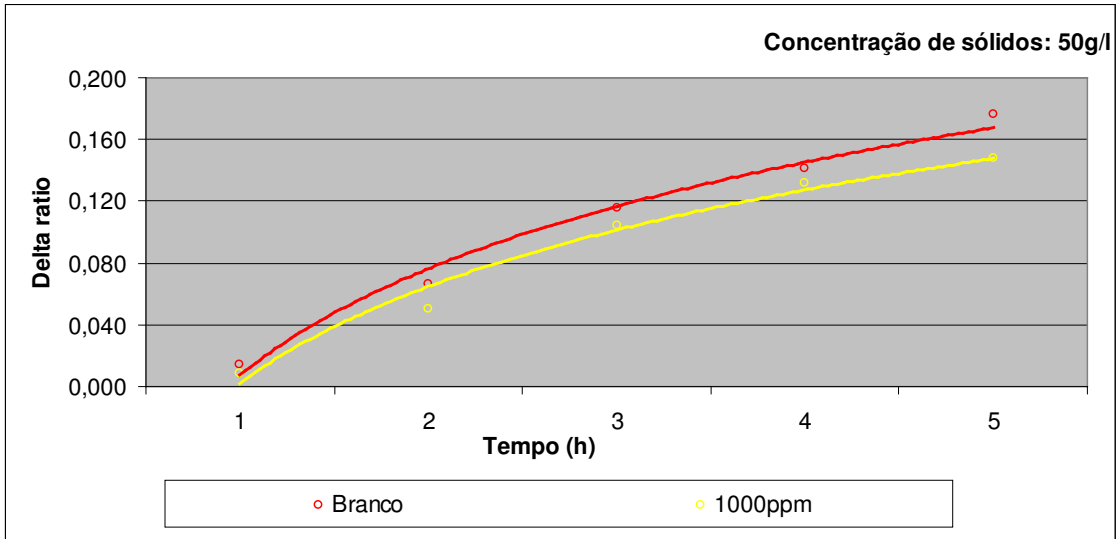


Figura 26 – Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via hidróxido de cálcio – Licor com sólidos

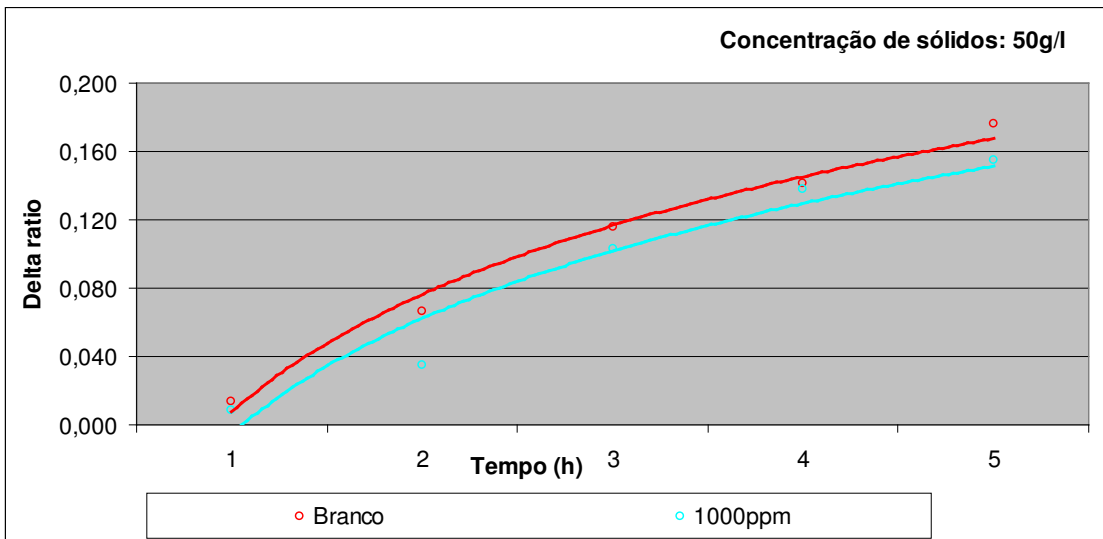


Figura 27– Teste com licor da alimentação do lavador e adição de cálcio via cloreto de cálcio – Licor com sólidos

Os testes apresentados nessa seção comprovam os comportamentos diferentes obtidos para o licor do lavador, onde a queda de ratio é maior nas primeiras horas, e para a filtração, onde a queda de ratio é maior nas horas finais. A explicação para esse fenômeno foi dada na seção 5.1.3.

Ao contrário dos resultados obtidos com o licor da filtração, a concentração de cálcio no licor do lavador inicialmente manteve-se próxima da concentração

inicial do licor sem adição de cálcio, em seguida uma elevação, e depois apresentou uma queda mais acentuada (Figuras 28 e 29).

Esse tempo maior para que a concentração de cálcio atinja o seu valor mais elevado pode estar associado às características do licor. Entretanto, esse comportamento precisa ser melhor estudado.

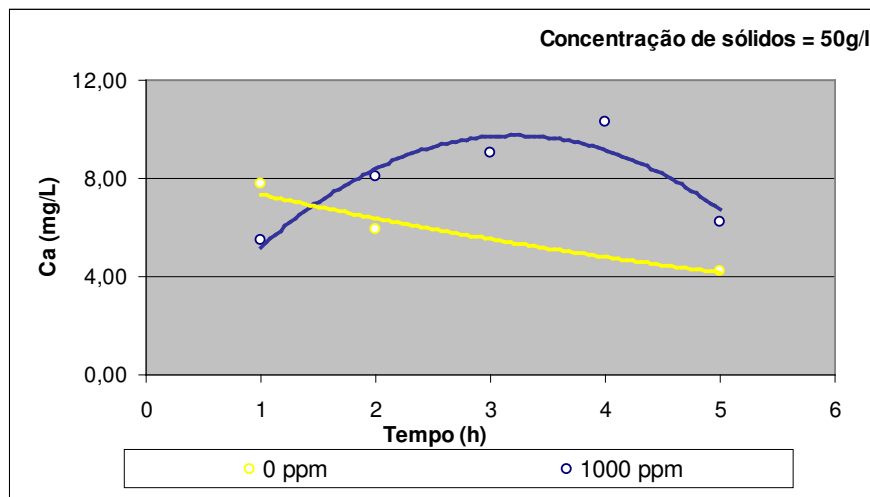
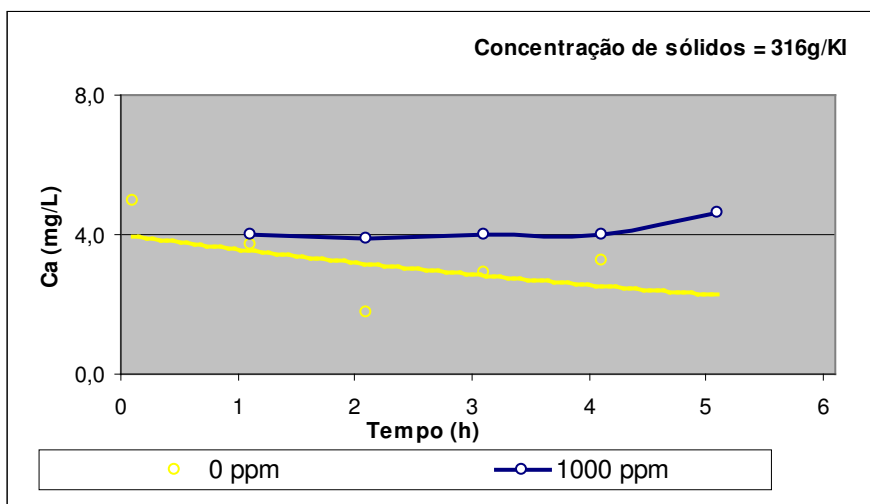


Figura 28 – Concentração de cálcio solúvel com adição via hidróxido de cálcio

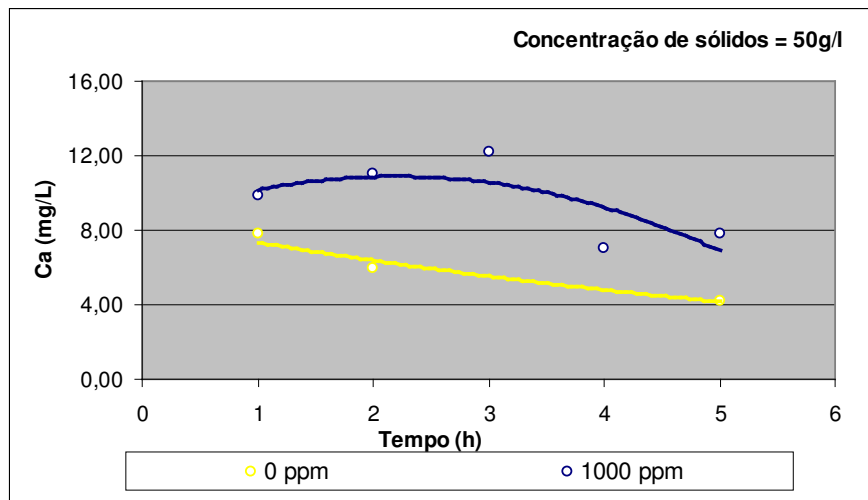
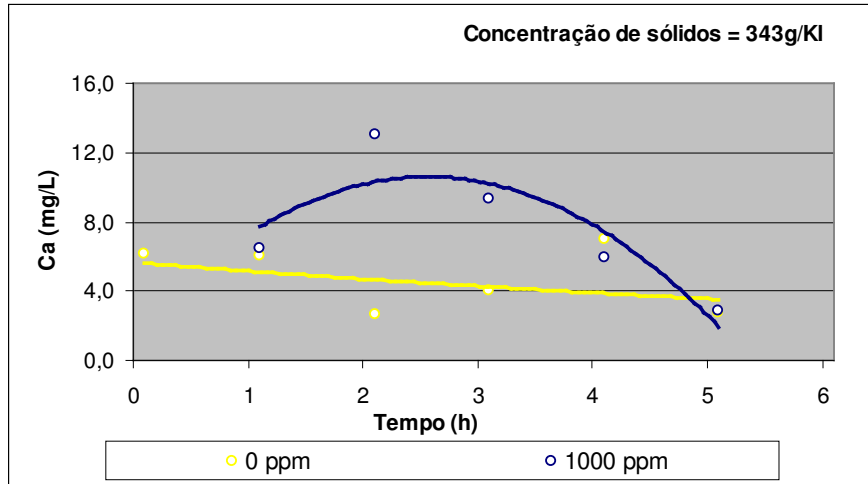


