



**Universidade Federal de Campina Grande**

**Centro de Ciências e Tecnologia**

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

***ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO FERRO NO  
LICOR DO PROCESSO BAYER  
- UM ESTUDO DE CASO -***

**Aline Michelle de Oliveira Veloso**

Campina Grande – Paraíba  
Março – 2007

***ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO FERRO NO  
LICOR DO PROCESSO BAYER – UM ESTUDO DE CASO***

**Aline Michelle de Oliveira Veloso**

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

ORIENTADOR: PROF. DR. ROMILDO BRITO

Campina Grande – Paraíba  
Março - 2007

V437e

2007 Veloso, Aline Michelle de Oliveira.

Estudo do comportamento do ferro no licor do processo bayer – um estudo de caso / Aline Michelle de Oliveira Veloso. – Campina Grande, 2007.

97f. : il.

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

Referências.

Orientadores: Prof. Romildo Pereira Brito e Luís Gonzaga Sales Vasconcelos.

1. Ferro. 2. Balanço de Massa. 3. Alumínio. 4. Alumina. 5. Processo Bayer. 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  
DA ALUNA ALINE MICHELLE DE OLIVEIRA VELOSO**

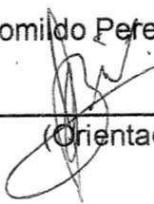
**Título: Estudo do Comportamento do Ferro no Licor do Processo  
Bayer-Um Estudo de caso**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

**CONCEITO**

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito (Doutor)

APROVADA

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

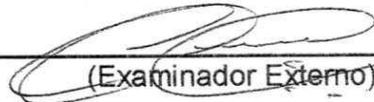
Prof. Dr. Luis Gonzaga S. Vasconcelos (Doutor)

APROVADA

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

Prof. Dr. Mário Henrique A. dos Santos (Doutor)

Aprovada

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Externo)

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves (Doutor)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Interno)

Campina Grande, 30 de março de 2007

UFCG/CCT/CPGEQ - Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB - CEP - 58.109-970  
Fone: 83-310 1053 - Fax: 83-310 1053

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todas as oportunidades e conquistas.

A minha família e ao Luiz, pela presença constante na minha vida, mesmo algumas vezes distantes, grande incentivo e apoio incondicionais.

Aos meus amigos, pela grande torcida e apoio moral!

Ao prof. Romildo Brito pela participação e orientação nesse trabalho.

A Alumar pelo investimento e apoio financeiro.

A Júlio Diniz, por acreditar no meu sucesso profissional e assim, ter me proporcionado a chance de desenvolver uma dissertação de mestrado dentro de um ambiente corporativo.

A Antônio Melo e Giuliano Siqueira por todos os recursos oferecidos, pelo apoio e compreensão, e pela oportunidade de continuar o mestrado mesmo após algumas mudanças organizacionais.

A Wlademir Penna Jr., meu grande amigo e ídolo, por toda a orientação prestada, pelas as horas de discussão técnica, diversos ensinamentos, artigos, etc. A Magno Vieira, por ser o primeiro a, efetivamente, por a mão na massa. Dois grandes e fundamentais parceiros na realização desse trabalho. Meu agradecimento mais especial.

A Glayson Gontijo e, novamente, a Luiz Rocha, pela consultoria na área da Extração e planejamento da parte experimental.

A Cássio Ferreira e o pessoal do laboratório: os químicos - Eduardo Frota, Marcos Costa e Geraldo Fernandes e os técnicos da Sala de Bauxita - Willame e Leda: por não pouparem esforços para gerar os recursos necessários para a execução da parte experimental desse trabalho e pelas discussões sempre muito produtivas.

Agradeço principalmente a Jorge Araújo e Aulus Botão pela dedicação dia e noite, esmero, iniciativa e empenho aplicados. Esses profissionais brilhantes são os grandes responsáveis pela execução, com sucesso, da parte experimental desse trabalho. Muito obrigada mesmo!

E, a todos aqueles nominalmente não mencionados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho.

# SUMÁRIO

1. Introdução .....	1
2. Breve Descrição do Processo Bayer .....	3
3. Descrição do problema .....	14
4. Fundamentação teórica: a química do ferro no licor do processo Bayer.....	16
4.1. Efeito do Teor de Ferro na Bauxita .....	18
4.2. Efeito das características mineralógicas da bauxita.....	20
4.3. Efeito da soda livre.....	21
4.4. Efeito da temperatura da Digestão.....	22
4.5. Efeitos das condições de processo da Clarificação. ....	22
4.6. Efeito do tempo de contato (Tempo de residência nos espessadores)..	24
4.7. Efeito do Rendimento da Precipitação (yield).....	25
4.8. Possíveis soluções para controle do ferro solúvel.....	25
5. Metodologia.....	30
5.1 Descrição Geral.....	30
5.2 Parte Experimental.....	35
5.2.1. Amostras utilizadas .....	36
A - Identificação das amostras .....	36
B - Preparação das amostras.....	36
5.2.2. Caracterização das Amostras .....	37
5.2.2.1. Quanto a distribuição granulométrica.....	37
5.2.2.2. Quanto à composição química TOTAL.....	37
5.2.2.3. Quanto a composição mineralógica .....	37
5.2.3. Planejamento dos Experimentos.....	38
6. Resultados .....	44
6.1. Balanço de Ferro na Recuperação.....	44
6.1.1. Validação do Balanço de Ferro na Recuperação .....	48
6.1.2. Análise de sensibilidade das variáveis .....	54
6.1.3. Validação dos resultados de ferro solúvel no licor .....	60
6.2. Balanço de Ferro na Extração.....	64
6.2.1. Desenvolvimento do Balanço de Ferro na Extração .....	70

6.2.2. <i>Determinação da Curva de Extração do Ferro via Experimentos em Laboratório.</i> .....	78
6.2.3. <i>Validação do Balanço de Ferro na Extração.</i> .....	94
6.3. Balanço de Ferro na Refinaria.....	97
6.3.1. <i>Ajuste da curva de solubilização do ferro.</i> .....	102
7. Conclusões.....	108
8. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	110
9. Referências Bibliográficas .....	111
A. Anexos .....	116

# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: AMOSTRA DE BAUXITA. ....	3
FIGURA 2 : DESCARREGAMENTO DA BAUXITA: ESTOCAGEM EM PILHAS. ....	4
FIGURA 3: ESQUEMÁTICOS DOS VASOS “BLOW OFF” E VASOS DE FLASH, RESPECTIVAMENTE, .....	6
FIGURA 4: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA DIGESTÃO. ....	7
FIGURA 5: FLUXOGRAMA SIMPLICADO DA CLARIFICAÇÃO. ....	8
FIGURA 6: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA PRECIPITAÇÃO. ....	9
FIGURA 7 : ALUMINA COMO PRODUTO FINAL. ....	10
FIGURA 8: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA ALUMINA. ....	11
FIGURA 9 : FOTO AÉREA DA REFINARIA ALUMAR. ....	12
FIGURA 10: DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALUMINA. ....	12
FIGURA 11: DIAGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALUMINA. ....	13
FIGURA 12: EVOLUÇÃO DO FERRO NA ALUMINA EM COMPARAÇÃO AO FERRO TOTAL NA BAUXITA. ....	14
FIGURA 13: TEOR DE FERRO NO LICOR APÓS A DIGESTÃO – ESTUDO DE CASO SURINAME [5]. ....	19
FIGURA 14: SOLUBILIDADE DO FERRO EM FUNÇÃO DA SODA LIVRE. <sup>1</sup> ....	22
FIGURA 15: DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO PRODUTIVO DA ALUMINA. ....	30
FIGURA 16: DIAGRAMA DE ENTRADAS E SAÍDAS DA RECUPERAÇÃO. ....	31
FIGURA 17: FRONTEIRAS DO BALANÇO DE FERRO NA ÁREA DA RECUPERAÇÃO. ....	31
FIGURA 18: DIGRAMA DE ENTRADAS E SAÍDAS DO PROCESSO DA EXTRAÇÃO. ....	33
FIGURA 19: DIAGRAMA SIMPLICADO DO BALANÇO NA EXTRAÇÃO. ....	34
FIGURA 20: MONTAGEM UTILIZADA PARA EFETUAR A DIGESTÃO. ....	40
FIGURA 21: MONTAGEM USADA NA SIMULAÇÃO DA CLARIFICAÇÃO – DECANTAÇÃO NOS ESPESSADORES. ....	42
FIGURA 22: MONTAGEM USADA NA SIMULAÇÃO DA ETAPA DE FILTRAÇÃO – SISTEMA DE SERINGA FILTRANTE. ....	42
FIGURA 23: PAPEL DE FILTRO QUALITATIVO PARA FILTRAÇÃO DE ALTA VELOCIDADE USADO NA SIMULAÇÃO DA FILTRAÇÃO. ....	43
FIGURA 24: FRONTEIRAS DO BALANÇO DE FERRO NA RECUPERAÇÃO. ....	45

FIGURA 25: VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS MENSAIS. ....	50
FIGURA 26: VALIDAÇÃO DO MODELO COM DADOS SEMANAIS. ....	51
FIGURA 27: VALIDAÇÃO DO MODELO DA RECUPERAÇÃO – DESLOCAMENTO DE 14 DIAS..	51
FIGURA 28: VALIDAÇÃO DO MODELO DA RECUPERAÇÃO – DESLOCAMENTO DE 7 DIAS....	52
FIGURA 29: POSSÍVEIS IMPACTOS NA PREVISIBILIDADE DO MODELO DA RECUPERAÇÃO..	54
FIGURA 30: VERIFICAÇÃO DA SENSIBILIDADE DOS TERMOS DO MODELO. ....	54
FIGURA 31: TEOR DE SÓLIDOS NO LICOR VERDE VS. TEOR DE FERRO NA ALUMINA.....	55
FIGURA 39: AVALIAÇÃO DO TEMPO DE DESLOCAMENTO ENTRE OS DADOS. ....	62
FIGURA 40: VALIDAÇÃO DO MODELO DA RECUPERAÇÃO. ....	63
FIGURA 41: FRONTEIRAS DO BALANÇO DE FERRO NA EXTRAÇÃO.....	64
FIGURA 42: ESQUEMÁTICO DE ENTRADAS E SAÍDAS POR ÁREA DA EXTRAÇÃO. ....	65
FIGURA 43: DIGRAMA DE ENTRADAS E SAÍDAS DO PROCESSO DA EXTRAÇÃO.....	66
FIGURA 44: TEOR DE FERRO SOLÚVEL NO LICOR FRACO ARMAZENADO NO TANQUE 30A (LICOR DO 30A). ....	67
FIGURA 48: COMPARAÇÃO CURVA ALUMAR VS. DADOS HISTÓRICOS (FERRO SOLÚVEL LICOR DO “BLOW OFF”). ....	72
FIGURA 49: COMPARAÇÃO CURVA TDG VS. DADOS HISTÓRICOS (FERRO SOLÚVEL LICOR DO “BLOW OFF”). ....	72
FIGURA 50: CONC. DE FERRO NO LICOR DO 45A : COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO E RESULTADOS DE ANÁLISES. (ANO 2005) ....	74
FIGURA 51: COMPARAÇÃO DOS VALORES DE FERRO SOLÚVEL NO 45A (PREVISÃO OBTIDA ATRAVÉS DO MODELO DA EXTRAÇÃO E RESULTADOS DE LABORATÓRIO).....	75
FIGURA 52: COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO SOLÚVEL NO 45A OBTIDA VIA MODELO DA EXTRAÇÃO, DA RECUPERAÇÃO COM OS VALORES REAIS AO LONGO DO TEMPO COM A CURVA ALUMAR. ....	77
FIGURA 53: COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X. ....	80
FIGURA 54: CURVA DE EXTRAÇÃO DO FERRO – ETAPA DA DIGESTÃO. O COMPORTAMENTO DA AMOSTRA 3 FAZ COM QUE A CURVA TENHA UM FORMATO FORA DO ESPERADO. ....	83
FIGURA 55: CURVA DE EXTRAÇÃO DO FERRO – ETAPA DA DIGESTÃO. APÓS EXCLUSÃO DA AMOSTRA 3 ....	83
FIGURA 56: CURVA FINAL DE EXTRAÇÃO DO FERRO – ETAPA DA DIGESTÃO ....	84

FIGURA 57: OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA DIGESTÃO: COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO EXPERIMENTO (REAL) E O MODELO OBTIDO (VIA RESULTADOS LAB. ALUMAR).....	85
FIGURA 58: OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA DIGESTÃO: COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO EXPERIMENTO (REAL) E O MODELO OBTIDO (VIA RESULTADOS MRN). .....	86
FIGURA 59: COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS DE EXTRAÇÃO DE FERRO OBTIDAS. ....	88
FIGURA 60: SEDIMENTAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BAUXITA AO LONGO DO TEMPO, PARA A MESMA DOSAGEM DE FLOCULANTE. ....	89
FIGURA 61: COMPARAÇÃO DA TURBIDEZ ENTRE AS BATELADAS DO EXPERIMENTO. ....	91
FIGURA 62: SIMULAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DO FERRO SOLÚVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NOS ESPESSADORES. ....	94
FIGURA 63: FERRO SOLÚVEL NO 45A – COMPARATIVO ENTRE O MODELO OBTIDO COM A CURVA EXPERIMENTAL E OS VALORES DE LABORATÓRIO.....	96
FIGURA 64: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO BALANÇO DE FERRO NA REFINARIA.....	97
FIGURA 65: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, DESLOCADO DE 7 DIAS.....	99
FIGURA 66: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, DESLOCADO DE 14 DIAS.....	99
FIGURA 67: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, SEM DESLOCAMENTO (USO DA CURVA ALUMAR).....	100
FIGURA 68: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, SEM DESLOCAMENTO (USO DA CURVA EXPERIMENTAL).....	100
FIGURA 69: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, COM DESLOCAMENTO DE 16 DIAS (USO DA CURVA ALUMAR). ....	101
FIGURA 70: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, COM DESLOCAMENTO DE 16 DIAS (USO DA CURVA EXPERIMENTAL).....	102

FIGURA 71:CONSTRUÇÃO DA NOVA CURVA DA DIGESTÃO A PARTIR DA CURVA ALUMAR .....	103
FIGURA 72:COMPORTAMENTO DO FERRO NA ALIMENTAÇÃO DOS CALCINADORES.....	104
FIGURA 73: PERCENTUAL DE FERRO NA ALUMINA: COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES REAIS E OS OBTIDOS VIA MODELO DA REFINARIA, COM DESLOCAMENTO DE 16 DIAS (MODELO EMPÍRICO). ....	106

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: RESUMO DAS CONDIÇÕES DOS ENSAIOS DE DIGESTÃO. ....	39
TABELA 2: CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO TANQUE 45E.....	48
TABELA 3: AVALIAÇÃO DA COERÊNCIA DO MODELO PROPOSTO.....	49
TABELA 4: T-TEST: MÉDIA DE DADOS EMPARELHADOS. ....	61
TABELA 5: PRIMEIRA AVALIAÇÃO DA COERÊNCIA DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO DE FERRO. 71	
TABELA 6: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS.....	79
TABELA 7: COMPOSIÇÃO TÍPICA DA BAUXITA ALUMAR.....	79
TABELA 8: CARACTERÍSTICAS DO LICOR FRACO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS. ....	81
TABELA 9: FERRO SOLÚVEL NO LICOR DO BLOW OFF A PARTIR DO FERRO TOTAL NA BAUXITA .....	81
TABELA 10: VALORES DE TURBIDEZ PARA AMOSTRAS COLETAS COM 60 E 120 MINUTOS. 90	
TABELA 11: RESULTADO DE FERRO SOLÚVEL NAS ALÍQUOTAS.....	92
TABELA 12: MÉDIA DOS VALORES DOS ÚLTIMOS 3 (TRÊS) ANOS. ....	104
TABELA 13: DIFERENÇA ENTRE OS VALORES REAIS E O MODELO.....	105
TABELA 14: CONDIÇÕES DA ANÁLISE DE RX.....	122
TABELA 16: CONFIGURAÇÃO DOS TEMPOS DE CADA ETAPA.....	122

## SÍMBOLOS E CONCEITOS

Licor verde ou licor rico	Licor com elevada concentração de alumina
Licor fraco, usado ou pobre	Licor com baixa concentração de alumina
DSP	Produto de dessilicação
Vasos de Flash	Evaporadores: concentra e resfria o licor que passa por ele.
Blow off	Vaso de flash com maior volume
Área da Extração	Engloba moinhos, digestores, aquecedores e vasos flash, lavadores, espessadores e filtros
Área da Recuperação	Engloba os precipitadores e calcinadores
Free caustic ou soda livre	Concentração de íons hidroxila em solução
T	Temperatura
Al	Concentração de aluminato de sódio (também chamado de alumina em solução)
Total cáustico (TC)	Soma das concentrações de soda livre mais aluminato de sódio
Total alcalino (TA)	Concentração de soda livre, aluminato de sódio e carbonato de sódio
Conc.	Concentração de uma espécie química

Alumina available (Av- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Concentração de gibsita na bauxita, expresso em base alumina.
Ratio	Razão entre duas concentrações.
Hidrato	Produto precipitado nos precipitadores: $\text{Al}(\text{OH})_3$ também chamado de alumina triidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
Filter Aid	Auxiliar de filtração
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio, também chamado de leite de cal.
Sílica reativa	$\text{SiO}_2$ presente na bauxita: reage formando produtos secundários
Inventário de sólidos	Total de partículas sólidas presentes na na precipitação      Precipitação
Água de lavagem	Água do lago de rejeito de bauxita: usado para lavagens da área
Repolpagem	Retorno do hidrato estocado para o processo de calcinação
Água de mangueira	ver água de lavagem
SGA	“Smelter Grade Alumina”: alumina para redução
Wallpaper	Relatório interno com dados de produção da

## Refinaria

Lavadores	Tanque de separação sólido-líquido
Espessadores	Tanque de separação sólido-líquido de maior volume do que os lavadores
Overhaul	Manutenção anual planejada na Refinaria
TQ-25A	Tanque de estocagem de pasta
TQ-30A	Tanque de licor fraco para Digestão
TQ-35G	Tanque de estocagem de água de mangueira
TQ-35D	Tanque de passagem de licor verde dos espessadores para Filtração
TQ-35A	Tanque de licor verde: da Filtração para prédio da Troca Térmica
TQ-45A	Tanque de licor verde: do prédio da Troca térmica para Precipitação
TQ-45E	Tanque de licor fraco: saída da precipitação
TQ-45G	Tanque de água de resfriamento
TQ-45H	Tanque que recebe água do lago de bauxita

## RESUMO

Apesar da elevada demanda de alumina no mercado, existe a exigência crescente de um produto cada vez mais puro, a fim de aumentar a produção de alumínio de alta pureza, que, por sua vez, alimentará a produção de ligas nobres, cuja margem de lucro é bastante elevada. Sabe-se que o teor de ferro na alumina é um dos fatores chave para o sucesso dessa estratégia. Dessa forma, esse trabalho visou compreender a química do ferro no licor do processo Bayer, verificar os efeitos do teor de ferro na bauxita e das condições de processo da Clarificação na concentração de ferro solúvel no licor e, assim, propor um modelo que forneça uma previsão do teor de ferro na alumina, a partir do teor de ferro total na bauxita.