Figura 29 – Concentração de cálcio solúvel com adição via cloreto de cálcio

## 5.2 Testes em planta

### 5.2.1 Teste com polímero na alimentação da filtração

Os experimentos laboratoriais forneceram resultados muito positivos a respeito da estabilização do licor oriunda do uso do polímero, principalmente na alimentação da filtração. Assim, partiu-se para a implementação, em caráter de teste, da dosagem em planta.

Para planejar o teste em planta, foram feitas as seguintes considerações:

- i. A dosagem praticada seria, inicialmente, a maior testada. Essa consideração foi assumida de forma a iniciar o teste de modo mais conservador e, posteriormente, será feita a otimização da dosagem no processo.
- ii. A concentração da solução a ser dosada deve ser baixa, de modo a aumentar a eficiência de mistura através da redução da viscosidade do polímero. Entretanto, para baixas concentrações, o fluxo de solução a ser dosada seria elevado. Assim, a concentração da solução testada foi definida pela capacidade do sistema de bombeamento.
- iii. O ponto de dosagem do polímero será na sucção da bomba de alimentação da filtração.

O *start-up* do teste foi feito às vésperas de uma parada planejada da refinaria para manutenção. Dessa forma, qualquer resultado negativo não esperado poderia ser contornado durante a parada sem maiores conseqüências.

Com o objetivo de aumentar significativamente a força motriz para ocorrência de precipitação nos filtros, o ratio da digestão foi aumentado aproximadamente 0,015 pontos acima do valor típico. Esse valor certamente desencadearia um fenômeno de autoprecipitação nos filtros.

Um sistema temporário foi projetado para preparar o polímero e realizar a sua dosagem. O sistema era composto por um recipiente de 1000L (tote bin) ligado à bomba dosadora através de um mangote. Água e polímero foram alimentados através de mangueiras. As soluções foram preparadas em batelada seguindo volumes pré-estabelecidos de acordo com a concentração. A Figura 30 apresenta um esquemático do sistema utilizado.

Como o tanque provisório não possuía agitador, durante a preparação, a solução estava sendo agitada com ar comprimido.

A regulagem da bomba dosadora era feita através de uma proveta instalada na sua sucção (Figura 31), através da qual um volume era medido e a bomba regulada de forma que o tempo equivalente à variação de volume medida correspondesse à dosagem desejada.

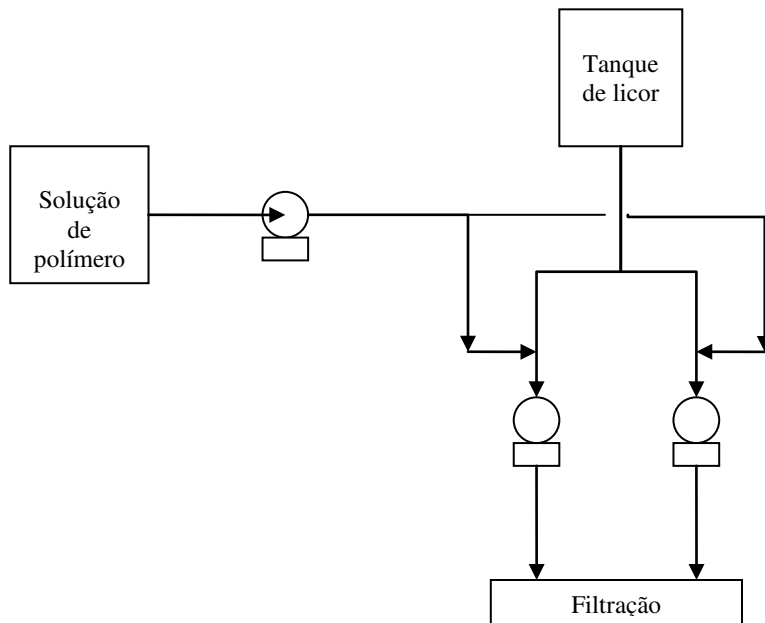


Figura 30 – Sistema utilizado para realizar a dosagem

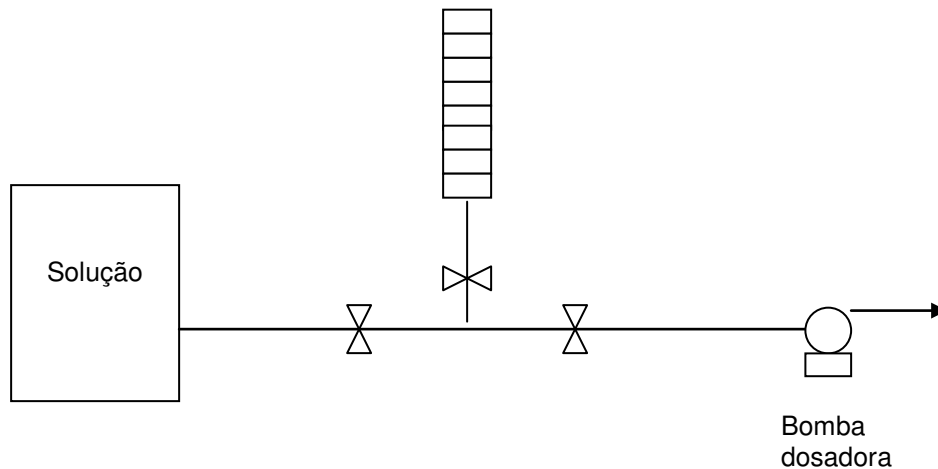


Figura 31 – Sistema utilizado para regular a dosagem

Antes de iniciar o evento de autoprecipitação, a performance dos filtros estava normal. Os valores de resistência não atingiam 50 KPa.h/m durante o ciclo.

A pequena queda de fluxo era ligada somente ao acúmulo de sólidos dentro do filtro. A Figura 32 apresenta a performance dos filtros 13 e 14.

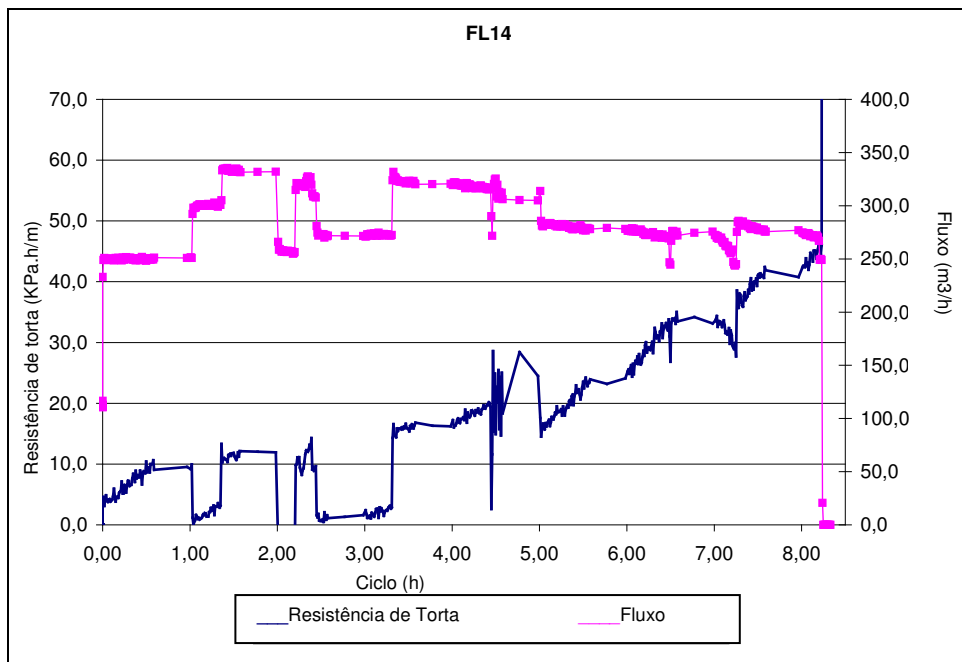
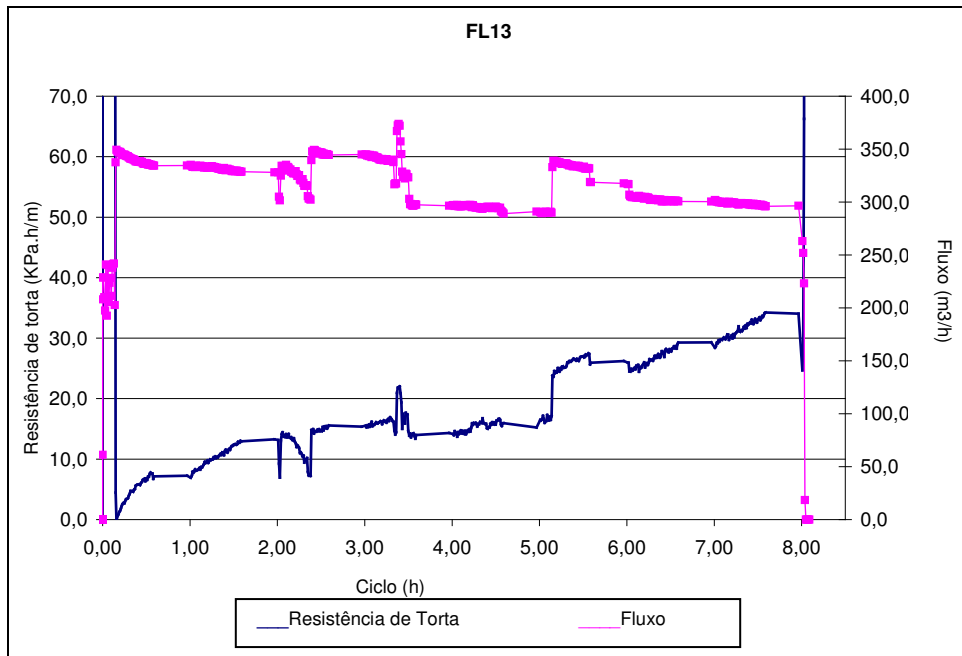