Este trabalho evidenciou que o teor de ferro solúvel no licor é o principal responsável pelo teor de ferro na Alumina, cerca de 95% do total. O restante consiste no ferro componente dos sólidos ainda em suspensão, por não terem sido retidos no filtro ou por fontes eventuais de contaminação, tais como o uso da água do lago como selagem de bombas.

O modelo específico para a etapa da Recuperação, obtido através de um balanço de massa, demonstrou excelente previsibilidade e apontou para um tempo de residência global do ferro no processo da ordem de 4 a 6 dias, dependendo do fluxo de licor pela Precipitação.

Já o modelo da Extração foi obtido através de dois métodos em paralelo: o uso de curvas de extração de ferro já publicadas, associadas a fatores obtidos através de dados históricos e a simulação, em laboratório, das etapas da Extração, visando a obtenção de um modelo experimental. Ambos não demonstraram uma previsibilidade satisfatória. Acredita-se que seja necessário fazer um forte trabalho de redução de variabilidade nas análises de licor do "blow off". Contudo, o modelo global da Refinaria, obtido pela junção dos dois modelos anteriores, apresenta previsibilidade satisfatória, além de apontar para um tempo de residência global do ferro no processo da ordem de 16 dias.

Palavras chaves: Refinaria, alumina, modelo, ferro.

## ABSTRACT

Despite the high demand of alumina in the market, there is an increasing demand of a purer product, in order to increase the aluminum production of high pureness aluminum, that, in turn, will feed the production of the high purity alloys, whose edge of profit is highly elevated. It is known that the iron content into alumina is one of the key-factors of success for this strategy. Given this, this research aimed to comprehend the iron chemistry in Bayer Process, understand the effects of iron concentration in bauxite and the involvement of Clarification process conditions as determinants of soluble iron concentration in Bayer liquor.

This would allow the development of a mathematical model to preview the iron content in alumina from the total in bauxite. This work verified that the soluble iron concentration into Bayer liquor has been the main contributor for the iron content in the alumina, around 95% of total amount. The remaining iron is presented as one of the components of solids in suspension in green liquor, which were not removed during filtration process or comes from eventual contamination sources like contaminated packing water from lake.

The specific model for Recovery Area, obtained from an iron mass balance, had shown an excellent adherence with real concentration, giving good foreseeability and also indicated a global iron holding time of 4-6 days, depending on Precipitation flow.

However, the model for the Extraction Area was achieved by two methods in parallel: the use of curves of iron extraction already published, associated to "bias" or fitting factors that was gotten through historical data correlations and a simulation, in laboratory, of extraction's steps, in order to obtain an experimental model. Both did not demonstrate a very good foreseeability. It is believed that it will be necessary to do a strong work in decrease the "blow off" liquor analysis variability. Nevertheless, the global Refinery model, obtained by the junction of previews models, shows a good foreseeability besides of indicate a global holding time of iron into the process around 16 days.

Key words: Refinery, alumina, model and iron.

# 1. Introdução

Nos últimos 5 anos, com o rápido desenvolvimento de países como a China e a crescente diversidade de aplicações das ligas de alumínio, o preço do alumínio metálico na Bolsa de Valores de Londres (LME) apresenta uma crescente valorização.

Apesar da demanda elevada, existe a exigência de produtos cada vez mais puros, que possibilitam a produção de ligas voltadas para aplicações mais nobres. Essas ligas possuem uma grande valorização no mercado, o que torna a margem de lucro sobre elas bastante elevada <sup>[3]</sup>.

A produção de metal (alumínio metálico, em geral comercializado como lingote) é feita através de um processo eletrolítico conhecido como Redução. Nesse processo são empregados como matérias-primas principais a alumina (fornecida por Refinarias) e uma mistura de coque e piche cozida denominada de anodos de carbono (fornecidas por fábricas de eletrodos).

A produção de materiais de alta pureza exige que a concentração de ferro ( $Fe_2O_3$ ) no metal (alumínio) seja menor que 350 ppm. Como cerca de 35 à 85 % do teor de ferro no alumínio já é proveniente da corrosão dos próprios equipamentos usados no processo eletrolítico (Redução), atingir especificações como essa torna-se bastante desafiador. Assim, um rigoroso controle sobre o teor de ferro nas matérias-primas usadas no processo produtivo é fundamental, já que a corrosão dos equipamentos, apesar de principal contribuinte, é difícil e dispendiosa para ser evitada. Com isso, entender e reduzir as causas de variabilidade na qualidade da alumina é um dos objetivos estratégicos da Alcoa <sup>[31]</sup>.

Muitas Reduções (plantas produtoras de alumínio metálico) com exigência de 850 ppm de ferro no metal ou menos, irão preferir alumina com teor de  $Fe_2O_3$  máximo de 0,015 %. Nesse patamar, a alumina contribuirá com cerca de 200 ppm de ferro no metal, as Reduções produtoras de metal de alta pureza demandarão uma alumina contendo no máximo 0,010 % de ferro. Para atender a esses clientes, as refinarias deverão se adaptar para conter o crescimento de ferro acima do nível desejado e buscar tecnologia para cumprir a especificação desejada.

Sabe-se que o teor de ferro da alumina está diretamente associado ao ferro solúvel

presente no licor de processo <sup>[1,4]</sup>. Este, por sua vez, depende do teor de ferro da bauxita alimentada <sup>[7,9,12,13,14]</sup>, da natureza do mineral de ferro presente <sup>[2,6,8]</sup>, das condições de processo da etapa da clarificação <sup>[7,11]</sup>, da presença de determinadas impurezas no licor <sup>[10]</sup> e outros <sup>[15]</sup>.

O teor de ferro na bauxita está bastante associado às características mineralógicas das frentes de mineração. Por questões ambientais ou econômicas, nem sempre é possível misturar bauxitas de diversas frentes a fim de se ter um teor de ferro alto e constante nos embarques.

Assim, o caminho para controlar o teor de ferro na alumina parece passar por remover parte do ferro solúvel presente no licor. Algumas tecnologias que utilizam a adição de alguns reagentes no licor, tais como: hematita ativada <sup>[5]</sup>, cal hidratada <sup>[10,11]</sup>, agentes oxidantes <sup>[12]</sup>, resíduo de bauxita calcinada, entre outros, vêm sendo desenvolvidas e testadas com o objetivo de reduzir o teor de ferro na alumina.

Enquanto não se tem ferramentas economicamente viáveis para remover o ferro solúvel do licor, torna-se bastante interessante ter previsibilidade do impacto da variação das características da bauxita no produto final. Isso pode ser conquistado com a consolidação de um modelo matemático.

Dessa forma, esse trabalho pretende:

- Compreender a química do ferro no licor do processo Bayer;
- Verificar os efeitos do teor de ferro na bauxita e das condições de processo da Clarificação na concentração de ferro solúvel no licor;
- Propor um balanço de ferro na Refinaria;
- Com base no balanço proposto, obter um modelo que forneça uma previsão do teor de ferro na alumina, a partir do teor de ferro total na bauxita.

## 2. Breve Descrição do Processo Bayer

O alumínio metálico não ocorre naturalmente no meio ambiente o que torna o processamento químico do minério de bauxita, essencial para obtê-lo.

A primeira etapa na produção do alumínio é a extração da alumina do minério de bauxita. Este processo químico é conhecido como refino. E a técnica praticada hoje se denomina Processo Bayer, patenteada em 1887 pelo austríaco Karl Joseph Bayer. São de decisiva importância neste processo não só um alto teor de alumina, mas também uma porção mínima possível de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e outras impurezas.

A primeira etapa do processo de produção de alumina consiste na mineração da bauxita. No caso do Consórcio de Alumínio do Maranhão - Alumar, a bauxita é fornecida pela Mineração Rio do Norte (MRN) e chega aos pátios de estocagem através de navios. As Figuras 1 e 2 ilustram o descarregamento da bauxita na Alumar.



Figura 1: Amostra de Bauxita.



Figura 2 : Descarregamento da bauxita: estocagem em pilhas.

O processo Bayer é responsável pelo tratamento da bauxita, extraindo a alumina presente e convertendo-a em alumina desidratada de alta pureza que vai alimentar o processo eletrolítico de Hall-Heroult (produção de alumínio metálico).

A bauxita é alimentada a um moinho de barras/bolas juntamente com uma fração de licor cáustico de baixa concentração de alumina (licor fraco), de forma a iniciar as reações de digestão do minério e umedecer o material para facilitar a moagem. Após a moagem, o minério moído segue para a área da Digestão, juntamente com uma nova corrente de soda cáustica, onde é completada a reação de extração da alumina.

O principal objetivo da etapa de Digestão é criar as condições necessárias de pressão e temperatura para extrair a alumina contida na pasta de bauxita, pela reação com uma solução cáustica. Corresponde, assim, a uma lixiviação, uma vez que consiste na dissolução preferencial de um ou mais constituintes de uma mistura sólida por contato com um solvente líquido.

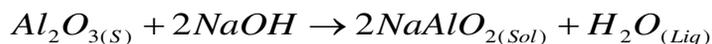
Já na Área da Digestão, porém antes da entrada nos digestores, a pasta passa pelos tanques 25A, onde é mantida a uma temperatura de 95°C e sob agitação. Essa etapa é fundamental para que se tenha o tempo necessário para que as reações de dessilicação aconteçam. De lá, a pasta é bombeada para o topo do aquecedor de contato (TE). Pela parte central, na lateral do TE, é conduzido vapor vindo dos vasos de flash, aquecendo a pasta até 125°C. O licor usado e a pasta são, então, bombeados para o

misturador, que recebe ainda 8 t/h de vapor vivo superaquecido, de modo que a mistura atinja 155 °C. Somente após essa etapa, a mistura é conduzida para os digestores.

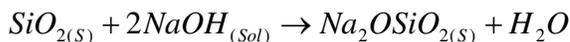
Os digestores são tanques cilíndricos verticais. A planta da Alumar possui duas bancadas de 5 digestores, sendo que enquanto uma fica em operação a outra fica em manutenção ou disponível para o caso de emergências. O tempo de residência na bancada é de cerca de 30 minutos, tempo suficiente para que se tenha solubilizado toda a alumina disponível (reação mais rápida), e para que se findem as reações de dessilicação (reação mais lenta).

Nos digestores, as reações ocorrem a alta temperatura e pressão objetivando acelerar a cinética da reação de digestão. Essa temperatura é alcançada pela adição de vapor vivo fornecido pelas caldeiras. Na digestão ocorrem 3 reações de grande importância:

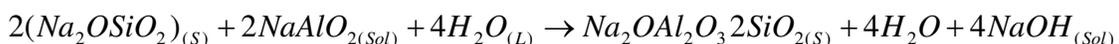
Ataque da alumina pela soda formando o aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) que é solúvel;



Reação entre a sílica e a soda formando o silicato de sódio que é solúvel;



Reação entre o silicato de sódio e o aluminato de sódio, gerando o silicato de sódio e alumínio (DSP), que é insolúvel e se trata da principal fonte de perda de alumínio no processo Bayer.



Os outros minerais que fazem parte da bauxita são inertes ao ataque cáustico permanecendo na forma sólida. Junto com o DSP, eles formam uma mistura chamada “lama vermelha” que é considerada como o resíduo do processo Bayer e, posteriormente, é descartado.

No topo do último digestor é adicionado cerca de 7 m<sup>3</sup>/h de solução de cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para diminuir a carga de material orgânico (expresso em  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) na pasta, o qual contamina o licor e prejudica a Filtração e a Precipitação.

Do último digestor, a pasta segue para os tanques de flasheamento ou vasos de flash, onde sucessivamente, vai perdendo pressão e temperatura, seguindo para os vasos denominados “blow off’s”. Os “blow off’s” são também vasos de flash, porém, com um tamanho maior. Lá, a pasta perde pressão, e como conseqüência, há uma queda de temperatura. Desenhos esquemáticos desses vasos podem ser visualizados na Figura 3.

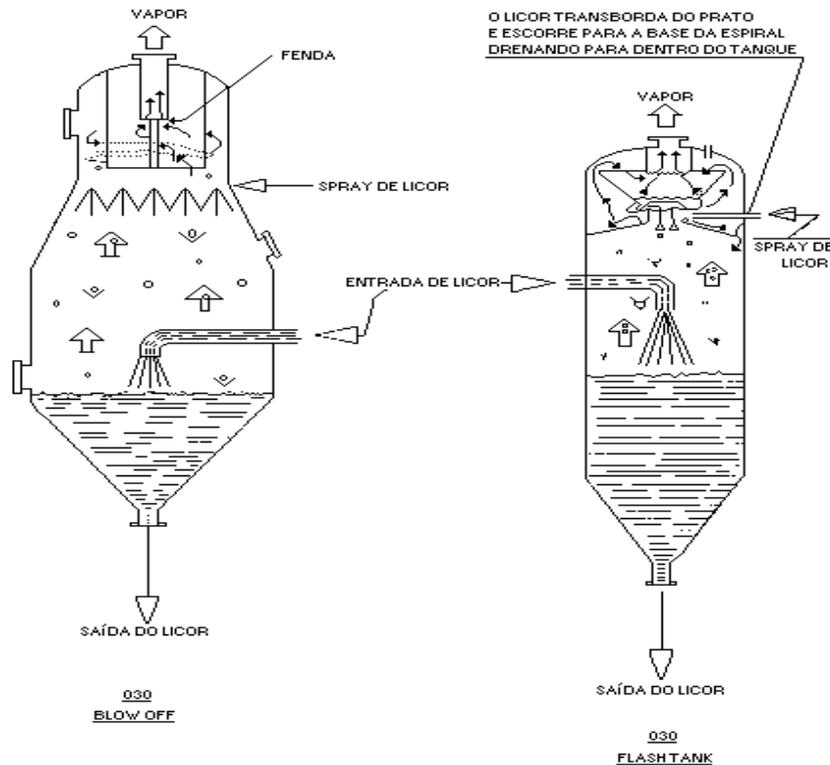


Figura 3: Esquemáticos dos vasos “Blow off” e vasos de flash, respectivamente,

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 4).

Ao final da etapa de digestão, espera-se que a alumina presente na bauxita esteja completamente solubilizada. Entretanto, apenas 50% da bauxita são compostos de

alumina. O restante é composto por umidade, sílica e óxido de outros metais. Dos vasos de “blow off”, a pasta segue para os espessadores, na área da Clarificação.

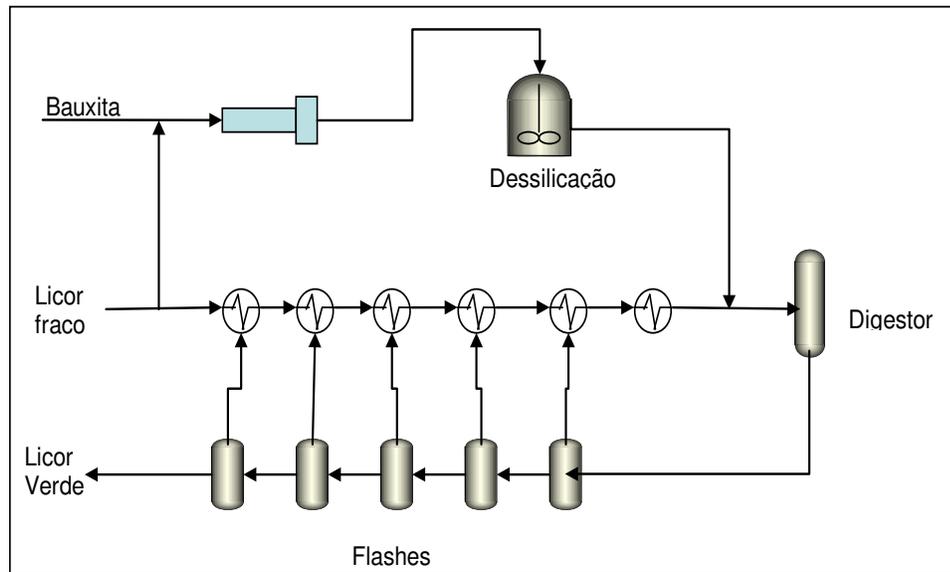


Figura 4: Fluxograma simplificado da Digestão.

A etapa posterior à Digestão, consiste na separação da solução de aluminato de sódio do resíduo (lama vermelha). Essa separação, chamada de Clarificação, é feita numa bateria de 2 espessadores, onde a parte líquida (sobrenadante) alimenta a etapa de filtração e a parte sólida (corrente de fundo) segue para o circuito de lavadores. Nesse circuito, através da injeção de água em contra-corrente, grande parte da soda solúvel presente no resíduo é recuperada e retorna para o processo.

O processo de Clarificação consiste das etapas de Decantação; Lavagem de Lama e Filtração.

A decantação ocorre nos dois espessadores, que trabalham em paralelo. Essa etapa tem como objetivos: separar o máximo de finos do licor verde, para minimizar a carga para os filtros e concentrar os finos em somente uma porção de alimentação total de licor para minimizar a carga líquida dos lavadores.

Na corrente de transbordo desses tanques (sobrenadante) é onde se encontra a alumina solubilizada na forma de aluminato de sódio. O transbordo ocorre continuamente, sendo recolhido em tanques e, depois bombeado para o prédio de filtração.

A lama extraída pelo fundo dos espessadores é enviada para os tanques de lama (tanques 35L) e daí para o primeiro lavador, percorrendo a partir daí uma série de seis lavadores. Essa etapa, conhecida como lavagem de lama, objetiva principalmente, recuperar o máximo possível de aluminato de sódio e soda cáustica da lama, antes de enviá-la para o lago de resíduos;

A água proveniente do lago de resíduos e a lama fluem através dos tanques em sentido contrário, aumentando a eficiência de lavagem. A água do lago entra no último lavador ao passo que a lama entra no primeiro, percorrendo o circuito em contracorrente. A lama que sai na corrente de fundo do último lavador é mandada para o tanque de resíduo (tanque 35R) e de lá para o lago de resíduos, onde o resíduo vai decantar e gerar o sobrenadante que é bombeado de volta para os lavadores como água de lavagem.

O transbordo 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 verde 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.

Um fluxograma simplificado da etapa de Clarificação pode ser observado na Figura 5.

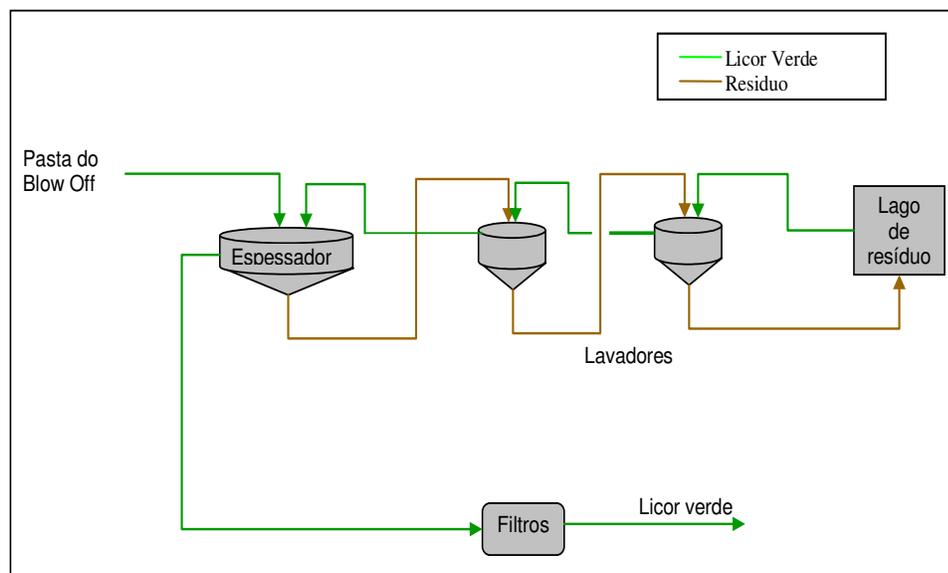


Figura 5: Fluxograma simplificado da Clarificação.

Depois de passar por uma etapa de troca térmica, a solução de aluminato de sódio segue, então, para os precipitadores onde ocorrerá a precipitação de alumina trihidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), também conhecida por hidrato.

Nos precipitadores os cristais se precipitam, se aglomeram e crescem em função da queda de temperatura, adição de semente, tempo de residência e supersaturação. O caminho do fluxo nos precipitadores é feito em zig-zague visando aumentar o tempo de residência e, com isso, a produtividade do licor.

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. Um fluxograma simplificado do processo pode ser observado na Figura 6.

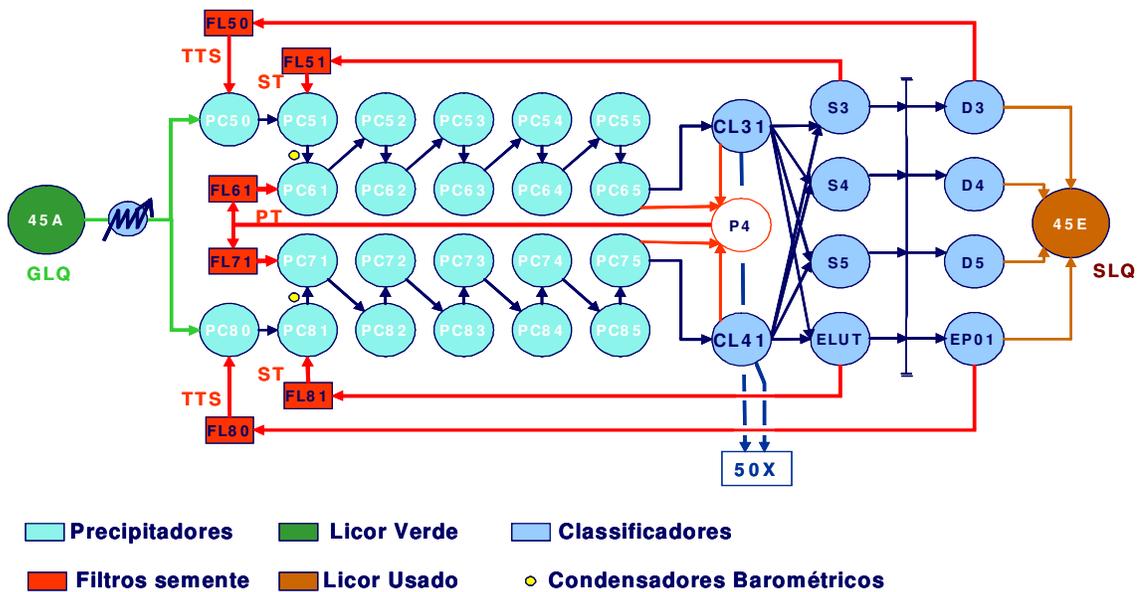


Figura 6: Fluxograma simplificado da Precipitação.

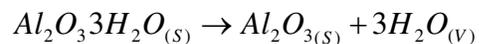
Para provocar a precipitação, a temperatura deve ser consideravelmente reduzida e, simultaneamente, semente de hidrato devem ser inseridas, de forma a iniciar o processo de aglomeração dos cristais, e posterior crescimento. Essas sementes provêm da região de classificação situada na própria Precipitação. A equação abaixo representa o fenômeno.



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.

A polpa de hidrato que deixa a Precipitação alimenta os filtros tipo panela, já na área da Calcinação, de forma a remover a solução cáustica ainda remanescente e lavar os cristais de hidrato. Essa torta é alimentada em um forno vertical do tipo “flash” que opera com temperaturas da ordem de 1000°C. Dessa forma, uma alumina de alta pureza, isenta de umidade ou moléculas de água de cristalização é produzida. A equação 2.5 representa o fenômeno de Calcinação.



A alumina é a matéria-prima para o processo de redução Hall-Heroult. Ela é armazenada em um silo até ser alimentada a etapa de Redução. A Figura 7 apresenta uma ilustração da alumina obtida no processo Bayer.



Figura 7 : Alumina como produto final.

Cabe ressaltar que a etapa da Calcinação, é parte essencial no processo produtivo da alumina, contudo não faz parte do processo Bayer. O processo de produção da alumina pode ser visualizado de forma global através das Figuras 8, 9, 10 e 11.

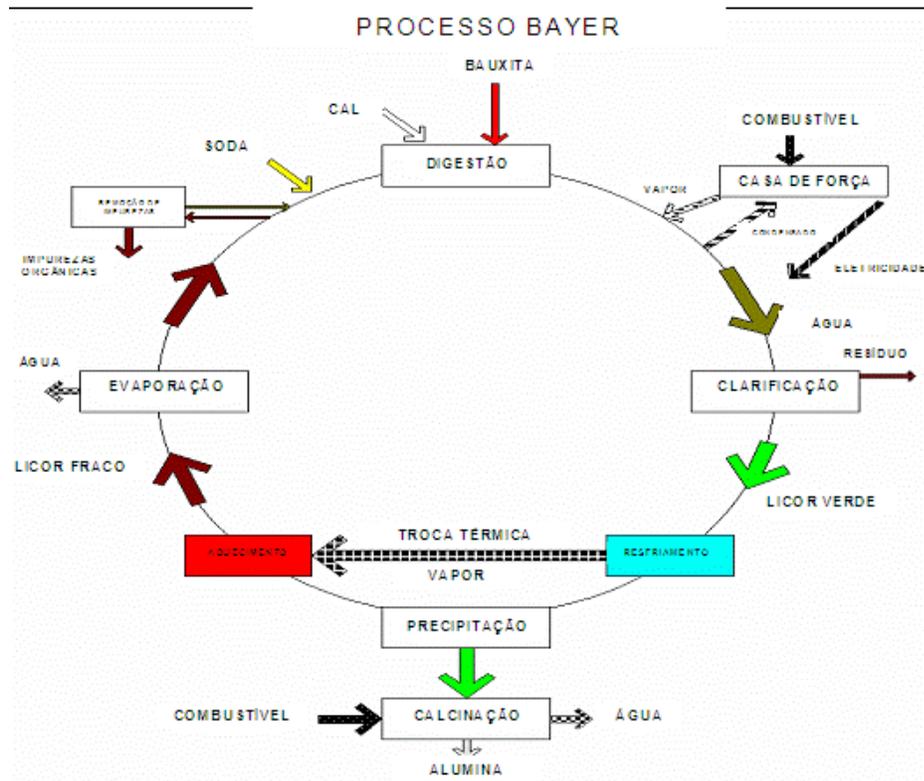


Figura 8: Diagrama esquemático do processo de produção da alumina.



Figura 9 : Foto aérea da Refinaria Alumar.

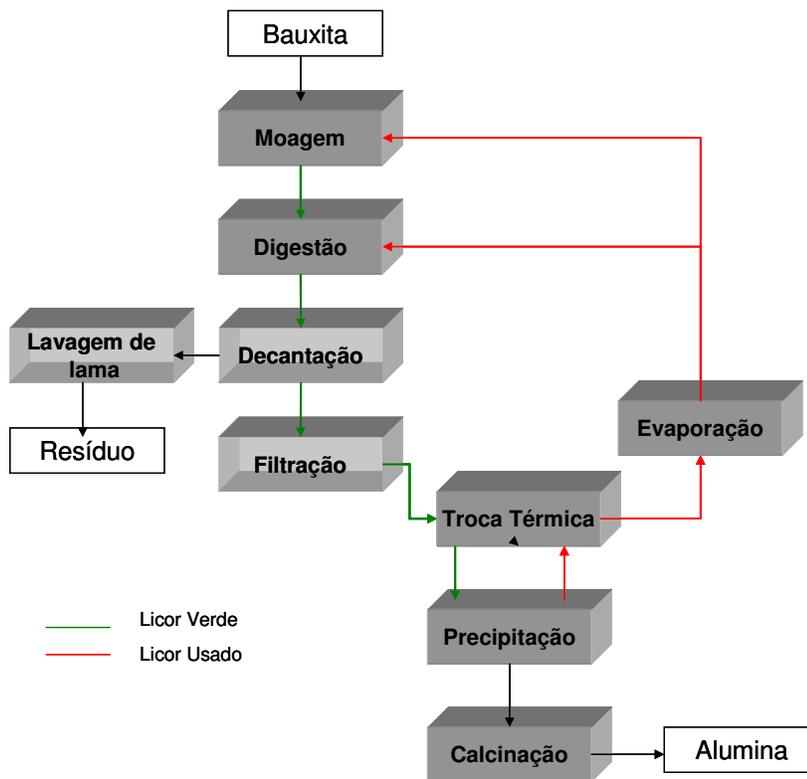


Figura 10: Diagrama de blocos do processo de produção de alumina.

# PROCESSO DA REFINARIA

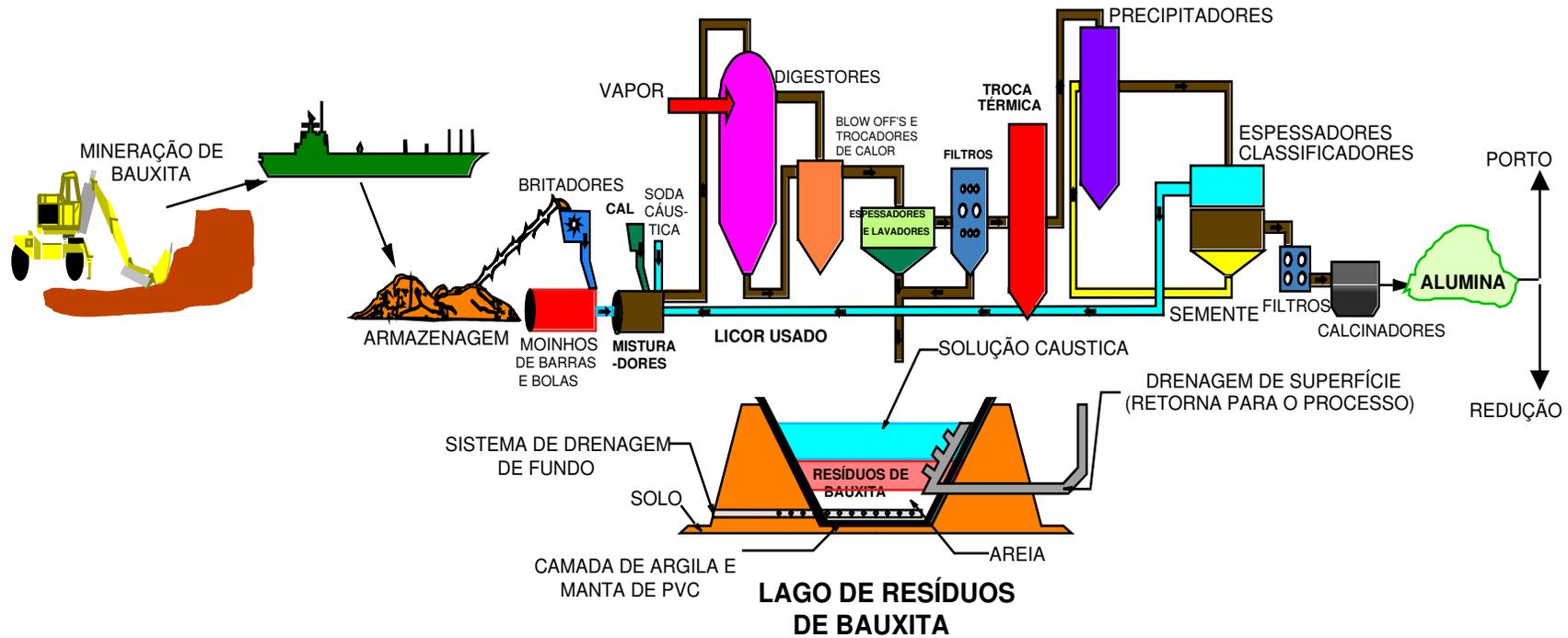


Figura 11: Diagrama do processo de produção de alumina.

### 3. Descrição do problema

Principalmente pela boa qualidade da bauxita processada, a alumina produzida na Alumar pode ser considerada de alta pureza. Com isso, a Redução da Alumar se consagrou no mercado como fornecedora de metal de alta pureza.

Contudo, nos últimos anos, o teor de ferro total da bauxita apresenta uma tendência de queda, o que implica em um aumento no teor de ferro solúvel no licor e, por conseqüência, um aumento no teor de ferro na alumina. Atualmente, os lotes entregues aos clientes encontram-se, em sua maioria, muito próximos ou acima do limite superior da especificação, o que deixa a Refinaria bastante vulnerável a qualquer contaminação eventual do processo, como pode ser visto na Figura 12.

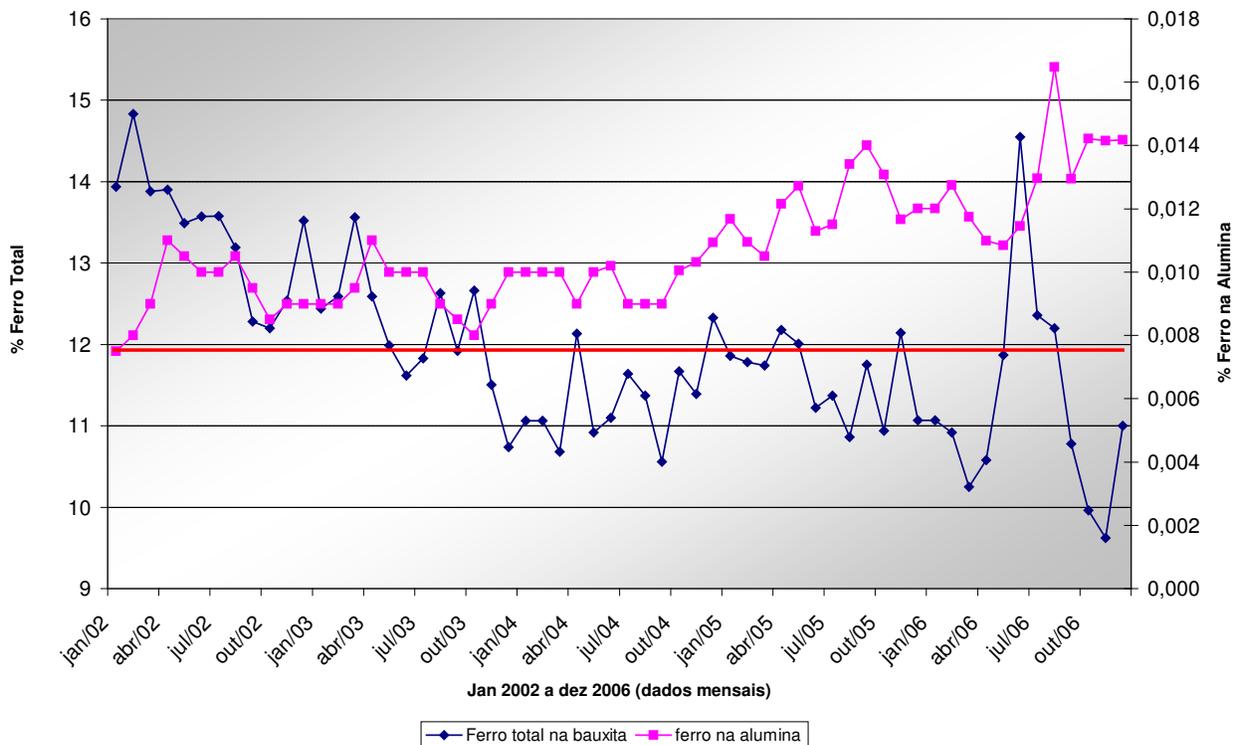


Figura 12: Evolução do ferro na alumina em comparação ao ferro total na bauxita.