Figura 32 – Performance dos filtros antes do evento de autoprecipitação

À medida que o ratio subia, era observada uma elevação da resistência de torta dos filtros (Figura 33) característica de autoprecipitação dentro dos mesmos e, simultaneamente, uma perda de performance comprovada pela queda de fluxo filtrado. A resistência chegou a atingir valores acima de 1000 KPa.h/m no final do ciclo e o fluxo praticamente foi zerado.

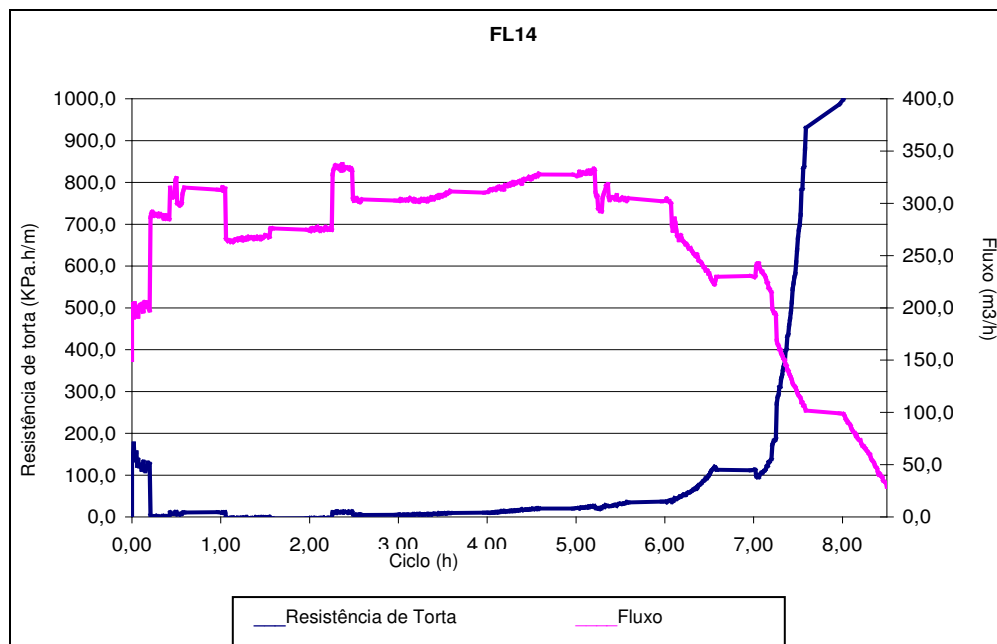
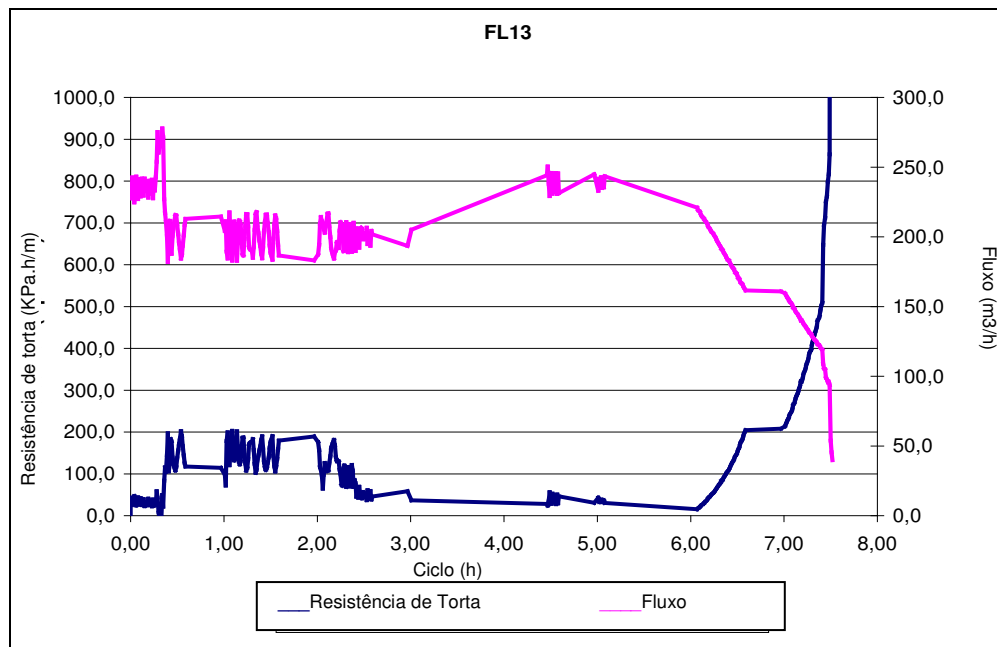


Figura 33 – Performance dos filtros durante evento de autoprecipitação





Figura 34 – Material precipitado nos filtros

O material retirado de dentro dos filtros (Figura 34), que durante um ciclo normal apresenta características de lama, apresentava rigidez e resistência elevadas, características das placas de hidrato formadas durante esse tipo de evento. Esse material possui uma permeabilidade extremamente baixa, resultando no significativo aumento de resistência observado.

Depois de constatado o início do evento de precipitação, a dosagem do inibidor foi iniciada. Os filtros foram lavados com solução cáustica para remoção das placas de hidrato e, em seguida, colocados para operar novamente.

Como não houve alteração do ratio, era esperado que o evento voltasse a ocorrer caso o inibidor não apresentasse efeito.

Entretanto, observou-se uma manutenção da performance dos filtros (Figura 35), sem elevação significativa de resistência de torta quanto aquela observada no momento quando não estava sendo dosado polímero.

O fluxo pelos filtros não atingiu valores menores que 200m<sup>3</sup>/h e a resistência atingiu 200 KPa.h/m. Esses números representam resultados bastante expressivos para as condições de licor existentes.

A Figura 36 mostra uma comparação de fluxo para o filtro 13 nas condições do teste: antes do aumento de ratio, durante o evento de precipitação e após o início da dosagem. Os resultados em planta comprovaram o efeito estabilizante do polímero obtido no laboratório.