Uma vez que as características da bauxita processada podem variar imensamente de acordo com a região da qual é extraída, nem sempre uma solução bem sucedida para

uma Refinaria aplica-se igualmente em outra.

Além disso, tem-se ainda o cenário de expansão da Refinaria previsto para 2008, quando algumas condições de processo serão significativamente alteradas. Sabe-se que algumas dessas modificações como, por exemplo, o aumento do yield (rendimento) da Precipitação e a redução do tempo de residência da semente na região da classificação, implicam em redução no teor de ferro da alumina. Por outro lado, a redução do tempo de residência nos espessadores da Clarificação, bem como o aumento do fluxo total para a Precipitação provocarão o efeito oposto.

Assim, torna-se essencial conhecer como os principais compostos de ferro presentes na bauxita processada pela Alumar se comportam no licor caústico do processo Bayer, bem como o impacto de mudanças nas condições de processo, como redução do tempo de residência na Clarificação, no teor de ferro do produto final.

Esse trabalho tem como objetivo principal elucidar essas relações, de forma a, numa primeira etapa, permitir um aumento da previsibilidade da qualidade da alumina produzida. Numa etapa posterior, auxiliar na implantação de ferramentas mais eficazes para controle de ferro solúvel no licor. Entende-se que o desenvolvimento dessas ferramentas exige um período mais longo e um foco específico e, portanto, não será coberto nesse trabalho.

Alguns estudos nessa área estão em desenvolvimento na Alcoa, o que torna bastante importante um trabalho aplicado especificamente para a Refinaria da Alumar.

## **4. Fundamentação teórica: a química do ferro no licor do processo Bayer.**

Há muitas bauxitas que, quando processadas, resultam em um teor de ferro em solução muito elevado e, conseqüentemente, na alumina produzida. Sabe-se que bauxitas com baixo teor de ferro total, em geral, resultam em um elevado teor de ferro no licor, mas esse não é sempre o caso. A solubilidade do ferro no licor a partir de bauxitas varia quando se tem variações em outros parâmetros, tais como temperatura da digestão e concentração de soda livre. A solubilidade do ferro para óxidos de ferro aumenta com a temperatura e a concentração de soda livre <sup>[16]</sup>.

Segundo Roach <sup>[16]</sup>, partindo-se do caso geral, em que bauxitas com baixo teor de ferro resultam em um elevado teor de ferro no licor, seria razoável se pensar que a simples mistura de bauxitas que resultassem em um teor de ferro total médio poderia gerar um licor com baixa concentração de ferro solúvel. Em geral, essa afirmação é verdadeira, pois a bauxita de teor elevado fornece a semente de óxido de ferro necessária para precipitar parte do ferro solúvel proveniente da bauxita de baixo teor.

Porém, algumas refinarias que processam misturas de bauxitas de baixo e alto teor de ferro verificam que mesmo sem mudanças significativas nas condições de processo, o teor de ferro no licor aumenta ou diminui subitamente, apenas variando a origem da bauxita de baixo teor de ferro ou da bauxita de alto teor de ferro, ainda que o teor de ferro da mistura final não tenha se alterado <sup>[1,5]</sup>. Isso evidencia que somente o teor de ferro total pode não contar a história toda. As espécies de ferro que compõe a bauxita, além das condições de processo da planta, tem uma contribuição significativa ao se tentar prever o comportamento do ferro no licor. Nessas espécies se inclui o ferro que se apresenta sob a forma coloidal no licor, de maneira que o processo de filtração em planta não pode removê-lo.

Bauxitas podem conter ainda, alto nível de espécies solúveis de ferro que aparecem como substitutas na estrutura cristalina da gibsita ou boemita. Isso ocorre durante o processo de laterização, na formação geológica do mineral, onde não se teria um nível suficiente de ferro para precipitá-lo como uma fase separada <sup>[16]</sup>. Durante o processo de Digestão, como ocorre a dissolução da gibsita ou boemita, esse ferro seria,

então, liberado. Se não houver um nível suficiente de semente de óxido de ferro na matriz do mineral, um alto nível de ferro no licor seria obtido. Isso ocorre, em geral, quando se processa bauxitas boemíticas, uma vez que a temperatura de Digestão exigida para extração da alumina solúvel é maior. No caso da Alumar, o tipo de bauxita processada é gibsítica.

É importante ressaltar que não há nenhuma correlação específica entre o ferro solúvel na bauxita e o teor de ferro total na mesma. O que acontece é que é comum bauxitas gibsíticas com baixo teor de ferro total, apresentarem alto teor de ferro solúvel, principalmente pelo processo de formação geológica que, em geral, estão sujeitas <sup>[16]</sup>.

Em face do exposto, a concentração ou teor de ferro na Alumina é diretamente proporcional à concentração de ferro no licor, que por sua vez, é inversamente proporcional ao teor de ferro total na bauxita.

Uma vez terminada a etapa de extração da gibsita da bauxita, o ferro no licor apresenta-se sob duas formas: solúvel e insolúvel (material particulado). Esse material particulado nada mais é que resíduo de bauxita (lama) que por ineficiência ou distúrbio no processo de Clarificação, permanece em suspensão no licor verde. Sabe-se que a contribuição do ferro solúvel para o teor de ferro no produto final (alumina) é bem mais significativa que do insolúvel.

A contribuição oriunda do material particulado é basicamente causada pela presença de furos nos panos de filtros ou por problemas associados à dosagem de *Filter-aid* (aditivo de filtração preparado a partir de cal hidratada), tais como baixa dosagem ou qualidade inferior.

O ferro solúvel por sua vez, é impactado pelos fatores que afetam o equilíbrio de solubilidade entre os íons Ferrato (ferro Solúvel) e o hidróxido de Ferro (III) precipitado. São eles:

1. Teor de ferro total na bauxita (e no resíduo de bauxita ou lama vermelha)
2. Característica mineralógica da bauxita.
3. Soda livre ou "Free Caustic" (Concentração de íons OH<sup>-</sup> livre no Licor).
4. Temperatura da Digestão.
5. Condições de processo da Clarificação.
6. Tempo de residência nos espessadores.
7. Rendimento da Precipitação (yield) .

O licor, já com o ferro em solução, segue para as etapas de Clarificação e Precipitação, sucessivamente. No processo Bayer essas etapas ocorrem entre 90 e 100°C e 70°C, nesta ordem, enquanto a Digestão ocorre entre 150°C e 230°C.

Na temperatura de Clarificação, a solubilidade de ferro na solução de aluminato é aproximadamente 2 mg/L. No entanto, a concentração de ferro em algumas plantas, em condições típicas de Clarificação, têm sido tão altas quanto 50 mg/L.

Segundo Duzetrac (1981) <sup>[7]</sup>, as espécies solúveis  $(Fe,Al)O_2^-$  ou  $(Fe,Al)(OH)_4^-$  exibem uma tendência para supersaturar, similar às espécies  $AlO_2^-$  e  $Al(OH)_4^-$ , (tradicionalmente encontradas no licor). Com isso, quantidades significativas de ferro podem ser alcançadas quando as espécies solúveis de ferro encontram-se em uma fase de equilíbrio meta estável. Isso pode ser confirmado pela observação de que o ferro concentrado na solução supersaturada de licor verde decresce rapidamente no estágio inicial de precipitação de  $Al(OH)_3$ , atingindo concentrações próximas a 5 mg/L (equilíbrio de solubilidade a baixas temperaturas) muito rapidamente.

#### *4.1. Efeito do Teor de Ferro na Bauxita*

Segundo Roach <sup>[16]</sup>, a solubilidade do ferro cresce com o aumento da temperatura na Digestão. Assim, na etapa de “Blow off”, ou seja, quando a pasta proveniente da Digestão sofre despressurização e perda de temperatura, a solubilidade do ferro no licor cai acompanhando a queda da temperatura. Porém, se não houver sítios ativos suficientes na poupa (sementes), apesar da queda da solubilidade, o ferro permanecerá acima do produto de solubilidade, vindo a co-precipitar na Área da Precipitação com o produto.

Estudos realizados com bauxitas de baixo teor de ferro total (ranges de 1-4%) <sup>[1,5,19,26]</sup> indicam que o aumento do ferro solúvel no licor, quando do seu processamento, acontece por dois fatores principais: superfícies de óxido de ferro insuficientes na lama (sementes) para precipitar o ferro solúvel no curto tempo de residência da Clarificação e; uma corrente ainda pouco conhecida da química do ferro que envolve uma espécie de ferro altamente solúvel. Essa espécie altamente solúvel, usualmente denominada de ferro coloidal, é também resistente ao processo de precipitação. Mas, com a mudança do

equilíbrio de solubilidade provocada pela precipitação da Gibsita, essa espécie teria condições de co-precipitar.

No estudo de caso realizado na Suralco (Refinaria do grupo Alcoa, localizada no Suriname), Jamieson constatou que o teor de ferro na bauxita, mínimo para atender as especificações de qualidade da alumina, seria 7%, o que corresponderia a cerca de 15 ppm de ferro no licor, conforme pode ser observado na figura 13<sup>[5]</sup>. No caso da Alumar, valores históricos parecem convergir para um mínimo entre 10 e 12%.

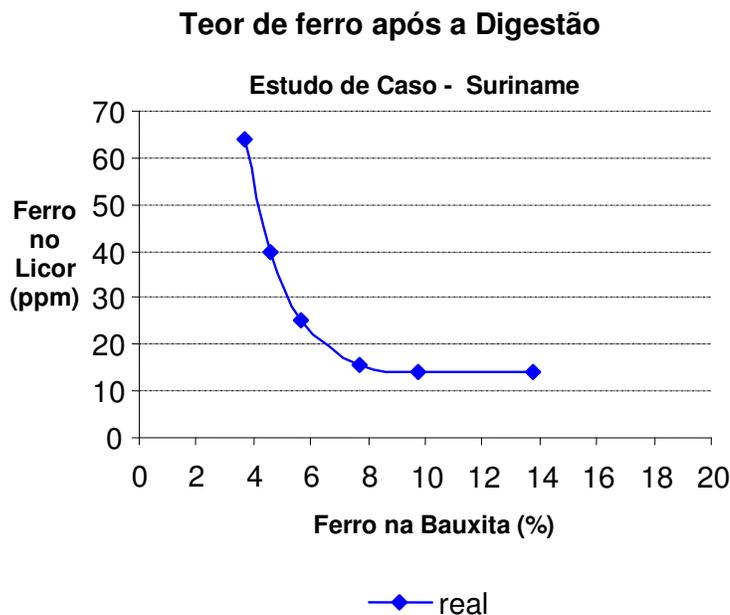


Figura 13: Teor de ferro no licor após a Digestão – Estudo de Caso Suriname<sup>[5]</sup>.

Voltando um pouco no fluxo do processo Bayer, após a digestão da bauxita, resfriamento da pasta e clarificação do licor, segundo Murray et al<sup>[32]</sup>, pode-se dizer que o ferro existe no licor verde como partículas maiores de óxidos ( $>45\mu\text{m}$ ), óxidos muito finos ( $<45\mu\text{m}$ ) e em formas aquosas (solúveis), incluindo o ferro que pode ter sido complexado com orgânicos. Por uma questão de simplificação conceitual, toda a fração que passa através de um filtro de papel de 0,45 mm é denominada de ferro coloidal, sem qualquer outra diferenciação. Essa fração seria constituída por compostos de ferro (II), ferro (III) e complexos orgânicos<sup>[2,7,17]</sup>. Somente, cerca de  $2\text{ mgL}^{-1}$  apresenta-se realmente solúvel.

Em testes com licor sintético, Basu et al<sup>[7]</sup>, sugeriu que um gel de hidróxido férrico amorfo seria o componente do ferro coloidal, onde no rápido resfriamento um tipo de

hidrogameta de ferro cristalizaria na presença de cal <sup>[33,34,35]</sup>.

Já é consenso nas Refinarias que o nível de ferro na bauxita e sua mineralogia (goetita : hematita), bem como propriedades como tamanho e morfologia irão impactar nos níveis de ferro coloidal <sup>[2,7,17]</sup>.

Antes da precipitação da gibsita, isto é, após a Digestão e o rápido resfriamento da pasta), os compostos constituintes da fração denominada ferro coloidal ainda é muito pequeno para ser efetivamente removido durante a floculação e clarificação <sup>[2,7,17]</sup>.

Diversas formas de remoção do ferro coloidal tem sido reportadas <sup>[17,33]</sup>, por exemplo, o uso de filtros de areia como etapa adicional na Refinaria Aughinish Alumina, conforme descrito por Murray et al <sup>[33]</sup>. O mais eficaz dos métodos envolve a adição de reagentes que resultam na precipitação de uma fase ou na captura do ferro coloidal no estágio de clarificação <sup>[33]</sup>. Alternativamente, a precipitação antecipada de parte da gibsita foi usada para o mesmo propósito.

Paralelamente ao desenvolvimento de métodos de remoção de ferro coloidal, a otimização da floculação pela melhoria na remoção de ferro particulado (> 0,45 mm) se faz fundamental.

Em suma, quanto maior o teor de ferro total na Bauxita, maior o teor de ferro total na lama vermelha e conseqüentemente, para um mesmo tempo de residência, menor a concentração de íons ferrato no licor.

#### *4.2. Efeito das características mineralógicas da bauxita*

Dos minerais constituintes da bauxita, os minerais de ferro são considerados, no mínimo, os mais reativos no processo de produção de alumina. Os mais freqüentes minerais de ferro nas bauxitas são: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), magnemita ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ) <sup>[10,18]</sup>. Dos minerais citados, a siderita se decompõe sob condições atmosféricas em solução alcalina para formar hidróxido ferroso e carbonato de sódio.

Os minerais de sulfeto de ferro, como a pirita, são relativamente não reativos nas condições do processo Bayer. Contudo, como a pirita não atua como semente forçando a precipitação do ferro na etapa de Clarificação, é possível que bauxitas com alto teor de pirita possam gerar licores com elevado teor de ferro solúvel, comprometendo a qualidade

do produto final (alumina).<sup>[16]</sup>

Com exceção da hematita e da goetita, os outros minerais de ferro citados, ou são menos freqüentes nas bauxitas ou menos reativos em ambientes cáusticos. Sabe-se ainda que a goetita pode ser convertida em hematita por Calcinação.

De qualquer forma, os óxidos de ferro têm sido colocados como o principal responsável pelo ferro solúvel presente no licor. Porém, quando são colocados óxidos de ferro puro nas mesmas condições das amostras de bauxita, pode-se ver, em geral, níveis mais baixos de ferro solúvel no licor <sup>[1,5]</sup>.

Segundo Jamieson <sup>[5]</sup>, quando óxidos de ferro puro são controlados abaixo de 95°C, é detectada quantidade insignificante de ferro solúvel. Contudo, amostras de bauxita tratadas da mesma forma liberam todo seu ferro solúvel nesta temperatura. Isto leva a supor que a espécie solúvel está adsorvida na superfície ou ela poderia estar presa com a gibsita, sendo liberada com a dissolução da mesma.

Bauxitas com baixos teores de Hematita e Goetita, podem conter teores altos de ferro solúvel, dentro dos cristais de gibsita. Aparentemente, baixo ferro presente durante a formação geológica do depósito de bauxita facilitaria a migração de ferro para o interior dos cristais de gibsita.

#### *4.3. Efeito da soda livre*

Segundo Jamieson <sup>[1]</sup>, quanto maior a soda livre e quanto maior a temperatura do licor nos espessadores, maior a solubilidade do ferro no Licor e, conseqüentemente, maior o teor final de ferro na Alumina.

Para demonstrar o efeito da soda livre sobre a solubilidade do ferro, uma amostra da corrente de fundo de um espessador foi digerida em licor verde e em licor usado. verificou-se que, após a Digestão, a amostra digerida em licor usado (elevada soda livre), apresentava uma concentração de ferro em solução maior que a mesma amostra quando digerida em licor verde.

A Figura 14 ilustra a solubilidade de bauxitas de diferentes regiões (“Lelydorp, Surinam Mix, Kwinana control”), bem como da hematita (“hematite”) e goetita (“goethite”), quanto submetidas a diferentes percentuais de soda livre. Esses percentuais correspondem a soluções bem conhecidas no processo Bayer, tais como: licor verde

(“green liquor”), licor usado (“spent liquor”) e solução de lavagem cáustica (“caustic cleaning”). Note claramente o aumento da solubilidade do ferro, a medida que o percentual de soda livre (na figura 14 % NaOH) se eleva.

O fato das amostras de bauxita apresentarem uma solubilidade maior no licor quando comparadas a solubilidade dos óxidos de ferro puro, sugere que o ferro no licor talvez seja proveniente de outra fonte <sup>[5]</sup>. Como a possibilidade de complexos orgânicos é descartada, visto que as amostras tinham níveis muito baixos de orgânicos, pode-se atribuir esse fato a presença de ferro coloidal ou ferro laterizado junto com a gibsita.

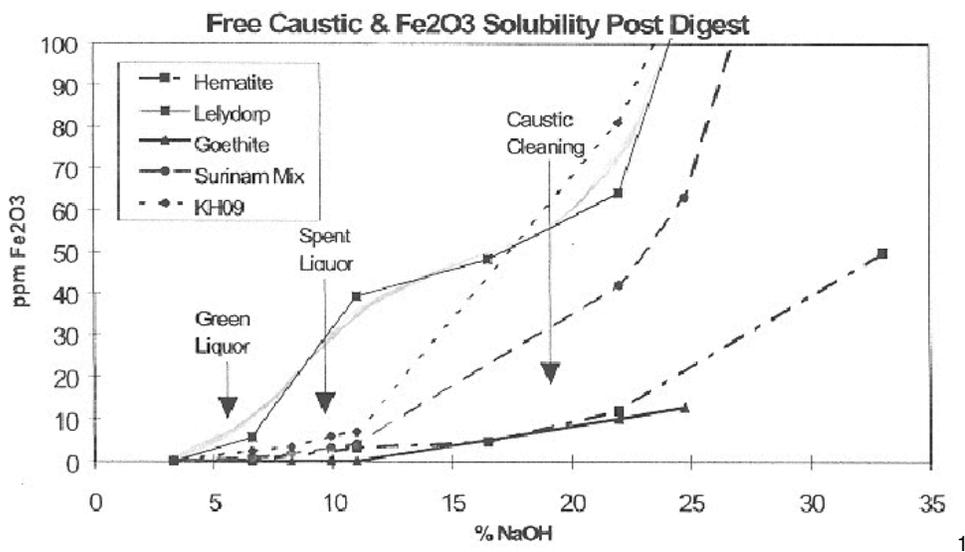


Figura 14: Solubilidade do ferro em função da soda livre.<sup>1</sup>

#### 4.4. Efeito da temperatura da Digestão

Segundo Jamieson <sup>[1]</sup>, quanto maior a temperatura da digestão maior a solubilidade do ferro. Como esse já era um comportamento esperado e, no caso de São Luís, a temperatura da Digestão é praticamente constante, esse item não será detalhado.

#### 4.5. Efeitos das condições de processo da Clarificação.

<sup>1</sup> Figura extraída dos estudos de Jamieson, referência bibliográfica número 5. Para preservar a integridade do trabalho, a mesma foi mantida no idioma original (inglês).

As condições de processo da etapa de Clarificação, bem como as reações químicas dos minerais de ferro com os componentes do licor Bayer tem um influência significativa sobre a eficiência do processo e a qualidade do produto. Aqui, tenta-se discutir alguns fatores que tem influência nas propriedades da sedimentação dos minerais de ferro, por serem esses, os maiores componentes no resíduo de Bauxita.

Alguns autores [2, 7, 9, 12, 16 e 21], têm usado sistemas incluindo goetita e hematita sintética em soluções de aluminato de sódio puro para estudar as reações representativas do processo Bayer. O equilíbrio de solubilidade do ferro em soluções de aluminato mostrou-se crescer com a temperatura e a soda livre. Além disso, a solubilidade também é afetada por impurezas no licor. Dentro das condições do subprocesso Precipitação, o ferro dissolvido precipita rapidamente como partículas muito finas de hidróxido. As propriedades da classificação do mineral de ferro foram vistas dependente de: (a) o tipo de ferro presente (goetita e hematita); (b) parâmetros do processo como a temperatura da pasta, razão na dosagem do floculante e concentração de sólidos; (c) propriedades dos floculantes bem como o peso molecular e densidade; (d) a o tipo de contaminação no licor. Os itens (c) e (d) por serem de menor impacto não serão detalhados aqui.

Sabe-se que bauxitas com diferentes proporções de goetita e hematita apresentam taxas de sedimentação diferentes na etapa de Clarificação [16]. Experimentos realizados Jamieson et al [5], buscando uma correlação entre a temperatura da Digestão e a taxa de sedimentação na Clarificação, evidenciaram que o aumento da temperatura de Digestão, aumenta a taxa de sedimentação do resíduo de bauxita. O crescimento observado na sedimentação com a temperatura pode ser atribuído em parte à transformação de goetita em hematita a altas temperaturas (maior que 150°C). Transformações completas de hematita são realizadas em 250°C. Trabalhos mais recentes [8, 23,28] mostraram que a sedimentação da goetita é consideravelmente mais lenta do que a de hematita. Contudo, a fração de goetita sedimentada poderia ser aumentada por uma modificação nas propriedades da superfície do mineral por Conversão hidrotérmica ou Calcinação.

Verificando-se o comportamento da sedimentação como função da temperatura (entre 50 e 90°C), para uma dada dosagem de polímero, a sedimentação cresce com a temperatura, isto é inicialmente atribuído a queda da viscosidade e ao aumento das colisões, que resulta no aumento da agregação das partículas aumentando a

sedimentação. O aumento da temperatura também pode estar aumentando o poder de adsorção do polímero na superfície do material. A adsorção no geral pode ter um coeficiente positivo ou negativo, isto vai depender do mecanismo que opera no sistema. Quanto ao efeito da concentração de sólidos na sedimentação da pasta, pode-se dizer que o aumento da concentração de sólidos entre 5 g/L e 90 g/L reduz a taxa de sedimentação, para uma determinada dosagem de floculante. Embora a frequência de colisão e a taxa de agregação cresçam com o aumento de sólidos por volume, um número muito elevado de partículas pode impedir a sedimentação, devido ao aumento da viscosidade da pasta.

SUSS et al.<sup>[19]</sup> mostrou que adsorção no sistema poliacrilamida/hematita cresce com a subida da temperatura.

O processo de separação sólido/líquido durante a Clarificação pode, ainda, ser afetado por outros minerais e impurezas presentes no sistema. Alguns experimentos <sup>[2]</sup>, usando sistemas de floculantes amido/sintético e solução de NaAlO<sub>2</sub> dopado com várias impurezas foram feitos. Esses experimentos demonstraram que, para uma certa dosagem de amido ou floculante sintético, a fração inicial de sedimentado, cresce com a adição de CaO e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Acredita-se que esse aditivo acelera a transformação de goetita em hematita, tal que a razão goetita/(goetita+hematita) mudou de 0,72 na bauxita para aproximadamente 0,65 na lama. Além disso, óxidos de cálcio no licor do processo Bayer sofrem várias reações químicas com contaminantes, geralmente formando sais insolúveis.

Assim, a remoção de certos contaminantes da solução favoreceria o aumento da sedimentação. Uma outra justificativa, proposta por Malts <sup>[34,35]</sup>, seria que a presença de pequenas quantidade de Ca<sup>2+</sup> em solução poderia aumentar a atividade do floculante por reduzir a repulsão eletrostática entre a superfície negativamente carregada do polímero e a partícula. O íon Ca<sup>2+</sup> poderia adsorver na superfície da partícula e servir como um ponto de anexo, ou sítio ativos para o floculante aniônico.

#### *4.6. Efeito do tempo de contato (Tempo de residência nos espessadores)*

Em função da cinética de precipitação de hidróxido férrico, quanto maior o tempo de contato, menor a concentração de ferro no licor e menor na Alumina.

Embora alguns autores <sup>[6,8]</sup> afirmem que a precipitação do ferro na Extração ocorra

principalmente nos espessadores, por estes apresentarem condições apropriadas para isso, a maior parte dos estudiosos <sup>[1,2,4,5]</sup> do assunto mostram que o principal fator causador da precipitação nesta etapa é meramente o tempo de residência pois, mesmo na Digestão, dependendo do tempo de residência a variação do ferro na concentração do licor varia de forma considerável.

Experimentos realizados <sup>[4,5]</sup> verificaram que a concentração de ferro solúvel no licor diminui sensivelmente a medida em que aumentamos o tempo de digestão das amostras de bauxita, o que ocorre possivelmente devido a maior conversão do ferrito e do ferrato em óxido de ferro insolúvel, como resultados da ação prolongada do próprio óxido de ferro anteriormente presente na amostra (Oliveira, et al., 2003) <sup>[4]</sup>.

#### *4.7. Efeito do Rendimento da Precipitação (yield)*

Um rendimento significativamente baixo pode contribuir para uma maior oclusão de licor, levando a incorporação das impurezas presentes no licor, incluindo o Ferro. Além disto, a “diluição” de cristais formados (rendimento elevado), por sucessivas camadas de crescimento (função direta da carga de semente e do rendimento da Precipitação), contribuem para uma redução dos teores de ferro no produto final.

#### *4.8. Possíveis soluções para controle do ferro solúvel*

Quatro estratégias de redução de ferro apresentam um grande potencial de promover a desejada redução de ferro no licor e, conseqüentemente, na alumina, em um intervalo de tempo razoável. Outras possibilidades para o controle do ferro requerem mais desenvolvimento, maior investimento financeiro, etc.

##### *4.8.1. Adição de cal hidratada*

A adição de cal hidratada no “blow off” tem sido um método tradicional para o controle de ferro. Estudos realizados no Suriname <sup>[5]</sup>, sugerem que o ferro na pasta pode ser reduzido de 8 para 6 ppm pela adição de 3 g/L de cal hidratada.

Esse método já foi proposto por outros autores [1,5,33,34,36,37]. Entretanto, como o cálcio também é um parâmetro de qualidade, a adição 3 g/l de cal pode elevar seu teor de 3 ppm para 28 ppm na pasta.

#### 4.8. 2. Adição de goetita no “Blow off”

Tradicionalmente óxidos de ferro têm sido adicionados à Clarificação e, de fato, isto tem reduzido o ferro solúvel no licor. Entretanto, esse efeito é potencializado se a goetita é adicionado no “blow off”. Outros minerais, como hematita têm sido testados, contudo com eficiência reduzida na remoção de ferro.

Estudos realizados no Suriname [5], constataram que 10g/L de goetita adicionada à lama do “blow off” pode reduzir o ferro no licor de 9 ppm para 1 ppm. Experimentos usando níveis mais baixos de goetita estão em processo.

#### 4.8. 3. Adição de lama no “Blow off”

Segundo Jamieson [5], a adição da lama proveniente da corrente de fundo (“underflow”) do último espessador, reciclado, tem mostrado melhorar a eficiência da precipitação do ferro. Sua adição aumenta o nível de semente disponível para a precipitação, que é responsável pela redução do ferro solúvel. Quando 10% de lama foi adicionado ao “blow off”, o ferro no licor registrou 6,5 ppm, comparado com o típico 7,5 ppm como  $Fe_2O_3$ . Cabe lembrar que esse método só seria eficiente no caso de bauxitas com baixos teores de ferro, como é o caso do Suriname.

#### 4.8. 4. Adição de floculante (Cyquest 637) no “Blow off”

Segundo Jamieson [5], o floculante Cyquest 637 não apresenta uma boa performance como floculante, porém se mostrou bastante eficiente no controle de ferro. A adição de 50 ppm de Cyquest 637 reduziu o ferro no licor de 9 ppm para 3 ppm, quando aplicado no Suriname. Sua adição diretamente no fluxo de alimentação da filtração, ocasionou transtornos na operação da Filtração.

Outros reagentes experimentais têm sido testados e ter menos efeitos na filtração permitindo que eles sejam usados no licor clarificado novamente, aumentando o ferro

removido. Note que nenhum dos agentes removedores de ferro é efetivo na remoção do ferro II (ferroso). É improvável a presença de Ferro II nas refinarias a menos que largas quantidades de sulfetos etc. estejam presentes na bauxita.

Os próximos quatro processos apresentam também possibilidade de sucesso. Contudo, apresentam desvantagens com relação ao custo de capital requerido e longo tempo de espera para completar os experimentos.

#### 4.8.5. Armazenagem de pasta pré-digerida

Supõe-se que com a pasta aquecida armazenada, todo o ferro solúvel seja dissolvido e, posteriormente, precipitado (devido a alta área superficial) como faz a sílica. Resultados demonstraram que a espécie altamente solúvel foi convertida para a forma menos solúvel e haveria um impacto, ainda que pequeno (possivelmente 1-2 ppm de queda), no patamar de ferro solúvel pós-digestão. Isto poderia impactar em custo.

#### 4.8.6. Desvio (“By pass”) de licor usado

Pelo crescimento do ratio na digestão, há menos soda livre e conseqüentemente a solubilidade do ferro seria mais baixa. Depois da clarificação, o licor é diluído com um baixo ferro solúvel no licor gasto para permitir a filtração etc, o resultado final é um ferro solúvel mais baixo no todo. Entretanto, a solubilidade do ferro solúvel é muito mais complexa do que está acima e a mudança de soda livre para aluminato pode não reduzir muito o ferro no licor como um todo. O único benefício tangível seria uma diluição com licor gasto. Este processo tem um máximo pela passagem de 10% conseqüentemente uns 10% de diluição de ferro, mas haveria problemas na extração envolvida com o aumento de ratio.

#### 4.8.7. Adição de bauxita com alto teor de ferro

A mistura de bauxitas com diferentes teores de ferro visando manter um teor médio constante, também é uma alternativa. Contudo, a proporção dessas bauxitas pode ser

limitada a um determinado valor.

No caso do Suriname <sup>[5]</sup>, já citado anteriormente, a bauxita denominada Lelydorp contém outras formas de ferro altamente solúveis, considerados “resistentes a precipitação”. Em geral, a mistura de 55% de Bauxita Coermotibo em 45% de Lelydorp mantém o ferro no licor sob controle. Contudo, essa proporção pode ser alterada de tempos e tempos, de acordo com as mudanças na bauxita Lelydorp. A mistura de bauxitas afeta o processo por que a bauxita Coermotibo promove sementes para a precipitação do ferro nos sólidos e fisicamente dilui o nível de bauxita Lelydorp adicionadas no sistema. Dados históricos sugerem que o nível de “ferro altamente solúvel” na bauxita Lelydorp é altamente variável, conseqüentemente ocasionais e inexplicados picos de alta no produto podem ser observados.

#### 4.8.8. Testes Controlados na Precipitação

Supõe-se que a filtração do licor com filtros de areia, antes da precipitação, removeria o ferro solúvel já desativado. Este processo é mais uma adsorção de superfície do que co-precipitação, conseqüentemente, há uma perda mínima de rendimento. O gargalo desse processo, encontra-se no limitado nível de ferro removido, antes que a superfície seja desativada e seja necessária uma regeneração.

O ferro em solução seria co-precipitado durante os estágios iniciais do processo da mesma forma que o cálcio. Estudos <sup>[5]</sup> sugerem que a perda no rendimento (yield) seja menor que 2 g/l. Contudo, uma vez que este é um processo limitado de “superfície”, um largo leito de densidade é requerido. Assim, mais trabalhos devem ser feitos a fim de se determinar a viabilidade econômica desse método.

Os próximos três processos não devem ser dispensados. Contudo, eles apresentam menor probabilidade de sucesso rápido e barato. Isto é, em última instância, eles podem formar parte do programa de controle do ferro, no entanto, experimentos iniciais têm sugerido investigações mais aprofundadas.

#### 4.8.9. Supersaturação do ferro

Adição de sais de ferro II (ferroso) ou Ferro III (férico) para supersaturar a solução com ferro solúvel tem sido usado para reduzir o ferro no licor da Clarificação. As soluções supersaturadas promovem a precipitação (possivelmente lepidocrocita / magnemita / magnetita por sais ferrosos e provavelmente ferrihidrita / goetita por sais férricos) agindo como sementes para o ferro solúvel da bauxita.

A linha de efeito é uma redução do ferro no licor através da precipitação de compostos de ferro. Contudo, estudos realizados por Jamieson <sup>[5]</sup>, realizados com amostras do blow off das fábricas de Kwinana e Suriname têm sugerido que a cinética da precipitação é muito lenta para as condições da Refinaria. De fato, os sais elevaram a concentração do ferro solúvel que passaria pela Clarificação dentro do tempo de residência normalmente disponível, mas não houve tempo suficiente para que acontecesse a precipitação do ferro, antes da precipitação do hidrato de alumina.

#### 4.8.10 . Pré-digestão com oxidação da pasta

Há uma possibilidade de que o ferro solúvel no licor esteja na forma ferrosa. Outra possibilidade é que o sulfato de ferro II esteja presente e, que esta pequena fração constituinte a 2-4 ppm de ferro seja realmente muito solúvel.

Essa alternativa consiste em promover aeração da pasta armazenada para Digestão, visando oxidar o ferro II para ferro III.

Note que tem havido alguma confusão com relação aos conceitos solubilidade e sedimentação / filtrabilidade, no que tange a remoção de ferro. Hidróxido de ferro II e óxido de ferro II são mais rápidos e mais fáceis de filtrar do que o correspondente precipitado de ferro III. No entanto, íons ferro II são mais solúveis em cáustica e licores de aluminato do que ferro III. Com isso, para o controle de ferro no licor e, conseqüentemente, no produto, é desejável evitar a formação de ferro II.

## 5. Metodologia

### 5.1 Descrição Geral

O grande objetivo desse trabalho é propor um modelo capaz de prever o teor de ferro na alumina, a partir, principalmente, do teor de ferro total da bauxita. A fim de facilitar o desenvolvimento desse modelo, optou-se, inicialmente, pela divisão do processo produtivo da alumina em duas grandes etapas: Extração e Recuperação, também conhecidas por Área Vermelha e Área Branca, respectivamente. Essa divisão pode ser visualizada na através da Figura 15. Vale ressaltar que na Figura 15 foi suprimida a etapa de Moagem que antecede a Digestão e também integra a Área da Extração.

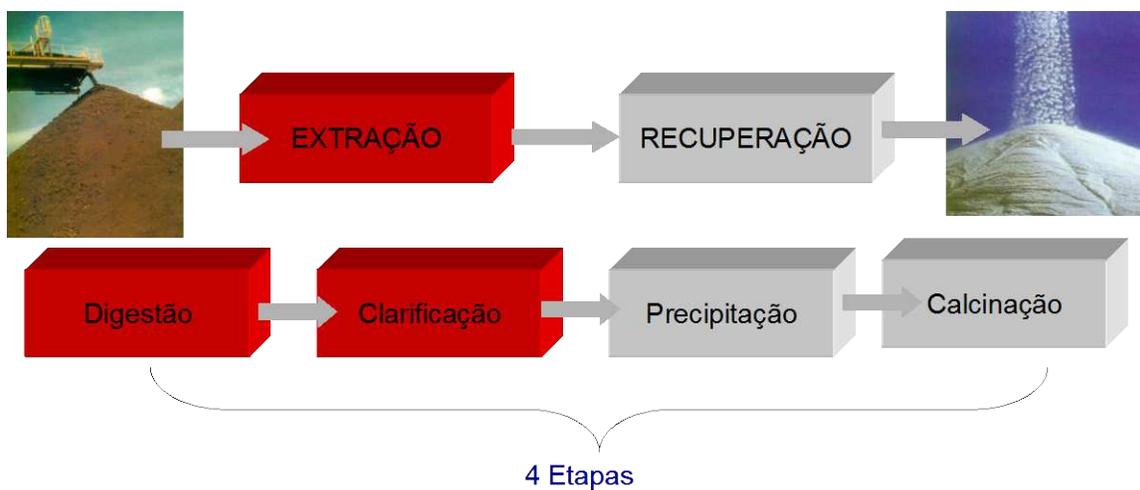


Figura 15: Diagrama de blocos do processo produtivo da alumina.