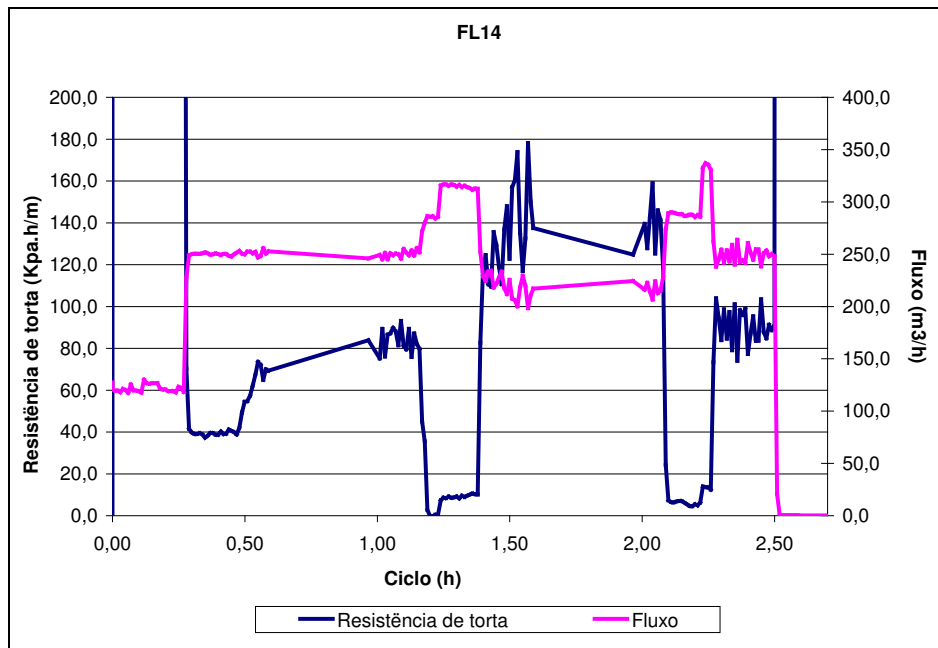
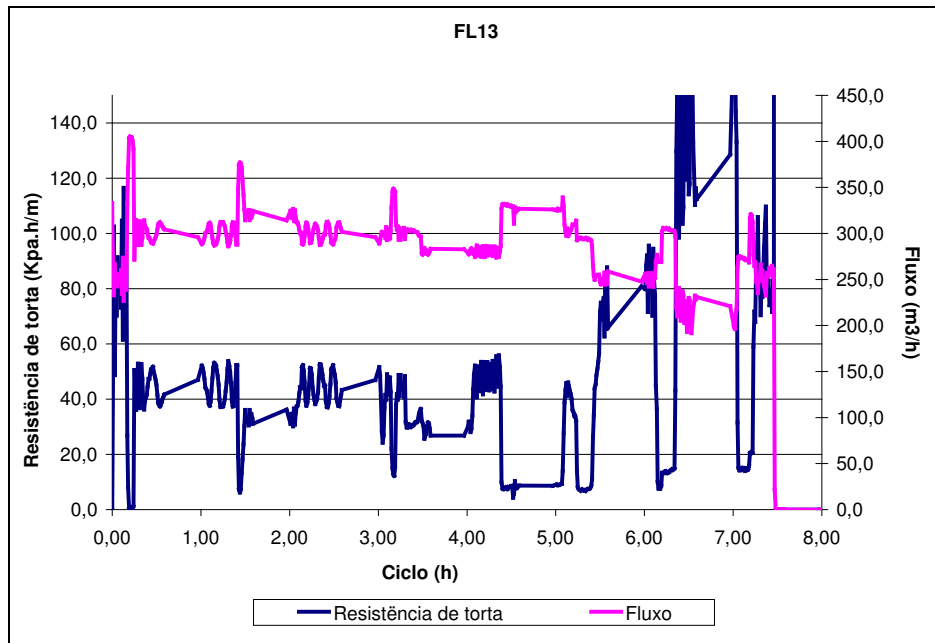


Figura 35 – Performance dos filtros após início da dosagem do polímero

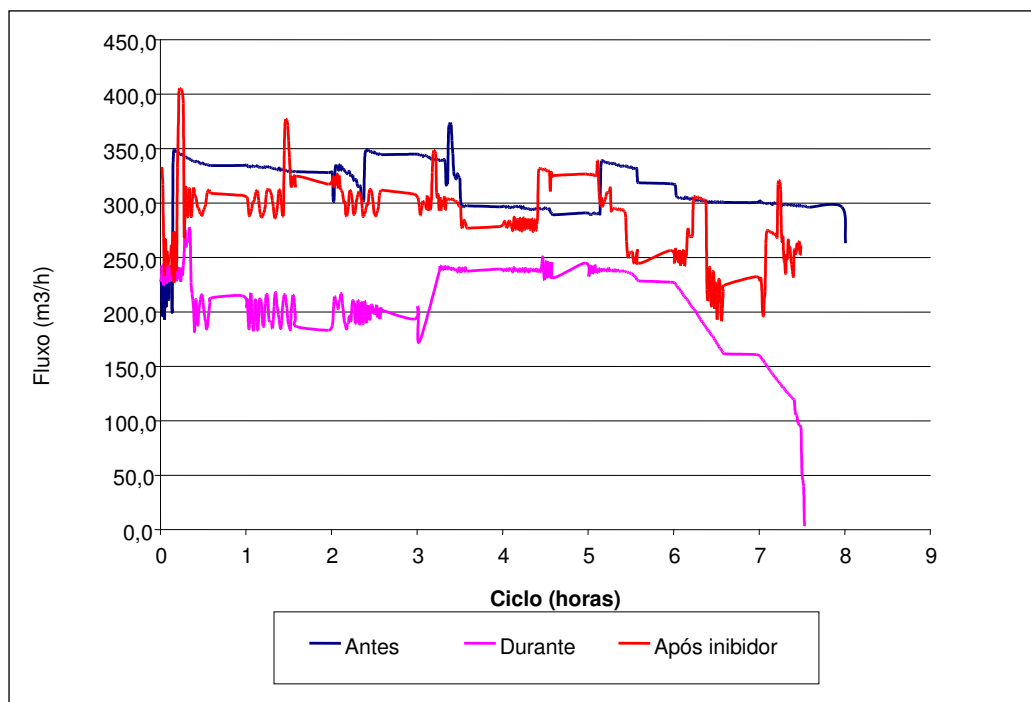


Figura 36 – Performance do filtro 13 durante o teste

### 5.2.2 Teste com cálcio na alimentação da filtração

De acordo com os resultados obtidos em laboratório, a adição de cal à alimentação da filtração e ao lavador estabilizaria o licor, reduzindo a queda de ratio. Baseado nessas conclusões foi instalado um sistema para dosagem de cal na linha de alimentação dos espessadores.

A instalação do sistema de dosagem de cal na linha de alimentação dos espessadores ao invés da alimentação da filtração foi decidida tendo os seguintes objetivos:

1. Testar, ao mesmo tempo, o efeito da adição de cal ao licor da alimentação da filtração e ao licor dos espessadores. A operação dos espessadores é semelhante a dos lavadores. Portanto, o teste nos espessadores forneceria resultados do comportamento do cálcio em tanques de sedimentação.

2. Reduzir os custos com o teste, pois adicionando aos espessadores poderiam ser testados filtração e espessadores, caso contrário, seria necessário instalar outro sistema apenas para o lavador.
3. A autoprecipitação ocorrida dentro dos espessadores provoca a incrustação de material nas paredes e fundo desse tanque, reduzindo sua vida útil. A manutenção desse tanque também representa um custo de milhares de dólares para a companhia todos os anos. Assim, o efeito de estabilidade obtido nesse tanque iria gerar um ganho significativo, caso a taxa de incrustação fosse reduzida.

A Figura 37 mostra um fluxograma simplificado do sistema para dosagem de cal.

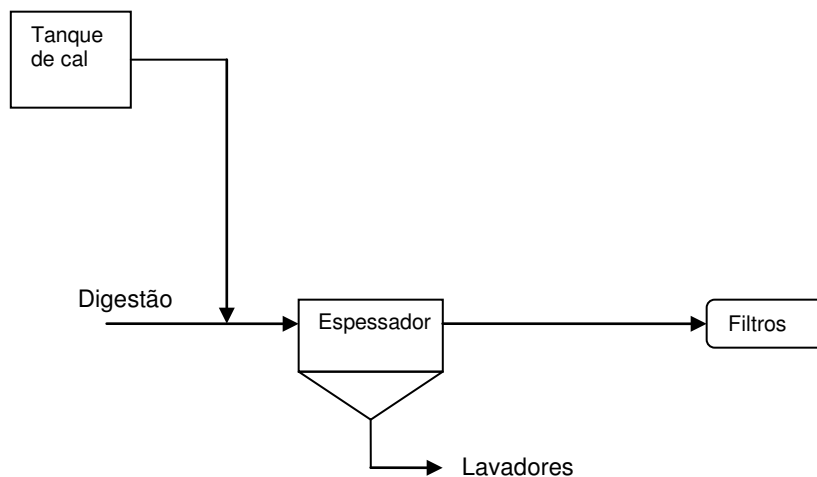


Figura 37 – Fluxograma do sistema de adição de cal

Ao contrário do teste realizado para adição de polímero, onde todo o sistema de dosagem operou com ajustes manuais, o sistema de dosagem de cal foi completamente automatizado.

Foi instalada uma válvula controladora de fluxo e um medidor de fluxo. Para operar todo esse sistema, foi implementada uma malha de controle para ajuste do fluxo de cal, baseado no fluxo proveniente da digestão e na dosagem alvo de cal: de acordo com o alvo de dosagem de cal, a malha de controle determina o fluxo

de cal necessário para atingir a dosagem alvo de cal, considerando o fluxo que está alimentando os espessadores. A Figura 38 apresenta a malha de controle implementada.