Uma vez que a determinação do teor de ferro na alumina é uma análise com acuracidade bastante elevada, por ser uma das exigência da norma ISO 9000:2000, optou-se por iniciar o balanço de ferro na Refinaria, pela a área da Recuperação.

Partindo-se dessa premissa, buscava-se um modelo capaz de prever o comportamento do óxido férrico na alumina, a partir do teor do mesmo óxido presente no licor do 45A (tanque de armazenagem de licor verde). De forma simplificada, as entradas e saídas na Recuperação, estão descritas, sob a forma de um diagrama, na Figura 16.

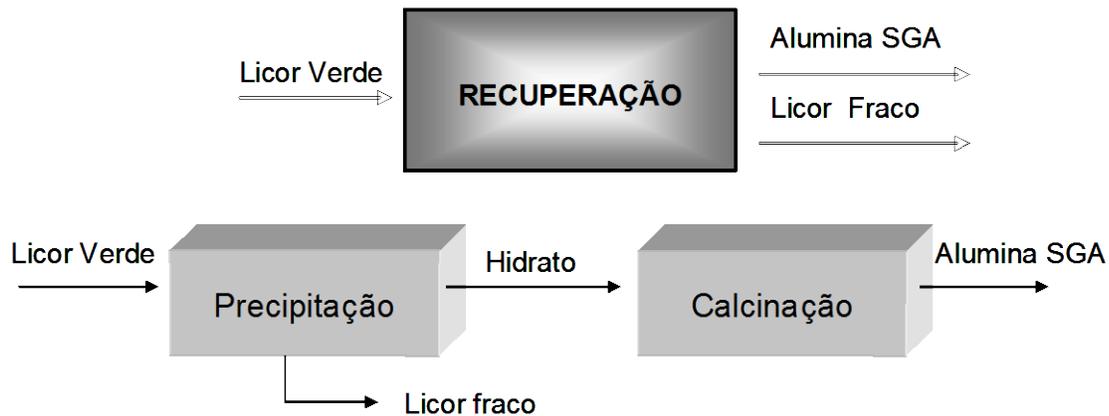


Figura 16: Diagrama de entradas e saídas da Recuperação.

Como não se tem entradas de correntes contendo ferro na Calcinação, é esperado que o teor de ferro no hidrato seja igual ao teor de ferro na alumina (SGA). Assim, o balanço se resume à Área da Precipitação, como demonstrado na Figura 17. Nessa Figura, a linha tracejada indica as fronteiras do balanço de ferro na Recuperação, após as simplificações adequadas.

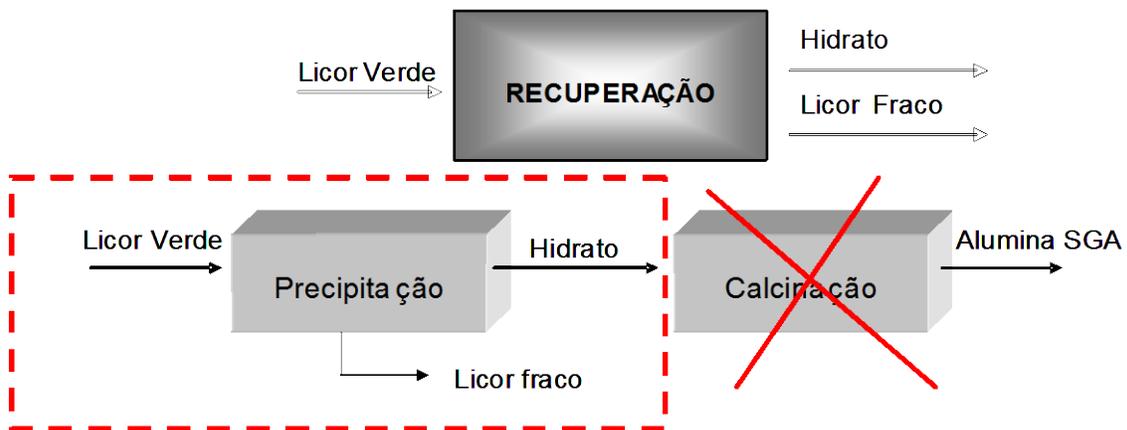


Figura 17: Fronteiras do balanço de ferro na Área da Recuperação.

Uma vez delimitadas as fronteiras, foi feito o balanço de massa do ferro, a fim de se obter uma equação matemática que descrevesse o comportamento do ferro na Recuperação. A seguir, foi iniciada a validação do modelo obtido, isto é, os resultados fornecidos pela equação foram confrontados com os valores reais do teor de ferro na alumina, também denominada SGA.

O modelo foi testado primeiramente com dados mensais, semanais e diários. Os dados mensais são provenientes de um relatório oficial de processo, gerado mensalmente pela Alumar, denominado Wallpaper. Já os semanais e diários, provém de dois bancos de dados da Alumar denominados LIMS e PHD. A seguir, foram testados deslocamentos dos dados em função do tempo, que em princípio representaria o tempo de residência do hidrato de alumina na Precipitação. Foram testados períodos de 7 e 14 dias.

Uma vez que o modelo apresentou uma baixa previsibilidade e diversas observações apontavam na direção de que o método de análise de ferro solúvel no licor não estava adequado, foram feitos testes no método e pesquisa bibliográfica em outras plantas da Alcoa. Após ajuste do método, um período de 2 meses foi usado para validar o modelo da Recuperação.

Dessa forma, obteve-se equação fundamental do balanço de ferro para a área da Recuperação e iniciou-se a etapa de proposição do modelo de ferro para a área da Extração.

Nesta etapa buscava-se desenvolver um modelo capaz de prever o comportamento do óxido férrico no tanque 45A (tanque de armazenamento de licor verde situado na entrada da Precipitação), a partir do teor de ferro presente na bauxita e das principais condições de processo.

A equação fundamental obtida para o modelo da Extração foi integrada a equação fundamental obtida no balanço na área da Recuperação, de forma a obter-se um modelo que representasse o comportamento do ferro na Refinaria como um todo.

De forma simplificada, as entradas e saídas na Extração, estão descritas, sob a forma de diagrama de entradas e saídas na Figura 18. Dentre as entradas, destaca-se a bauxita como a principal fonte de ferro no processo.



Figura 18: Digrama de entradas e saídas do processo da Extração.

Dado o elevado número de variáveis envolvidas, algumas considerações foram feitas em busca de se trabalhar com um sistema mais simplificado.

### Considerações

- O percentual de ferro que entra no processo via tanque 30A é considerado desprezível, pois a maior parte deste licor é proveniente do tanque 45E onde a concentração de ferro também é desprezível, como já mencionado anteriormente.
- O vapor vivo que entra no processo é isento de ferro.
- A água utilizada para preparar o leite de cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) não contém ferro.
- A água de lavagem que entra no último lavador não contém ferro.
- Os gases não condensáveis não contêm ferro.
- O ferro que não é solubilizado nos digestores, assim como a pequena fração de ferro que precipita após a digestão decanta no sistema Espessadores – Lavadores e sai como resíduo para o lago de resíduos.
- A maior parte de todo o ferro que entra no processo via bauxita e sai associado a alumina, corresponde ao ferro solubilizado na Digestão.

- Uma pequena fração do ferro digerido precipita nos espessadores. Contudo, a maior parte sai da Extração via licor na forma dissolvida ou em suspensão.

Com as considerações acima, o balanço pôde ser simplificado como demonstrado na Figura 19.

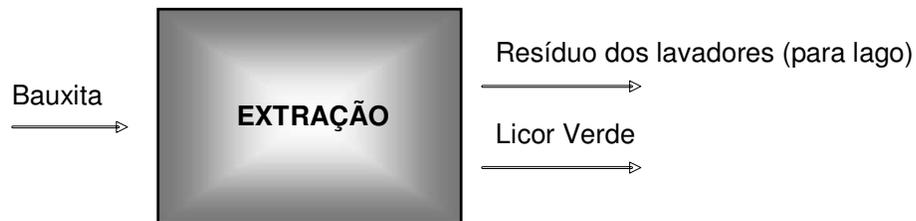


Figura 19: Diagrama simplificado do balanço na Extração.

Para expressar o balanço em forma de equações, primeiro deveria ser proposta uma função que representasse o percentual de ferro que é solubilizado no licor durante a etapa de Digestão, de acordo com as condições da mesma. Uma forma de se obter esta função seria recorrendo-se a equações que representavam a cinética química de dissolução do ferro em soluções cáusticas. Outra forma de se obter a função desejada, consiste na utilização de curvas construídas em laboratório que expressem o teor de ferro solubilizado nos digestores a partir do percentual de ferro na bauxita. Dada a complexidade da cinética de dissolução do ferro em soluções cáusticas gerada por componentes variáveis da bauxita que podem interferir no sistema, optou-se, em um primeiro momento por usar curvas construídas em Laboratório, que correlacionasse o teor de ferro total na bauxita com o teor de ferro solúvel no licor pós etapa da digestão (licor dos vasos “blow off”).

Duas curvas com estas características foram encontradas na literatura: Uma construída na ALUMAR por Oliveira, J. U. <sup>[4]</sup> (que ao longo do trabalho será denominada Curva Alumar) e outra construída na Austrália por Jamieson et al. <sup>[5]</sup> (que será chamada de Curva TDG).

A principal diferença entre as curvas é que a curva TDG foi construída a partir de bauxitas de origem australiana e de baixo teor de ferro total. Já a curva Alumar, foi

construída a partir de bauxitas de origem brasileira e de alto teor de ferro total. Apesar de a curva Alumar refletir as características da bauxita ainda utilizada pela empresa, por ser antiga (2003), não contempla diversas mudanças no método de análise (incluindo equipamentos) ocorridas nos últimos 3 (três) anos. Assim, optou-se pela avaliação de qual das curvas produziria melhores resultados.

Testou-se, sem sucesso, a utilização de cada uma das curvas em separado e o uso de uma curva obtida pela junção matemática das duas curvas previamente mencionadas. Com isso, partiu-se para a obtenção da curva de extração do ferro a partir de bauxitas com diferentes teores de ferro em Laboratório. A parte experimental envolvida será descrita mais detalhadamente no item 5.2.

Contudo, essa curva por si só representava apenas a etapa da Digestão, mas havia uma lacuna sobre como representar a etapa da Clarificação. Decidiu-se, então, acoplar os dois experimentos e simular, não só a Digestão, como também o processo de Clarificação em Laboratório.

Tendo em mãos a equação que representava o balanço de ferro na Extração, foi iniciado o processo de teste de aderência do modelo obtido. Assim como no modelo da Recuperação, foram testados alguns deslocamentos para compensar o tempo de residência do processo.

De posse das equações que representavam as duas grandes etapas do processo: Extração e Recuperação, foi feito um rearranjo matemático visando obter o balanço global de ferro para a Refinaria.

Assim, como foi feito com as equações da Extração e da Recuperação, o modelo obtido também foi submetido a testes de aderência, parte do processo de validação, e a deslocamentos, visando melhorar sua representatividade do processo.

## **5.2 Parte Experimental**

Determinar a solubilidade do ferro proveniente da bauxita no licor cáustico, em condições de processo semelhantes às adotadas no processo de Digestão na ALUMAR. Uma vez digeridas as amostras, pretende-se também verificar a velocidade de precipitação do ferro solúvel no licor cáustico, em condições semelhantes ao processo de Clarificação na Alumar. Todas as amostras bauxitas utilizadas são provenientes da MRN e possuem diferentes teores de ferro total.

### **5.2.1. Amostras utilizadas**

O experimento foi realizado a partir de amostras de bauxitas de diferentes frentes de lavra, gentilmente cedidas pela Mineração Rio do Norte (MRN). Essas amostras foram tratadas no Laboratório Alumar, de acordo com os métodos já empregados para preparação das amostras de embarque de bauxita.

#### *A - Identificação das amostras*

Foi mantida a identificação dada pela MRN para fins de manter a rastreabilidade. Assim, temos 7 amostras identificadas conforme abaixo:

1. SCI 14 – ferro 5% - massa inicial = 908 g
2. STE 02 – ferro 10% - massa inicial = 1097 g
3. Embarque 5041 – ferro 10% - massa inicial = 953 g
4. Embarque 4980 – ferro 12% - massa inicial = 876 g
5. Embarque 4955 – ferro 14% - massa inicial = 800 g
6. SCI 06 – ferro 15% - massa inicial = 725g
7. SCI 33 – ferro 20% - massa inicial = 963 g

#### *B - Preparação das amostras*

- A amostra foi homogeneizada em lona de plástico, dando 60 tombos (um tombo é o equivalente a fazer com que a amostra role sobre si);
- Toda a amostra foi moída. Assim, foi feito quarteamento da amostra no quarteador Jones somente para dividir a amostra em quatro porções.
- A pulverização foi feita de quatro vezes (um quarto de cada vez ), com o tempo de 2 minutos e 30 segundos;
- Juntou-se as duas porções pulverizadas para que fosse feita outra homogeneização na lona dando 40 tombos.
- A amostra foi dividida em quatro partes iguais: desse material serão pesadas 15g para que sejam efetuadas as análises.

## 5.2.2. Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas, em duplicata, quanto a:

- Distribuição granulométrica via Malvern.
- Composição química total
  - A - Percentual de alumina disponível e Sílica reativa
  - B - Percentual de Metais (Fe, Si e Ti)
  - C - Percentual de LOI (perda por ignição)
- Composição mineralógica
  - Qualitativa por difração de raios X (varredura)

A composição mineralógica quantitativa por difração de raios X não será efetuada por indisponibilidade de empresas ou Institutos de Pesquisa no Brasil que realizassem essa análise.

### 5.2.2.1. Quanto a distribuição granulométrica

Após serem pulverizadas, as amostras tiveram sua distribuição granulométrica determinadas, através de um equipamento denominado Malvern.

### 5.2.2.2. Quanto à composição química TOTAL

Todas as amostras foram submetidas a análise química por fluorescência de raios X (varredura) para que fosse caracterizada a matriz de cada amostra de bauxita. A metodologia utilizada, de forma detalhada, encontra-se descrita no Anexo A.1.

### 5.2.2.3. Quanto a composição mineralógica

O principal objetivo dessa etapa é determinar quanto de cada mineral de ferro existe nas amostras processadas. Para isso, faz-se necessário realizar uma análise mineralógica por difração de raios X. Isto é, com o resultado dessa análise será possível conhecer quais minerais de ferro estão presentes em cada uma das amostra de bauxita trabalhadas.

### **5.2.3. Planejamento dos Experimentos**

Nesse experimento pretende-se variar apenas o teor de ferro total da bauxita em 6 níveis: 5%, 10%, 12%, 14%, 15% e 20% (considerando os valores informados pela MRN). Assim, algumas considerações precisam ser feitas:

- Temperatura da Digestão: Como a temperatura da digestão é uma variável que pode ser considerada fixa para uma determinada planta (no caso, São Luís), ela será considerada fixa (148oC) nos ensaios a serem realizados.
- Granulometria da Bauxita: serão usadas amostras pulverizadas para minimizar o impacto dessa variável.
- Soda livre ou “Free Caustic” (Concentração de OH- livre no Licor): todos os ensaios serão feitos com licor do 30A, onde o teor de soda livre será mantido constante.
- Característica mineralógica da bauxita: pode-se dizer que os minerais presentes na bauxita dependem do local de onde a mesma foi retirada. Assim, apesar de provenientes de frentes de lavra diferentes, as amostras foram retiradas da mesma região geográfica (Trombetas – PA), logo não são esperadas variações geradas por efeito matriz.

#### ***A - Condições dos ensaios***

Para esse experimento teremos apenas 1 fator: o teor de ferro total na bauxita (em 6 níveis).

Tabela 1: Resumo das condições dos ensaios de Digestão.

Temperatura da Digestão: 148oC			
Amostra	Fatores		
	% ferro total na bauxita	Licor 30A 1ª batelada	Licor 30A 2ª batelada
SCI 14 – ferro 5%			
STE 02 – ferro 10%			
Embarque 5041 – ferro 10%			
Embarque 4980 – ferro 12%			
Embarque 4955 – ferro 14%			
SCI 06 – ferro 15%			
SCI 33 – ferro 20%			

Para os ensaios de Clarificação, todas as condições serão mantidas iguais com exceção da teor de ferro total na bauxita.

### **B - Procedimento**

B.1) **Preparação da pasta de bauxita:** Foi preparada uma pasta de bauxita cuja concentração de sólidos era 700 g/L, isto é, pesou-se 300 g de bauxita para 300 mL de licor. Ou seja, como a concentração da pasta é a massa de sólidos (300 g) dividida pelo volume da pasta (300 mL do licor + (300/2.36) mL da bauxita), sendo 2,36 g/mL a densidade da bauxita.

B.2) **Hidratação da cal:** Foi preparada uma solução de hidróxido de cálcio com concentração de sólidos de 255 g/L. A solução foi mantida aquecida a 90°C até o momento do uso.

### **B.3) Dessilicação:**

A pasta de bauxita gerada no item B.1 foi para a estufa, em frasco Nalgene, hermeticamente fechado, sob agitação constante, nas seguintes condições operacionais:

- Tempo de residência de 8 horas.

- Temperatura de 95°C
- Pressão ambiente.