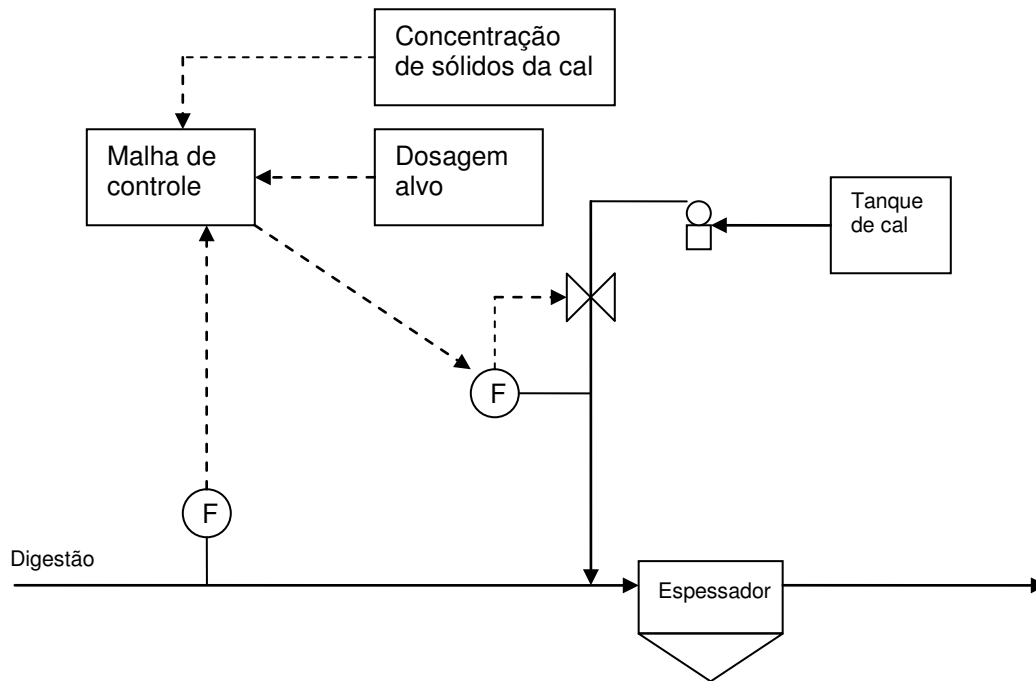


Figura 38 – Malha de controle do sistema de adição de cal

O uso de um sistema automatizado tornará o teste muito mais preciso, pois:

- 1) Permitirá um controle eficiente da dosagem
- 2) Reduzirá riscos de falhas no controle de dosagem
- 3) Eliminará a interferência do operador no sistema
- 4) Fornecerá uma gama enorme de possibilidades de testes com relação à otimização da dosagem, alterações da concentração de sólidos da cal entre outros.

A instalação do sistema de dosagem de cal foi concluída no final de agosto, vindo a operar corretamente no meio de setembro. Desde então iniciou-se a dosagem de cal no espessador.

Primeiramente, os testes foram iniciados com uma dosagem de aproximadamente 0,6g/l com o objetivo de testar o sistema de dosagem e verificar o efeito do aumento da concentração de sólidos na alimentação do espessador.

Assim, foi possível evitar uma sobrecarga de sólidos na alimentação do espessador, o que poderia impactar na sua performance de operação. Portanto, a dosagem inicial foi baixa e será elevada gradativamente nos próximos meses até o comportamento do cálcio ser completamente conhecido.

É sabido que parte do cálcio adicionado participará de reações secundárias, principalmente devido ao elevado tempo de residência dos espessadores, comprometendo a quantidade disponível para estabilização do licor. Assim, será necessário operar com dosagens mais elevadas para compensar a perda de cálcio nas reações secundárias. Essas dosagens serão testadas nos próximos meses.

Quando o ponto ótimo de dosagem for estabelecido, este determinará se economicamente é viável manter essa dosagem. Entretanto, essa avaliação está em andamento e só será concluída no final dos testes.

Será utilizada como variável resposta a queda de ratio nos espessadores. É esperado que essa queda de ratio diminua devido à estabilização do licor. Entretanto, os número de dados disponíveis até esse momento ainda não permitem uma avaliação criteriosa, pois ainda é necessário coletar mais dados com a dosagem de 0,6g/l e concluir a otimização da dosagem.

## **6 Conclusões**

Os testes realizados mostraram o efeito positivo dos estabilizantes testados sobre a estabilidade da alumina solúvel no licor no processo Bayer.

Esse resultado demonstrou que o uso de estabilizantes permitirá aumentar a estabilidade da alumina em solução, o que representa um potencial enorme para um aumento de produção.

O polímero apresentou um poder de estabilização muito grande, mostrando pequena dependência da dosagem. Esse comportamento permitirá a operação com baixas dosagens, reduzindo o custo da introdução dessa substância no processo.

Entretanto, o efeito dessa substância sobre a estabilidade da alumina solúvel é profundamente afetado pela presença de sementes de hidrato de alumínio. Essa conclusão demonstra que o polímero é um excelente inibidor de nucleação, mas não apresenta alta eficiência para inibição do crescimento do cristal.

Assim, sua aplicação, apesar de apresentar um benefício muito grande, fica restrita à alimentação da filtração devido à baixa concentração de sólidos e, conseqüentemente, de sementes nesse ponto do processo. O uso para estabilidade dos lavadores e espessadores é inviável devido à elevada concentração de sólidos na alimentação desses tanques.

Os resultados em laboratório permitiram determinar quantitativamente o potencial de redução de delta ratio que o polímero apresenta. Esses números mostraram que é possível operar com uma supersaturação maior, sem gerar ocorrência de autoprecipitação na filtração.

A adição de cálcio também mostrou efeito positivo sobre a estabilidade do licor. Foi obtida uma significativa redução da queda de ratio para o licor da alimentação da filtração, mas sua performance nesse ponto do processo é inferior àquela apresentada pelo polímero.

Para o licor do lavador, onde a concentração de sólidos é elevada, observou-se uma perda significativa da performance devido à presença de sólidos. Entretanto, a redução da queda de ratio foi maior do que àquela apresentada pelo polímero, mostrando a maior performance do cálcio nesse ponto do processo.

Portanto, foi possível verificar que:

- a estabilidade possui uma dependência extremamente forte com relação ao teor de sólidos
- o uso do polímero é mais eficiente em licores com baixa concentração de sólidos
- o uso do cálcio, embora seja muito impactado pelo teor de gipsita, apresenta um maior benefício nos licores com elevada concentração de sólidos



Inicialmente a concentração de cálcio solúvel se eleva após a adição de um composto de cálcio. Entretanto, à medida que o tempo vai passando, a concentração vai diminuindo, tendendo a estabilizar em um determinado valor que provavelmente representa o equilíbrio das reações que ocorrem no licor e envolvem o cálcio.

Embora a adição de cálcio via cloreto de cálcio forneça inicialmente mais cálcio solúvel que a adição via hidróxido de cálcio, o impacto no efeito estabilizante não foi significativo. As análises de cálcio solúvel no licor apresentaram resultados próximos, evidenciando que a quantidade que permanece solúvel no licor é a mesma independentemente da fonte de cálcio. Como resultado, a estabilidade produzida é semelhante.

A força motriz para a autoprecipitação é bastante diferente nos dois licores testados, gerando um comportamento de queda de ratio significativamente diferente:

- Lavador: elevada taxa de precipitação nas primeiras horas provocada pela elevada força motriz (potencial de precipitação muito alto) e potencializada pela presença de sólidos. À medida que ocorre precipitação, a concentração de alumina no licor diminui, se aproximando do equilíbrio. Assim, a força motriz é reduzida e, conseqüentemente, a taxa de precipitação também é reduzida.
- Filtração: baixa taxa de precipitação no início, mas, à medida que vai ocorrendo nucleação e precipitação, mais sementes vão sendo formadas, acelerando a taxa de precipitação.

Com base no efeito estabilizante dos compostos testados, o grau de supersaturação do licor no processo Bayer Alumar poderá ser aumentado, o que irá gerar aumento das concentrações de alumina no licor e, conseqüentemente, um aumento de produção.

Com relação à redução das taxas de incrustação nos espessadores e lavadores, esta precisa ser melhor avaliada, pois não houve tempo hábil para

concluir sua avaliação. Entretanto, tomando-se como referência os resultados de laboratório, as expectativas são positivas.

## **7 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Baseado nos resultados de laboratório, foi iniciado o teste em planta para o polímero, utilizando para isso um sistema improvisado. De forma a tornar o sistema robusto e eficiente é necessário:

- projetar e implementar um sistema automatizado que forneça robustez e que permita ajustes de dosagem de forma a otimizar a mesma;
- desenvolver um sistema de controle considerando o fluxo de licor, a dosagem alvo e a concentração da solução de polímero, integrando o sistema de dosagem ao processo de forma a ter um funcionamento autônomo.

Com relação ao uso do cálcio no primeiro lavador, a instalação utilizada já é automatizada. Entretanto, é preciso:

- avaliar melhor o comportamento da concentração de cálcio solúvel no licor;
- completar a coleta de dados para verificar se em planta os benefícios obtidos se equiparam àqueles obtidos nos testes em laboratório;
- realizar testes para otimização da dosagem.

## 8 Referências Bibliográficas

ANDRADE, H. (2002), *SPR Control and Calculations*, Alcoa, relatório de circulação interna.

AZEVEDO, E. e BRANCALHONI, W. (1995), *Monitoring of Filters Press Performance by the Cake and Cloth Resistance Factor*, Light Metals, 103-106.

CHAPPELL, J.; CORNELL, J.; ROACH, G. e VANNIERKER, R. (1999), *Green Liquor Stabilisation*, Alcoa, relatório de circulação interna.

CHAPPELL, J., *Increase Blow Off Ratio and Improve Extraction* (2001), Alcoa, relatório de circulação interna.

CORNELL, J. e RILEY, G. (2004), *Stability and Calcia*, Alcoa, relatório de circulação interna.

CORNELL, J.; OTERO, A. e RILEY, G. (2004), *San Ciprian Sweetening, Stability and Calcia*, Alcoa, relatório de circulação interna.

CORNELL, J. e DE WITT, C. (2006), *Preparation of Filter Aid – Basic Principles*, Alcoa, relatório de circulação interna.

ENRIGHT, E., CURTIN, T., HAINES, J. e STANTON, K (2005), *Polymers as Anti-scaling Materials in the Bayer Process*, Light Metals, 177-182.

GALAN, M. L. S. (2005), *Lime Addition To The First Washer*, Alcoa, relatório de circulação interna.

GONTIJO, G. (2004), *Test with N85704 Nucleation Inhibitor in the Clarification Filters*, Alcoa, relatório de circulação interna.

GONTIJO, G. (2005), *Filtration Strategy*, Alcoa, relatório de circulação interna.

GONTIJO, G. (2003), *Estudo da Estabilidade do Licor Associada ao Teor de Cálcio*, Alcoa, relatório de circulação interna.

GONTIJO, G. e CRUZ, J. (2006), *Testes para Estabilidade do Licor*, Alcoa, relatório de circulação interna.

HASSIBI, M. (1999), *An Overview Of Lime Slaking and Factors That Affect The Process*, apresentado no 3<sup>rd</sup>. International Sorbalit Symposium, November 3-5, New Orleans, USA.

KILDEA, J. D. e THOMAS, A. (2000), *Scale Control and Prevention of Hydrate Precipitation in Red Mud Filters*, Nalco Papers, apresentado no TMS Annual Meeting, Tennessee, March.

KWOK, W. (1998), *Calcium in SGA Part A – Thermodynamic Solubility*, Alcoa, relatório de circulação interna.

MALITO, J.T. (1996), *Improving the Operation of Red Mud Pressure Filters*, Nalco Papers, apresentado no TMS Congress, California, February.

P.J.THE e SIVAKUMAR, T.J. (1985), *The effect of Impurities on Calcium in Bayer Liquor*, Light Metals, 209-222.

ROACH, G. (2003), *Stability in Thickeners and Filters*, Alcoa, relatório de circulação interna.

ROACH, G. (2004), *SPR and Filters*, Alcoa, relatório de circulação interna.

ROSENBERG, S., WILSON, D. e HEATH, C. (2003), *Some Aspects of Calcium Chemistry in the Bayer Process*, Light Metals, 1-7.

STANTON, K. et al (2004), *Solubility of calcium in Bayer Process*, Light Metals, 35-43.

TERPOLILLI, J. e CHAPPELL, J. (2001), *Relationship Between Calcia and SPR with Respect to Green Liquor Stability*, Alcoa, relatório de circulação interna.

VERGHESE, K.I. (1987), *The Impact of Impurities on the Bayer Process*, Light Metals, 42-46.

## A. Anexos

### Teste: Queda de ratio dos licores de processo

Figura:10

#### Licor inicial

1º Lavador	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	137,1
TC (g/l)	195,1
Ratio	0,703

Filtração	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	216,9
TC (g/l)	283,6
Ratio	0,765
Sólidos (g/l)	300

#### Testes

##### 1º Lavador

Tempo (h)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	TC (g/l)	Ratio	Ratio médio	Delta ratio
1	109,7	195,4	0,561	0,559	0,144
	109,6	196,9	0,557		
2	104,4	196,3	0,532	0,532	0,171
	105,8	199,0	0,532		
3	102,1	199,0	0,513	0,515	0,188
	102,0	197,6	0,516		
4	101,3	199,6	0,508	0,508	0,195
	101,7	200,2	0,508		
5	99,1	198,0	0,501	0,501	0,202
	97,7	194,8	0,502		

##### Filtração

Tempo (h)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	TC (g/l)	Ratio	Delta ratio
1	215,1	282,3	0,762	0,003
2	212,9	282,4	0,754	0,011
3	209,3	281,1	0,745	0,020
4	205,0	281,9	0,727	0,037
5	200,8	282,3	0,711	0,054

## Teste: Queda de ratio do licor da filtração

Figura: 11

### Licor inicial

Licor 35D (Antes da Filtração)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	222,0
TC (g/L)	290,6
TA(g/L)	313,0
Ratio	0,764
TC/TA	0,928

Licor 35D (Depois da Filtração)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	224,8
TC (g/L)	293,4
TA(g/L)	315,8
Ratio	0,766
TC/TA	0,929

### Testes

#### Licor filtrado

Tempo (hora)	Dosagem inibidor																			
	Branco					5 ppm					10 ppm					20 ppm				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
1	223,4	291,9	315,0	0,765	0,001	224,3	291,9	317,7	0,768	-0,002	223,8	290,9	316,3	0,769	-0,003	222,4	289,2	314,5	0,769	-0,003
2	223,6	292,3	314,7	0,765	0,001	225,1	294,2	317,1	0,765	0,001	225,0	294,1	317,2	0,765	0,001	*	*	*	*	
3	225,1	292,7	318,2	0,769	-0,003	225,2	292,8	318,9	0,769	-0,003	223,9	291,0	316,4	0,769	-0,003	225,4	292,9	318,7	0,770	-0,004
4	225,9	295,3	317,9	0,765	0,001	*	*	*	*		221,1	290,4	312,4	0,762	0,004	224,2	293,7	315,8	0,763	0,002
5	225,8	293,5	318,9	0,770	-0,004	*	*	*	*		225,6	293,4	317,5	0,769	-0,003	224,9	292,6	317,0	0,769	-0,003

Licor com sólidos

Tempo (hora)	Dosagem com Sólidos 100 g/kl														
	5 ppm					10 ppm					20 ppm				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
1	226,1	294,8	319,1	0,767	-0,001	222,3	289,1	315,2	0,769	-0,003	225,1	293,1	318,9	0,768	-0,002
2	226,9	296,4	319,1	0,765	0,001	220,6	287,9	309,5	0,766	0,000	223,7	292,3	314,9	0,765	0,001
3	230,3	299,6	326,4	0,769	-0,003	224,3	291,7	316,8	0,769	-0,003	223,9	291,6	317,2	0,768	-0,002
4	234,8	306,0	329,3	0,768	-0,002	220,1	288,4	309,9	0,763	-0,003	228,4	297,9	320,8	0,767	-0,001
5	228,2	297,4	323,2	0,767	-0,001	224,4	291,9	315,8	0,769	-0,003	224,4	292,3	315,6	0,768	-0,002

\* Amostras descartadas



**Teste: Queda de ratio após a adição de ácido sulfurico para variar o ratio inicial**

Figura: 12

<b>Licor 35D (In Natura)</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>216,9</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>283,6</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>302,4</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,765</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,929</b>
<b>Sólidos (g/KL)</b>	<b>300</b>

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Concentrado</b>																			
	<b>0,0ml</b>					<b>0,05ml</b>					<b>0,1ml</b>					<b>0,15ml</b>				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
<b>0</b>	216,3	283,2	306,2	0,764		217,2	284,0	305,9	0,765		216,9	282,9	304,4	0,767		217,4	283,1	304,6	0,768	
<b>1</b>	215,1	282,3	300,4	0,762	0,002	215,4	281,8	301,2	0,764	0,001	215,8	282,1	300,2	0,765	0,001	216,1	282,6	299,5	0,765	0,003
<b>2</b>	212,9	282,4	299,3	0,754	0,010	211,4	280,5	301,9	0,754	0,011	210,8	278,4	299,4	0,757	0,009	214,1	281,8	300,5	0,760	0,008
<b>3</b>	209,3	281,1	302,6	0,745	0,019	208,1	281,3	300,5	0,740	0,025	208,8	281,8	303,3	0,741	0,026	208,9	281,9	301,4	0,741	0,027
<b>4</b>	205,0	281,9	303,2	0,727	0,036	203,9	281,9	303,6	0,723	0,042	203,2	281,2	302,3	0,723	0,044	203,6	282,7	301,3	0,720	0,048
<b>5</b>	200,8	282,3	299,5	0,711	0,052	200,0	283,4	304,1	0,706	0,059	198,4	281,9	303,0	0,704	0,063	197,0	281,0	302,0	0,701	0,067

Tempo (hora)	Dosagem de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Concentrado				
	0,2ml				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
0	217,8	281,9	301,2	0,772	
1	217,2	282,2	297,5	0,770	0,003
2	213,5	283,4	300,0	0,753	0,019
3	206,3	282,7	299,2	0,730	0,043
4	198,1	280,9	302,4	0,705	0,067
5	194,1	282,6	303,3	0,687	0,085

**Teste: Queda de ratio para diferentes concentrações de sólidos**

Figura: 13

<b>Licor 35D (In Natura)</b>	
<b>Al2O3(g/L)</b>	<b>216,8</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>285,0</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>306,4</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,761</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,930</b>
<b>Sólidos (g/KL)</b>	<b>586</b>

<b>Licor 35D (Filtrado)</b>	
<b>Al2O3(g/L)</b>	<b>213,4</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>281,7</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>303,1</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,758</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,929</b>
<b>Sólidos (g/KL)</b>	<b>-</b>

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Licor filtrado</b>										<b>Licor in natura</b>									
	<b>Branco</b>					<b>10ppm Inibidor</b>					<b>Branco</b>					<b>10ppm Inibidor</b>				
	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
<b>1</b>	214,5	283,2	304,2	0,758	0,000	215,9	285,2	306,9	0,757	0,001	214,9	283,3	304,5	0,759	0,002	214,2	282,7	304,1	0,758	0,003
<b>2</b>	212,6	281,6	303,2	0,755	0,003	215,4	285,7	303,0	0,754	0,004	210,8	282,3	303,7	0,747	0,014	210,2	283,8	305,5	0,741	0,020
<b>3</b>	214,7	284,3	306,0	0,755	0,003	214,9	285,8	305,4	0,752	0,006	207,5	285,3	306,9	0,727	0,034	206,0	285,8	307,9	0,721	0,040
<b>4</b>	210,8	283,0	304,6	0,745	0,013	213,1	285,4	307,4	0,746	0,012	202,7	285,3	306,2	0,710	0,051	200,6	285,6	306,7	0,702	0,059
<b>5</b>	210,8	288,0	310,6	0,732	0,026	209,3	285,1	306,4	0,734	0,024	198,7	286,3	307,6	0,694	0,067	197,4	287,4	308,2	0,687	0,074