#### B.4) Digestão:

- Usou-se a relação Pasta/Licor (em volume) de 0,275 (relação de bauxita: licor fraco no moinho). Isto é, à pasta recém retirada da estufa, foi adicionada 2182 mL de licor, já dentro do reator. A mistura foi mantida a 148°C, o que correspondeu à aproximadamente a 400 kPa (58 psi)
- Uma vez as que as condições acima foram atingidas, aguardou-se a reação de extração por 30 min.
- Despressurizou-se o reator e aguardou-se o resfriamento até 110°C (simulação da etapa de blow off) (aproximadamente 2 horas);

Na Figura 20, pode-se observar uma foto da montagem utilizada para simular etapa de Digestão no experimento.



Figura 20: Montagem utilizada para efetuar a Digestão.

#### B.5) Remoção de fostato:

- Após a reação do item E, adicionou-se 3,30 mL de leite de cal a uma concentração de 255 gpL na pasta a 110°C. Isto representa uma relação de 1,4 kg de  $\text{Ca(OH)}_2$ /ton pasta adicionada. Mantida em agitação por 10 minutos. Essa etapa corresponde à simulação da etapa de adição de cal no blow off.
- Coletada uma alíquota de cerca de 5 mL do licor e 5 gramas do resíduo.

#### B.6) Clarificação:

- O material foi vertido em 2 provetas de 1L e, sob agitação média, foi adicionado 3 mL de floculante HX300 (valor determinado via teste de sedimentação) em cada uma delas.
- Cada proveta foi coberta com um vidro de relógio para minimizar a evaporação.
- As provetas ficaram em um banho térmico, conhecido como hot box, imersas em glicerina, à temperatura de cerca de 100oC.
- Foram coletadas alíquotas de 2 mL da parte clarificada. As primeiras 4 alíquotas foram coletadas de 10 em 10 minutos, posteriormente de 30 em 30 minutos até totalizar 5 horas. No momento de coleta da amostra, foi registrada a altura do resíduo de lama.
- As alíquotas foram coletadas com um dispositivo denominado seringa filtrante, onde o meio filtrante é um papel de filtro qualitativo. Não se deseja uma filtração muito eficiente visando não reter compostos de ferro coloidal.
- Acidificou-se a alíquota com ácido nítrico para manter o ferro em solução.

Nas Figuras 21 e 22, pode-se observar fotos das montagens utilizada para simular etapa de Clarificação no experimento. Na Figura 20, encontra-se um aparelho denominado *Hot Box* que consiste em um banho térmico com agitação, onde foram colocadas as provetas, simulando a decantação nos espessadores.

Já na Figura 22 pode ser observado o dispositivo denominado seringa filtrante utilizado para simular a etapa de filtração. Não foi utilizado um sistema de filtração convencional em laboratório, pois esse tipo de sistema é muito mais eficiente que a filtração em planta. Com isso, parte do ferro coloidal poderia ficar adsorvido no meio filtrante, impactando da acuracidade do modelo final obtido para a Extração.



Figura 21: Montagem usada na simulação da Clarificação – decantação nos espessadores.



Figura 22: Montagem usada na simulação da etapa de Filtração – sistema de seringa filtrante.

O papel de filtro utilizado foi um papel qualitativo para filtração de alta velocidade. O mesmo precisou ser cortado para se adaptar no sistema de filtração já citado acima. Um detalhe do papel de filtro utilizado pode ser observado na Figura 23.

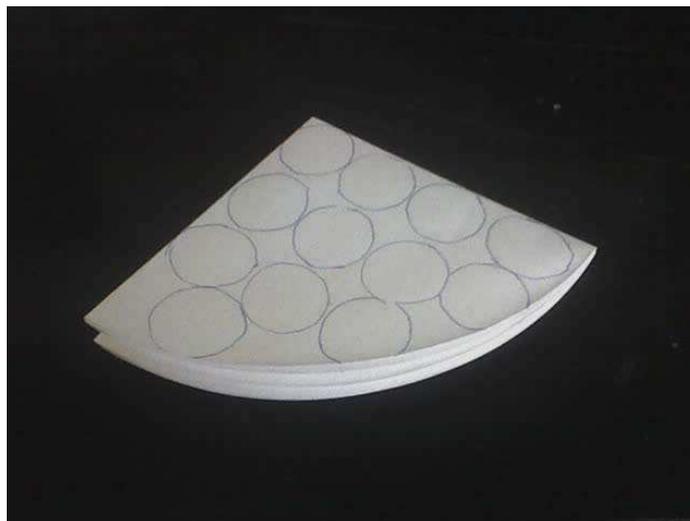


Figura 23: Papel de filtro qualitativo para filtração de alta velocidade usado na simulação da Filtração.

#### B.7) Determinação de ferro solúvel no licor

A determinação de ferro solúvel no licor foi feita de acordo com o procedimento interno Alumar número 4008155/00, descrito abaixo:

- Preparou-se um rack com tubos de ensaio de 15mL com tampas para cada amostra a ser analisada;
- Adicionou-se 5mL de ácido nítrico 1:1 em cada tubo;
- Em seguida, adicionou-se 1mL da amostra de licor concentrado (30A, 35A, 35D, 45A, Blow Off). Dessa forma as amostras estarão diluídas 50 vezes, licores concentrados, ou 10 vezes nas amostras de licor diluído;
- Logo após a adição da amostra, agitou-se vagorosamente o tubo de ensaio;
- Após os 10 minutos, transferiu-se cada amostra para balões volumétricos de 50mL;
- Adicionou-se 5mL da solução de Cobalto 50mg/L;
- Avolumou-se com água deionizada cada balão e levar para leitura no I.C.P.

Cálculo:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Leitura do ICP} \times \text{fator de diluição (50)}$$

## 6. Resultados

### 6.1. Balanço de Ferro na Recuperação

O trabalho foi iniciado com as fronteiras na área da Recuperação, ou seja, buscava-se um modelo capaz de prever o comportamento do óxido férrico (doravante também denominado somente de ferro) na alumina, a partir do teor do mesmo óxido presente no licor do 45A (tanque de armazenagem de licor verde que recebe o licor já filtrado proveniente da etapa de evaporação).

Como na Área da Calcinação não se tem possíveis entradas de ferro, o teor de ferro do hidrato poderá ser considerado igual ao teor de ferro na alumina SGA, como demonstrado na Figura 17, item 5 - Metodologia. Dessa forma, o balanço na Recuperação se resume ao balanço na área da Precipitação.

As fronteiras do modelo podem ser melhor visualizadas na Figura 24, delimitadas pelo tracejado vermelho. Essa figura representa, de forma um pouco mais detalhada, o fluxo do licor na área da Precipitação. O licor proveniente da Área da Filtração é armazenado no tanque 35A, de onde segue para a etapa de Evaporação. Essa etapa permite o controle da concentração de soda no licor (teor cáustico ou TC) e o controle de volume total de licor na Refinaria. Após a evaporação, o licor passa por aquecedores, onde sofre a troca térmica necessária para adentrar a Área da Precipitação, através do tanque de armazenamento de licor verde (tanque 45A). A partir desse tanque, o licor começa a percorrer o circuito de precipitadores que promove o tempo de residência suficiente para que se obtenha um bom rendimento do processo. Uma vez obtida a pasta de hidrato, a mesma sofre um processo de classificação granulométrica, que nos permite separar o hidrato mais fino, que voltará para o início da Precipitação (sementes) do mais grosso (produto), que será encaminhado para a Calcinação. Uma vez removida a parte sólida (ou seja, o hidrato), o licor resultante passa a ser denominado licor fraco ou licor usado e é armazenado no tanque 45E (tanque de armazenamento de licor usado), de onde vai para outros pontos da Refinaria.

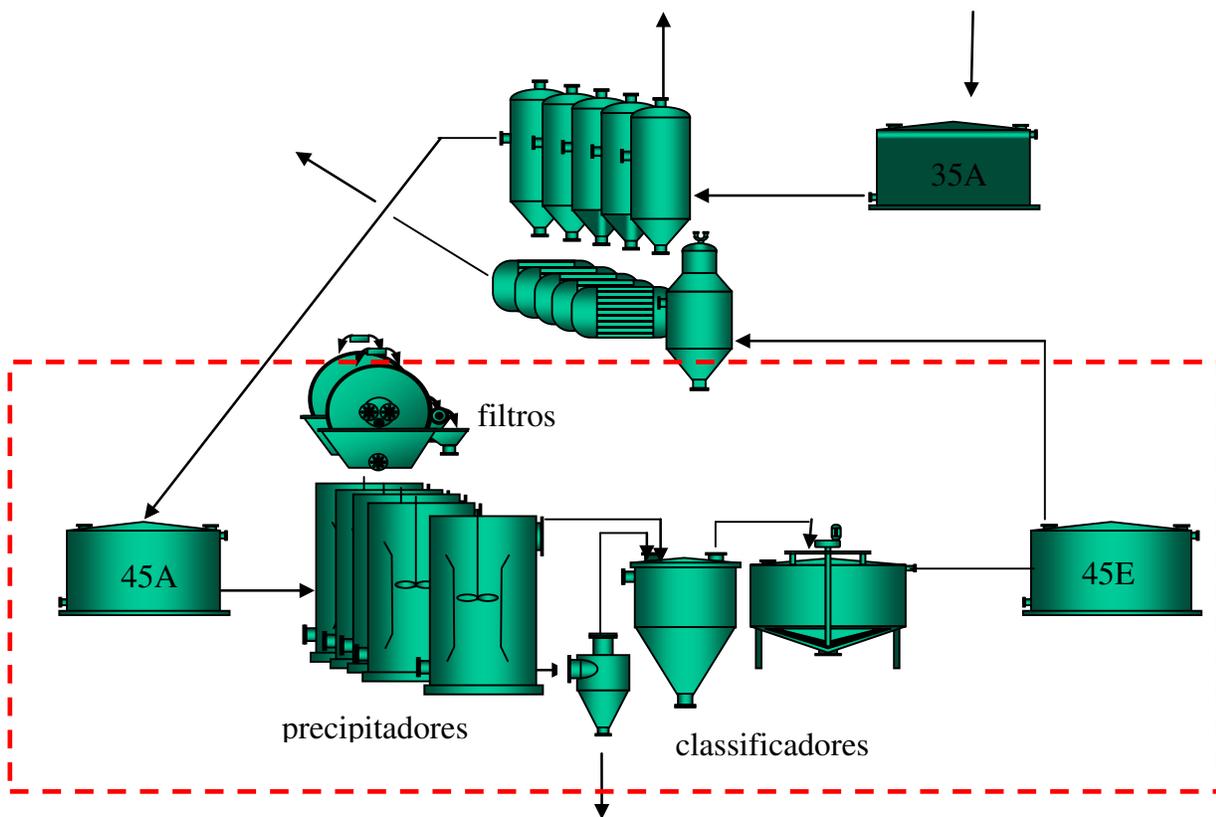


Figura 24: Fronteiras do balanço de ferro na Recuperação.

Considerações:

Ao fazer o balanço de massa, foram feitas as seguintes considerações:

- As características das sementes (hidrato fino) são constantes e estas permanecem em reciclo na precipitação. Como o inventário de sólidos em processo na Precipitação é da ordem de 42.000 toneladas, a renovação desse material seria tão lenta que o teor de ferro nas sementes pode ser considerado o mesmo do hidrato enviado para a Calcinação.
- Todo o ferro presente no licor se incorpora ao hidrato e portanto, é precipitado, logo, a quantidade de ferro que vai para o tanque 45E é considerada desprezível.
- Os sólidos em suspensão no licor do tanque 35D (também conhecidos por sólidos no 35D) contém cerca de 41% de  $Fe_2O_3$  com base dados históricos mensais,

coletados entre 2003 e 2005 (fonte: relatório de processo da Alumar, denominado Wallpaper). O tanque 35D é o tanque de armazenamento de licor proveniente do transbordo dos espessadores, ou seja, é o tanque que alimenta a etapa de filtração).

- A proporção entre a massa de “filter-aid” adicionado aos sólidos e a massa dos sólidos em suspensão no tanque 35D, se mantém nos sólidos suspensos no licor do tanque 35A. O “filter-aid” é um aditivo de filtração, preparado a partir de cal hidratada ou leite de cal, usado para aumentar a porosidade da torta.
- O percentual de sólidos no tanque 35A depende da dosagem de “filter-aid” nos filtros. Quanto maior a dosagem menor o percentual de sólidos.
- O teor de sólidos do tanque 45 A pode ser estimado através do teor de sólidos do tanque 35 A , a partir de uma regra de 3 com o TA (total alcalino) dos dois tanques. Entre esses dois tanques, o únicos processos existentes são a evaporação e a troca térmica. Como só ocorre uma redução de volume, a estimativa descrita acima é considerada pertinente.
- Todo o Ferro que entra no processo é proveniente apenas do tanque 45A. Ou seja, estão sendo desconsideradas possíveis entradas de ferro por adição de água do lago de resíduo (usada anteriormente para selagem de bombas e lavagem de piso), por corrosão de equipamentos, etc.
- Considerou-se a razão entre as densidades dos fluxos a 25°C e a temperatura de trabalho como fator de correção dos fluxos LTP (f0) e LXP (f1).
- Por escolha própria, o balanço foi feito com base em 1 hora de produção de alumina SGA.

### **Equações Utilizadas:**

*Entrada de Ferro = Saída de Ferro*

$$m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ licor } 45A + m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ sólidos } 45A = m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} + m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SL } 45E$$

Onde:

$$1. m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ licor } 45A = \text{LTP} * [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ GL } 45A] \quad (\text{Kg})$$

$$2. m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ sólidos } 45A = \text{LTP} * [\text{sólidos } 45A] * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (sólidos)} \quad (\text{Kg})$$

$$2.a \quad [\text{sólidos } 45A] = [\text{sólidos } 35A] * (TA \ 45/TA \ 35) * 10^{-3} \quad (\text{Kg/KL})$$

$$2.b \quad m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ sólidos } 45A = LTP * [\text{sólidos } 35A] * (TA \ 45/TA \ 35) * 10^{-3} * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (sol.)} *$$

f2 (Kg)

$$3. \quad m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} = \text{Produção} * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} \quad (\text{Kg})$$

$$3.a \quad \text{Produção} = LTP * \text{yield} \quad (\text{Kg})$$

$$3.b \quad m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} = LTP * \text{yield} * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} \quad (\text{Kg})$$

$$4. \quad m \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SL } 45E = LXP * [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SL}] \quad (\text{Kg})$$

A partir das equações acima, temos a equação geral:

$$LTP * [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ GL } 45A] + LTP * [\text{sólidos } 35A] * (TA \ 45/TA \ 35) * 10^{-3} * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (sólidos)} = LTP * \text{yield} * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} + LXP * [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SL}] \quad (1)$$

Colocando-se o termo  $\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA}$  em evidência, obtemos a equação do balanço:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA} = f_0 [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ GL } 45A] / \text{yield} + f_0 [\text{sólidos } 35A] * (TA \ 45/TA \ 35) * 10^{-3} * \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (sólidos)} / \text{yield} - (f_0/f_1) * (LXP/LTP) * [\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SL}] / \text{yield} \quad (2)$$

Onde:

- $\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ SGA}$  => Percentual de óxido de ferro na Alumina (também denominada SGA).
- $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ GL } 45A]$  => Concentração de óxido de ferro no licor verde (tanque 45A).
- $[\text{sólidos } 35A]$  => Concentração de sólidos no 35A
- TA 45 => Total alcalino no 45A (g/L)
- TA 35 => Total alcalino no 35A (g/L)
- $\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ (sólidos)}$  => Porcentagem de óxido de ferro nos sólidos de 35A
- LXP => Fluxo de licor que deixa a precipitação (kL/h)
- LTP => Fluxo de licor para a precipitação (kL/h)
- $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SL}]$  => Concentração de óxido de ferro no licor fraco (tanque 45E)
- $f_0$  => Fator de correção da densidade devido a variação de temperatura do LTP entre coleta e amostra
- $f_1$  => Fator de correção da densidade devido a variação de temperatura do LXP entre coleta e amostra

- $f_2 \Rightarrow$  Fator de ajuste da concentração de sólidos devido a adição de “Filter-aid”.

O último termo da equação (2)  $((f_0/f_1) * (LXP/LTP) * [Fe_2O_3_{sL}] / yield)$  foi considerado nulo, uma vez que a concentração do ferro no licor fraco é muito próxima ao equilíbrio de solubilidade do ferro no licor, ou seja, pode ser considerada desprezível. Dados históricos mostraram que enquanto as concentrações de ferro no 45A giram em torno de 8 e 12 mg/L e a concentração no 35A assume valor médio de 5 mg/L, os valores assumidos pelo licor do 45E apresentam média de 0,5 mg/L. Alguns destes dados podem ser vistos na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Concentração de ferro no tanque 45E.

Data	Conc. Ferro (mg/L)
24/11/2005	0,27
25/11/2005	0,00
29/11/2005	0,47

Assim, tem-se a equação final do balanço de ferro na Recuperação (3):

$$\%Fe_2O_3_{SGA} = f_0 [Fe_2O_3_{GL\ 45A}]/yield + f_0[sólidos\ 35A] * (TA\ 45/TA\ 35) * 10^{-3} * \%Fe_2O_3(sólidos)/(f_2 * yield) \quad (3)$$

### 6.1.1. Validação do Balanço de Ferro na Recuperação

Foram utilizados dados mensais do período de 2003 a 2005 (fonte: wallpaper), dados diários do período de 10/01/2005 a 24/10/2005 e dados semanais, por indisponibilidade de histórico, para a concentração do ferro no licor do 45A. O período foi escolhido de forma a não contemplar períodos no qual o processo sofreu contaminações conhecidas de ferro.

Em princípio, foi verificada a consistência da equação obtida pelo balanço de massa, por meio de uma simulação, a partir da média dos dados no período de 10/01/2005 a 24/10/2005. O percentual de ferro obtido pelo balanço mostrou-se coerente com o valor histórico calculado através da média do teor de ferro no produto no período. Estes resultados são mostrados na Tabela 3 abaixo.