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração com e sem sólidos, dosando inibidor**

Figura: 14

**Licor inicial**

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	216,2
TC (g/L)	283,1
TA(g/L)	304,1
Ratio	0,764
TC/TA	0,931
G/L	154

**Licor filtrado**

Tempo (hora)	Dosagem de inibidor																			
	Branco					5 ppm					10 ppm					20 ppm				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	
1	214,6	283,2	304,2	0,758	0,006	221,5	283,4	304,7	0,782	- 0,018	229,5	283,2	304,1	0,81 1	- 0,047	216,2	283,5	304,5	0,76 3	0,001
2	213,6	282,8	303,4	0,756	0,008	216,7	284,6	305,2	0,762	0,002	215,7	282,9	304,1	0,76 3	0,001	216,8	284,3	305,0	0,76 3	0,001
3	212,4	283,4	304,3	0,750	0,014	216,0	284,7	306,3	0,759	0,005	215,9	283,5	304,6	0,76 2	0,002	216,7	284,2	304,7	0,76 3	0,001
4	210,6	284,0	304,7	0,742	0,022	215,4	284,0	305,0	0,759	0,005	215,5	283,3	304,3	0,76 1	0,003	216,7	283,4	303,9	0,76 5	- 0,001
5	208,3	284,7	305,8	0,732	0,032	214,9	284,4	305,2	0,756	0,008	215,7	284,3	305,1	0,75 9	0,005	216,5	284,3	305,3	0,76 2	0,002

### Licor com sólidos

Tempo (hora)	Dosagem de inibidor																			
	Branco - (1)					5 ppm - (1)					10 ppm - (1)					20 ppm - (1)				
	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio		Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio		Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio		Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	
1	217,6	285,8	307,9	0,761	0,002	213,4	279,8	301,6	0,763	0,001	214,8	281,9	303,8	0,762	0,002	216,1	283,0	304,8	0,764	0,000
2	219,0	288,1	310,8	0,760	0,004	212,9	281,4	303,5	0,756	0,007	215,5	284,8	307,6	0,757	0,007	215,9	283,1	308,2	0,763	0,001
3	216,6	289,1	310,8	0,749	0,014	213,1	282,3	303,3	0,755	0,009	218,8	289,8	311,3	0,755	0,009	215,9	283,5	307,0	0,762	0,002
4	214,1	292,1	313,6	0,733	0,031	213,5	282,4	303,1	0,756	0,008	218,1	288,4	309,7	0,756	0,007	215,3	283,5	304,5	0,759	0,004
5	210,9	294,6	315,6	0,716	0,048	213,1	283,0	302,8	0,7531	0,010	218,3	290,1	311,2	0,753	0,011	214,6	283,5	307,5	0,757	0,007

\* Amostras descartadas

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração com e sem sólidos dosando inibidor**

Figura: 15

**Licor inicial**

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	216,2
TC (g/L)	283,1
TA(g/L)	304,1
Ratio	0,764
TC/TA	0,931
G/L	162

**Licor filtrado**

Tempo (hora)	Dosagem de inibidor																			
	Branco					5 ppm					10 ppm					20 ppm				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	
1	242,4	283,6	304,7	0,855	-0,091	216,1	283,3	303,9	0,763	0,001	216,4	283,5	304,8	0,763	0,000	216,7	283,8	304,8	0,764	0,000
2	215,3	284,6	305,0	0,757	0,007	216,5	284,7	305,3	0,761	0,003	216,6	284,4	305,7	0,762	0,002	214,4	283,4	304,3	0,757	0,007
3	212,4	283,0	304,0	0,751	0,013	216,6	284,4	304,9	0,762	0,002	216,0	283,3	304,9	0,763	0,001	217,6	285,0	306,0	0,764	0,000
4	210,0	283,2	304,7	0,742	0,022	215,5	283,3	304,7	0,761	0,003	219,2	560,5	576,9	0,391	0,373	215,6	283,5	304,2	0,761	0,003
5	208,9	284,7	305,5	0,734	0,030	214,2	283,8	305,5	0,755	0,009	217,0	284,9	305,8	0,762	0,002	216,2	284,7	305,8	0,760	0,004

### Licor com sólidos

Tempo (hora)	Dosagem de inibidor																			
	Branco - (1)					5 ppm - (1)					10 ppm - (1)					20 ppm - (1)				
	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al2O3 (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
1	216,3	283,3	304,2	0,763	0,000	216,1	283,6	309,9	0,762	0,002	217,3	284,9	307,1	0,763	0,001	215,6	283,0	304,9	0,762	0,002
2	214,4	283,8	304,4	0,756	0,008	215,2	283,3	303,9	0,760	0,004	216,4	284,3	312,6	0,761	0,002	214,5	285,1	306,6	0,752	0,011
3	210,8	283,1	304,0	0,745	0,019	215,0	283,5	312,2	0,758	0,005	215,9	284,7	308,2	0,758	0,005	216,1	285,8	306,8	0,756	0,008
4	208,4	284,5	305,8	0,733	0,031	214,6	284,0	311,6	0,756	0,008	214,6	284,5	306,2	0,754	0,009	215,4	285,8	306,2	0,754	0,010
5	203,0	284,8	305,7	0,713	0,051	214,0	284,2	312,0	0,7528	0,011	214,1	285,1	309,5	0,751	0,012	216,9	288,0	308,8	0,753	0,010

\* Amostras descartadas

**Teste: Queda de ratio do licor do primeiro lavador dosando inibidor**

Figura: 16

**Licor inicial**

<b>Licor 35D</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>137,4</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>195,4</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>212,9</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,703</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,918</b>

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de inibidor</b>														
	<b>Branco</b>					<b>5 ppm</b>					<b>20 ppm</b>				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
<b>1</b>	109,6	196,1	213,5	0,559	0,144	109,7	195,5	213,0	0,561	0,142	112,5	195,6	213,5	0,575	0,128
<b>2</b>	104,4	196,1	214,0	0,532	0,171	104,9	196,3	213,8	0,534	0,169	106,1	195,4	214,4	0,543	0,160
<b>3</b>	100,8	195,8	213,6	0,515	0,188	101,8	196,9	214,8	0,517	0,186	101,2	195,0	214,1	0,519	0,184



<b>4</b>	99,5	195,9	213,6	0,508	0,195	99,9	196,2	213,6	0,509	0,194	100,7	196,6	213,6	0,512	0,191
<b>5</b>	98,4	196,4	214,2	0,501	0,202	99,2	196,5	214,1	0,505	0,198	99,8	196,0	214,0	0,509	0,194

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração com sólidos dosando hidróxido de cálcio**

Figura: 17

**Licor inicial**

<b>Licor 35D</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>212,4</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>278,4</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>298,9</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,763</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,931</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>7,7639</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>165</b>

**Licor com sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	211,3	277,3	298,2	0,762	0,001	211,4	277,3	297,9	0,762	0,001
<b>2</b>	209,9	278,2	299,1	0,755	0,008	210,7	278,2	299,0	0,757	0,006
<b>3</b>	206,3	280,6	301,6	0,735	0,028	208,6	279,6	301,2	0,746	0,017

4	200,0	280,5	303,1	0,713	0,050	202,9	280,6	302,9	0,723	0,040
5	189,7	279,1	301,5	0,680	0,083	194,8	279,4	302,2	0,697	0,066

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração com sólidos dosando hidróxido de cálcio**

Figura: 18

**Licor inicial**

<b>Licor 35D</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>224,0</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>290,6</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>313,0</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,771</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,929</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>11,732</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>182</b>

**Licor com sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	167,4	220,6	237,6	0,759	0,012	220,8	288,4	311,0	0,766	0,005
<b>2</b>	215,1	291,3	314,3	0,738	0,033	213,8	287,1	309,5	0,745	0,026
<b>3</b>	210,2	289,9	313,0	0,725	0,046	<b>180,4</b>	<b>260,1</b>	<b>346,9</b>	<b>0,694</b>	<b>0,077</b>

<b>4</b>	205,2	293,4	315,4	0,699	0,072	209,2	292,2	314,1	0,716	0,055
<b>5</b>	201,6	295,3	316,8	0,683	0,088	207,0	294,8	316,2	0,702	0,069

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração sem sólidos dosando hidróxido de cálcio**

Figura: 19

**Licor inicial**

<b>Licor 35D</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>210,6</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>278,5</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>297,9</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,756</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,936</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>8,54</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>-</b>

**Licor sem sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	209,2	277,1	296,6	0,755	0,001	211,3	279,8	299,6	0,755	0,001
<b>2</b>	209,1	278,3	297,7	0,751	0,005	210,1	278,3	297,7	0,755	0,001
<b>3</b>	207,1	277,5	297,0	0,746	0,010	209,1	277,7	297,0	0,753	0,003

4	205,5	277,4	297,0	0,741	0,015	208,9	278,4	297,8	0,750	0,006
5	204,1	278,2	297,9	0,734	0,022	206,9	277,5	297,1	0,746	0,010

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração com sólidos dosando cloreto de cálcio**

Figura: 20

**Licor inicial**

<b>Licor 35D</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>214,9</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>283,5</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>303,9</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,758</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,933</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>14,71</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>150</b>

**Licor com sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	216,6	287,0	307,4	0,755	0,003	217,5	287,2	307,5	0,757	0,001
<b>2</b>	216,3	287,6	308,1	0,752	0,006	217,8	288,5	309,0	0,755	0,003
<b>3</b>	214,9	287,7	308,6	0,747	0,011	216,4	287,3	308,0	0,753	0,005

4	209,5	287,3	308,0	0,729	0,029	212,0	287,4	308,0	0,738	0,020
5	202,2	287,3	308,4	0,704	0,054	209,1	287,9	308,5	0,726	0,032

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração sem sólidos dosando cloreto de cálcio**

Figura: 20

**Licor inicial**

<b>Licor 35D</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>216,9</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>285,8</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>306,0</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,759</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,934</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>14,71</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>--</b>

**Licor sem sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	216,7	285,9	306,8	0,758	0,001	216,4	285,6	306,8	0,758	0,001
<b>2</b>	216,3	286,2	307,2	0,756	0,003	215,1	284,4	304,8	0,756	0,003

<b>3</b>	215,9	286,0	306,5	0,755	0,004	215,1	284,9	305,4	0,755	0,004
<b>4</b>	210,8	285,3	306,1	0,739	0,020	215,2	287,1	307,5	0,750	0,009
<b>5</b>	208,0	286,9	307,5	0,725	0,034	211,3	286,4	307,4	0,738	0,021

Teste: Queda de ratio do licor da filtração com sólidos dosando hidróxido de cálcio

Teste: Queda de ratio do licor da filtração com sólidos dosando hidróxido de cálcio

Teste: Queda de ratio do licor da filtração sem sólidos dosando hidróxido de cálcio

Figura: 21

Licor inicial

Licor inicial

Licor inicial

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	212,4
TC (g/L)	278,4
TA(g/L)	298,9
Ratio	0,763
TC/TA	0,931
CaO (mg/l)	7,8
Sólidos g/KL	165

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	224,0
TC (g/L)	290,6
TA(g/L)	313,0
Ratio	0,771
TC/TA	0,929
CaO (mg/l)	11,7
Sólidos g/KL	182

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	210,6
TC (g/L)	278,5
TA(g/L)	297,9
Ratio	0,756
TC/TA	0,936
CaO (mg/l)	8,5
Sólidos g/KL	-

CaO (mg/L)		
Time (h)	Dosagem	
	0	1000
0	7,8	
1	8,8	6,3

CaO (mg/L)		
Time (h)	Dosagem	
	0	1000
0	11,7	
1	12,4	104,0

CaO (mg/L)		
Time (h)	Dosagem	
	0	1000
0	8,5	
1	6,3	17,4

2	3,7	5,9
3	3,9	5,4
4	1,0	3,9
5	1,3	4,7

\* Amostras descartadas

2	74,7	194,2
3	7,7	11,2
4	11,5	10,1
5	4,7	6,5

2	6,1	7,0
3	4,7	7,1
4	4,9	8,3
5	6,6	6,6

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração com sólidos dosando cloreto de cálcio**

**Teste: Queda de ratio do licor da filtração sem sólidos dosando cloreto de cálcio**

Figura: 22

**Licor inicial**

**Licor inicial**

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	214,9
TC (g/L)	283,5
TA(g/L)	303,9
Ratio	0,758
TC/TA	0,933
CaO (mg/l)	14,7
Sólidos g/KL	150

Licor 35D	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	216,9
TC (g/L)	285,8
TA(g/L)	306,0
Ratio	0,759
TC/TA	0,934
CaO (mg/l)	14,7
Sólidos g/KL	--

CaO (mg/L)		
Time (h)	Dosagem	
	0	1000
0	14,7	
1	9,5	17,2
2	11,3	14,4

CaO (mg/L)		
Time (h)	Dosagem	
	0	1000
0	14,7	
1	9,4	17,0
2	11,0	14,4

3	6,4	5,5
4	5,4	6,5
5	5,0	7,4

3	6,6	8,2
4	5,5	6,2
5	4,8	7,0

Teste: Queda de ratio do licor do primeiro lavador filtrado dosando hidróxido de cálcio

Figura: 23

**Licor inicial**

Licor Lav 110F	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	149,4
TC (g/L)	209,5
TA(g/L)	222,6
Ratio	0,713
TC/TA	0,941
CaO (mg/l)	4,99
Sólidos g/KL	---

**Licor com sólidos**

Tempo (hora)	Dosagem de cálcio									
	Branco					1g/l				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	TC (g/L)	TA (g/l)	Ratio	Delta ratio
1	145,0	206,0	219,0	0,704	0,009	146,9	207,6	220,4	0,707	0,006
2	141,4	209,1	222,3	0,676	0,037	147,0	208,5	221,5	0,705	0,008
3	136,5	210,9	224,1	0,647	0,066	145,4	208,5	221,4	0,697	0,016



<b>4</b>	131,6	210,9	224,2	0,624	0,089	143,9	210,7	223,5	0,683	0,030
<b>5</b>	127,3	210,5	223,7	0,605	0,108	138,4	209,2	222,0	0,661	0,052

**Teste: Queda de ratio do licor do primeiro filtrado dosando cloreto de cálcio**

Figura: 24

**Licor inicial**

<b>Licor Lav 11OF</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>132,7</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>190,4</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>204,3</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,697</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,932</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>0,19</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>---</b>

**Licor com sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	129,0	186,1	199,9	0,693	0,004	126,0	182,1	195,4	0,692	0,005
<b>2</b>	126,5	189,4	203,2	0,668	0,029	125,9	184,6	198,2	0,682	0,015
<b>3</b>	120,5	188,8	202,8	0,638	0,059	125,2	184,4	197,8	0,679	0,018

<b>4</b>	115,1	188,2	201,9	0,611	0,086	124,1	182,8	196,1	0,679	0,018
<b>5</b>	111,5	188,9	202,5	0,590	0,107	121,6	183,8	197,4	0,662	0,035

**Teste: Queda de ratio do licor do primeiro lavador com elevada concentração de sólidos dosando hidróxido de cálcio**

Figura: 26

**Licor inicial**

<b>Licor Lav 11</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>136,1</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>194,9</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>206,8</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,698</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,943</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>7,32</b>
<b>Sólidos g/l</b>	<b>50</b>

**Licor com sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	131,1	191,7	204,5	0,684	0,014	132,2	191,9	204,7	0,689	0,009
<b>2</b>	122,4	193,8	206,4	0,632	0,066	125,7	194,0	206,8	0,648	0,050
<b>3</b>	113,4	194,7	207,5	0,582	0,116	115,8	195,0	207,8	0,594	0,104

<b>4</b>	109,6	196,8	209,6	0,557	0,141	111,5	197,0	209,9	0,566	0,132
<b>5</b>	101,3	193,9	207,6	0,522	0,176	106,1	192,8	206,2	0,550	0,148

**Teste: Queda de ratio do licor do primeiro lavador com elevada concentração de sólidos dosando cloreto de cálcio**

Figura: 27

**Licor inicial**

<b>Licor Lav 11OF</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>136,1</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>194,9</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>206,8</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,698</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,943</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>7,32</b>
<b>Sólidos g/l</b>	<b>50</b>

**Licor com sólidos**

<b>Tempo (hora)</b>	<b>Dosagem de cálcio</b>									
	<b>Branco</b>					<b>1g/l</b>				
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g/L)</b>	<b>TC (g/L)</b>	<b>TA (g/l)</b>	<b>Ratio</b>	<b>Delta ratio</b>
<b>1</b>	131,1	191,7	204,5	0,684	0,014	132,1	191,7	201,3	0,689	0,009
<b>2</b>	122,4	193,8	206,4	0,632	0,066	125,8	189,8	202,4	0,663	0,035
<b>3</b>	113,4	194,7	207,5	0,582	0,116	114,4	192,4	205,1	0,595	0,103

<b>4</b>	109,6	196,8	209,6	0,557	0,141	108,1	193,0	205,7	0,560	0,138
<b>5</b>	101,3	193,9	207,6	0,522	0,176	103,6	190,9	204,3	0,543	0,155

**Teste: Queda de ratio do licor do lavador com sólidos dosando hidróxido de cálcio**

Figura: 28

**Licor inicial**

<b>Licor Lavador</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>136,1</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>194,9</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>206,8</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,698</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,943</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>7,3</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>190</b>

<b>CaO (mg/L)</b>		
<b>Time (h)</b>	<b>Dosagem</b>	
	<b>0</b>	<b>1000</b>
<b>0</b>	<b>7,3</b>	

**Teste: Queda de ratio do licor do lavador com sólidos dosando cloreto de cálcio**

Figura: 29

**Licor inicial**

<b>Licor Lavador</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(g/L)</b>	<b>136,1</b>
<b>TC (g/L)</b>	<b>194,9</b>
<b>TA(g/L)</b>	<b>206,8</b>
<b>Ratio</b>	<b>0,698</b>
<b>TC/TA</b>	<b>0,943</b>
<b>CaO (mg/l)</b>	<b>7,3</b>
<b>Sólidos g/KL</b>	<b>190</b>

<b>CaO (mg/L)</b>		
<b>Time (h)</b>	<b>Dosagem</b>	
	<b>0</b>	<b>1000</b>
<b>0</b>	<b>7,3</b>	

1	7,8	5,5
2	5,9	8,1
3	10,4	9,1
4	10,7	10,3
5	4,2	6,2

\* Amostras descartadas

1	7,8	9,8
2	5,9	11,0
3	10,4	12,2
4	10,7	7,0
5	4,2	7,8