De acordo com as considerações iniciais, por ser uma simplificação do balanço de massa, não foram inseridas no modelo, variáveis que expressem contaminações pontuais do processo, por exemplo, contaminação de água de mangueira com lama, por ser o sobrenadante do lago de resíduos de bauxita e repolpagem de hidrato, quando se coloca no processo da precipitação, hidrato produzido em um outro período, para manter o inventário de sólidos da Precipitação. Um desvio de 18% da média nos indica que o modelo proposto precisa de um refinamento, contudo apresenta coerência.

Tabela 3: Avaliação da coerência do modelo proposto.

Variável	Médias	Desvio Padrão
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 45A (kg/kl)	0,008	0,005
sólidos 35A (g/kl)	5,439	4,858
TA 45 A	304,0	4,760
TA 35 A	293,9	4,869
Yield	89,67	2,868
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hidrato	0,013	0,005
Fator (f0)	0,979	
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na alumina (real)	0,013	
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na alumina (esperado)	0,011	
<b>Diferença</b>	<b>02</b>	<b>0,0</b>

Numa primeira avaliação da equação obtida, foi feita uma comparação entre os resultados gerados pelo modelo, a partir de dados mensais no período de janeiro de 2003 a dezembro de 2005, com os dados históricos para o percentual de ferro na alumina, também no mesmo período e frequência. Essa comparação pode ser visualizada na Figura 25 . No período entre dezembro de 2003 e fevereiro de 2004, a planta sofreu um grande distúrbio na Filtração. Nesse período, o modelo se mostrou muito mais sensível às variações causados por esse distúrbio do que o comportamento real do percentual de ferro na alumina. Já no período de março a outubro de 2004 , os resultados gerados pelo modelo mostraram-se próximos aos dados históricos. Contudo, a partir de novembro de 2004 pode ser observado o início de um novo comportamento: a previsão do modelo sempre inferior aos dados reais. Esse período coincide com o momento em que a Alumar começa a receber bauxitas com o teor de ferro total cada vez menores.

Como dados mensais podem atenuar possíveis variações no processo, partiu-se

para a validação do modelo com dados semanais, conforme pode ser visto na Figura 25. Não foi possível fazer uma simulação com dados diários, uma vez que não se dispunha da análise de ferro solúvel no licor verde (tanque 45A) na frequência diária.

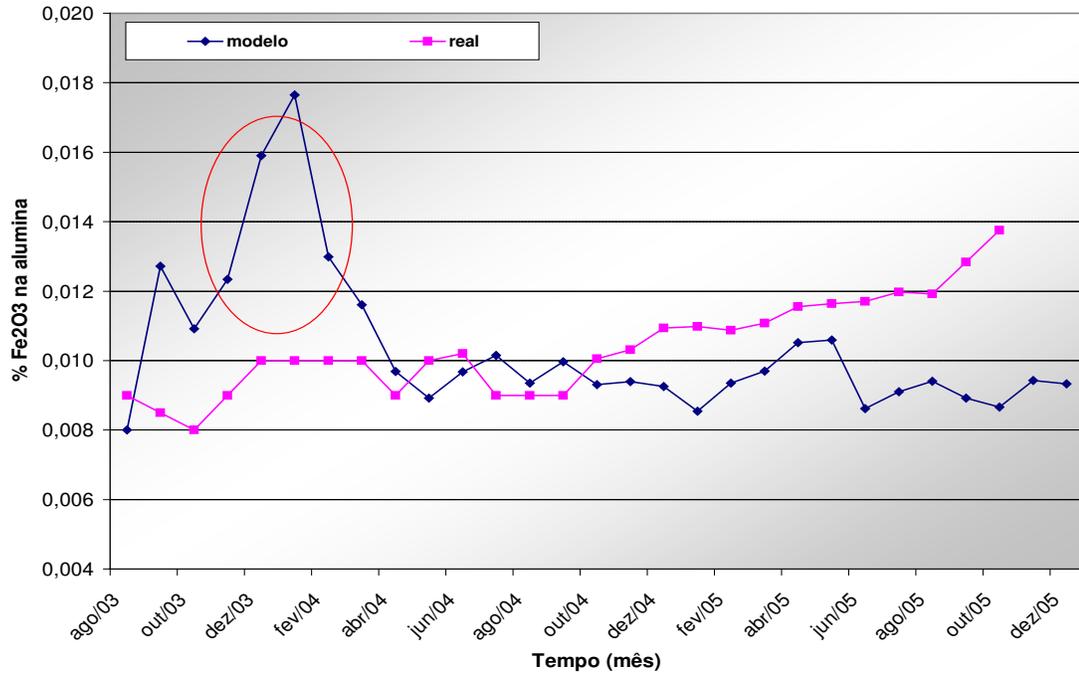


Figura 25: Validação do modelo com dados mensais.

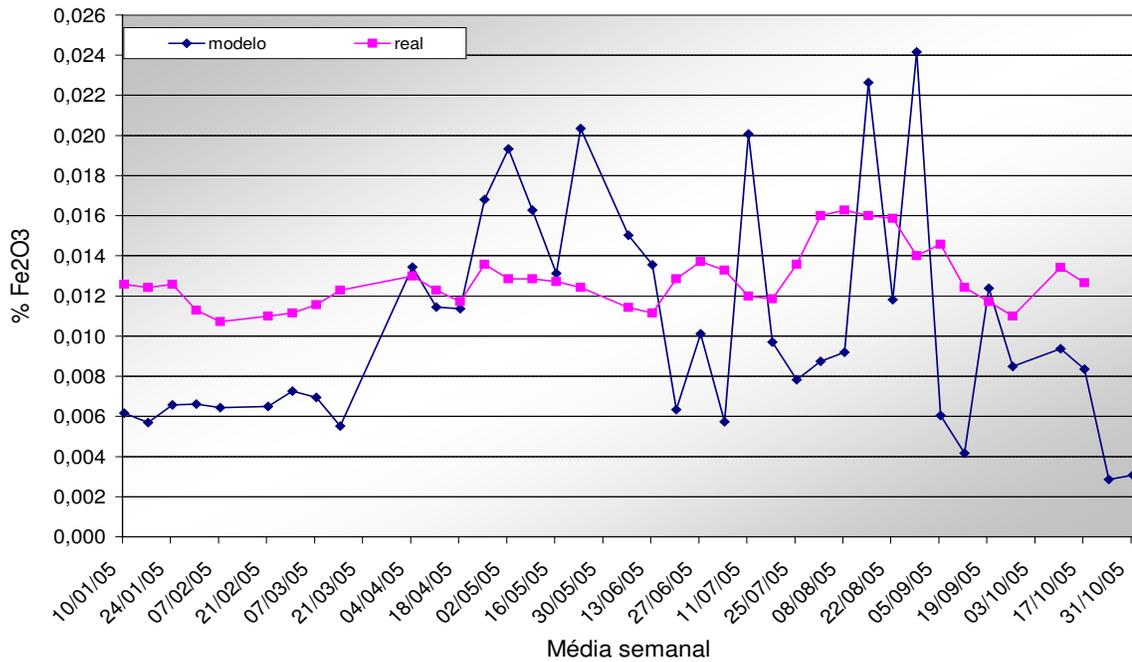


Figura 26: Validação do modelo com dados semanais.

A Figura 26 deixa claro que o modelo proposto precisava de ajustes matemáticos (deslocamentos) ou que havia oportunidade em uma das entradas do modelo.

Sabe-se que existe um tempo de residência entre o tanque 45A (alimentação da precipitação ou entrada do processo) e a alimentação dos calcinadores (saída), o que levaria os dados referentes a alimentação a serem deslocados em relação à saída do modelo (teor de ferro na alumina). Experiências práticas e análise de dados históricos nos diz que esse tempo de residência gira em torno de 24 a 48hs para o licor. Contudo, por limitações de histórico de valores de ferro solúvel no licor do tanque 45A (a análise é feita somente semanalmente), o intervalo mínimo de deslocamento a ser aplicado seria 7 dias. Foram aplicados, então, deslocamentos de 14 e 7 dias e ajustes matemáticos na curva. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. As linhas amarelas na Figura 28, correspondem ao intervalo de confiança das análises de percentual de ferro na alumina.

Constatou-se que o melhor deslocamento para o modelo, entre os dois intervalos propostos, seria o de 7 dias. O período utilizado foi de janeiro a outubro de 2005.

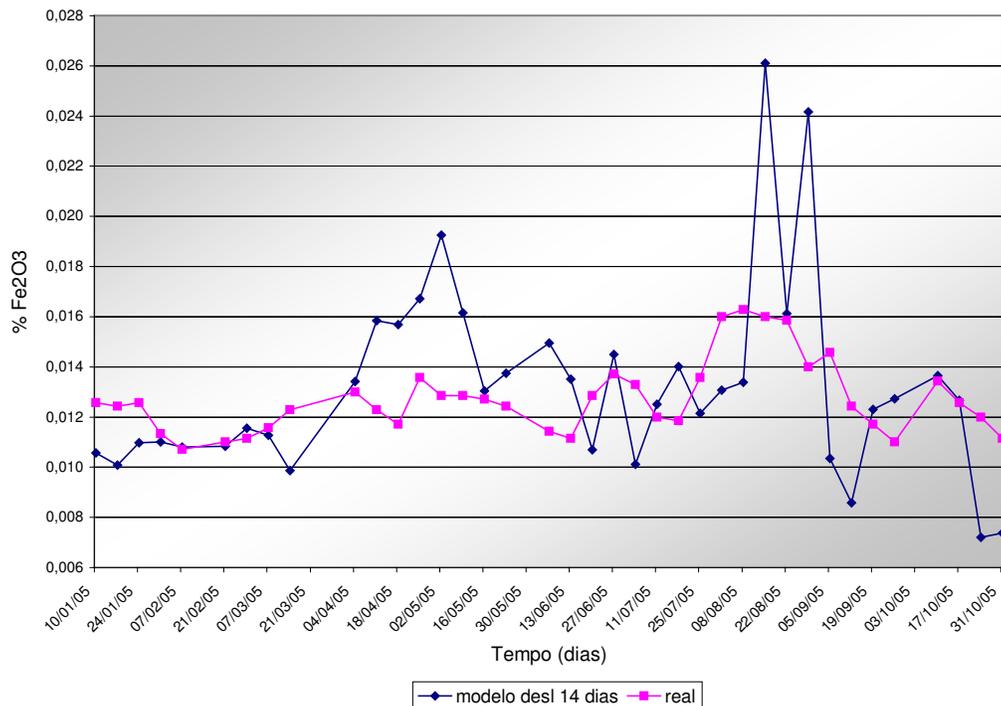


Figura 27: Validação do modelo da Recuperação – deslocamento de 14 dias.

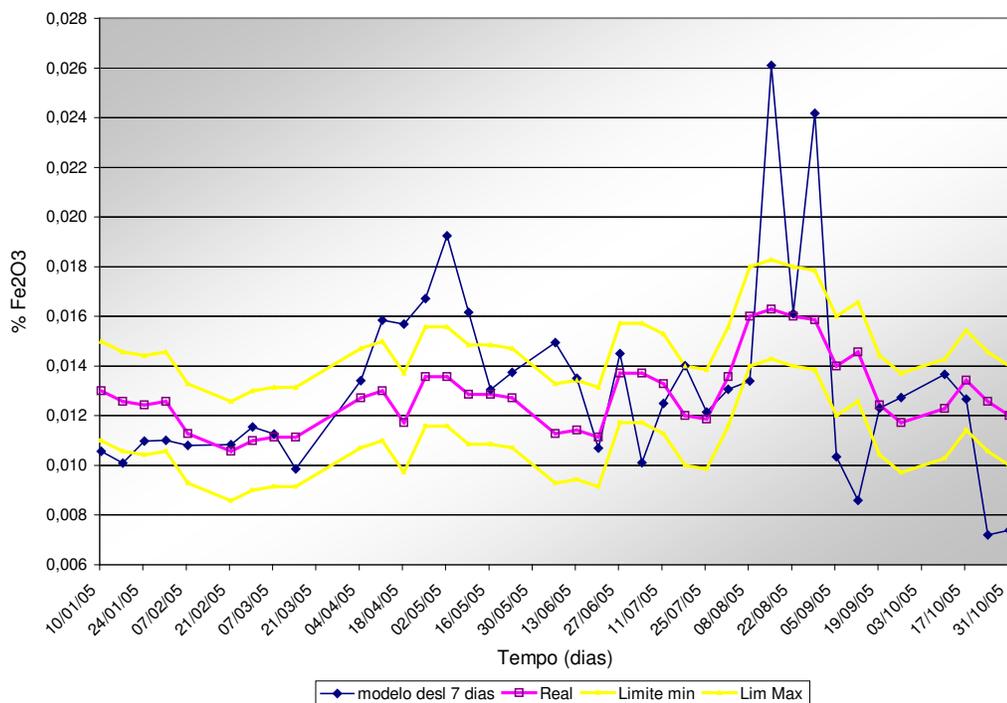


Figura 28: Validação do modelo da Recuperação – deslocamento de 7 dias

De qualquer forma, com o intuito de refinar o modelo, foi solicitado ao Laboratório análises diárias do teor de ferro no licor para se determinar com maior acuracidade, qual seria o melhor intervalo de deslocamento.

Ao correlacionarmos o teor de ferro na alumina, previsto pela equação 3 (com entradas deslocadas em 7 dias), com os valores de ferro total na bauxita (amostra moinho – linha verde na Figura 29), no período de janeiro a outubro de 2005, percebeu-se que previsibilidade do modelo ficava extremamente prejudicada quando o teor de ferro total era menor ou igual a 11%, como pode ser visualizado na Figura 29. Sabe-se que, nesses casos, o impacto do ferro solúvel é bastante elevado e a presença de ferro, sob a forma de compostos coloidais é bastante provável. Essa observação foi um forte indicativo de que a análise de ferro solúvel no 45A, poderia estar reportando valores menores do que os reais.

Outros fatores parecem também influenciar na previsibilidade do modelo proposto:

a repolpagem de hidrato armazenado (período destacado em vermelho na Figura 29) e o início da operação do ARB4 (período destacado em azul na Figura 29). A repolpagem consiste em alimentar parte da Precipitação, com hidrato produzido previamente e armazenado nos pátios ou silos infláveis. Esse material sofreria uma contaminação adicional de ferro durante seu manuseio. Essa tipo de contaminação ainda é uma hipótese e encontra-se atualmente em estudo.

Já no caso do início da operação do ARB4 (lago de resíduos de bauxita), a contaminação se daria através do arraste de lama do lago ao se trazer o sobrenadante do lago (água do lago) de volta para a planta, para ser usada como água de selagem nas bombas, lavagem de área, entre outras aplicações. Os sólidos (lama) presentes na água contaminaria a Precipitação e, em menor grau, a Calcinação, através da lavagem eventual dos filtros com água de mangueira (água do lago). Usar a água (sobrenadante) do lago de resíduo de bauxita é uma prática comum e bastante necessária para que se reduza o consumo de soda de uma Refinaria. Projetos de substituição de água de selagem e a introdução de sistemas de identificação rápida de contaminação da água foram implantados para minimizar esse impacto.

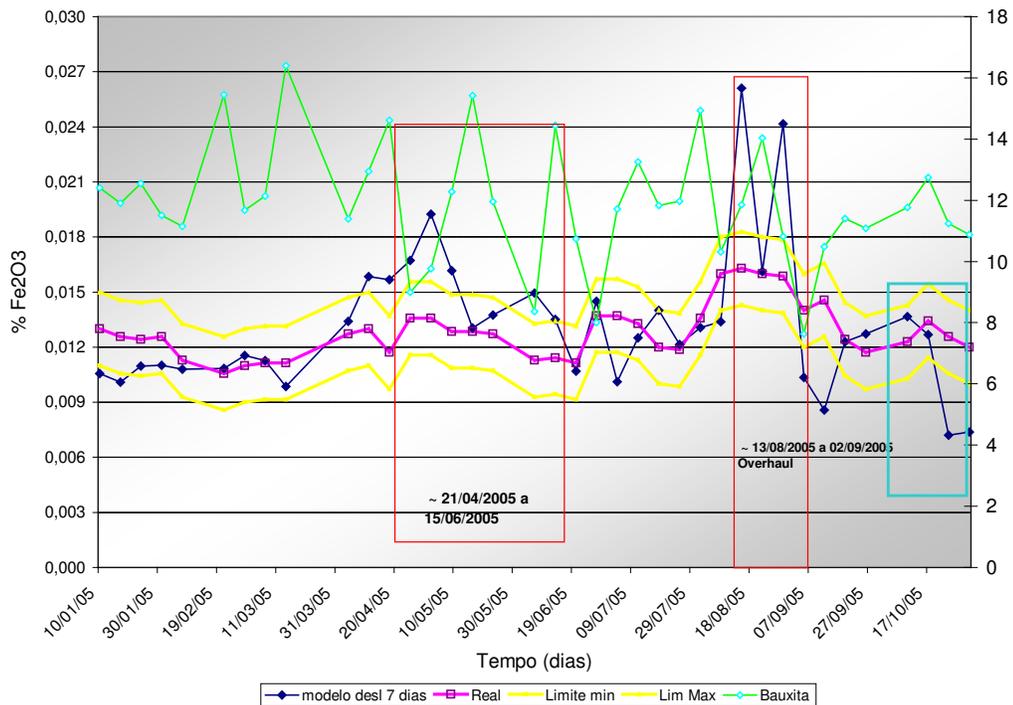


Figura 29: Possíveis impactos na previsibilidade do modelo da Recuperação.

A equação 3 com deslocamento de 7 dias, também chamada de modelo da Recuperação, é composta por dois termos: um deles referente ao impacto dos sólidos presentes no licor verde no teor de ferro da alumina e o outro referente ao impacto do ferro solúvel no licor verde. Observando a Figura 30, embora com os dados deslocados em 14 dias, pode-se perceber que o impacto do ferro solúvel (em azul) é bastante superior ao causado pelos sólidos. Assim, visando melhorar a acurácia do modelo encontrado, optou-se por fazer uma investigação mais detalhada a cerca dos resultados de ferro solúvel no licor.

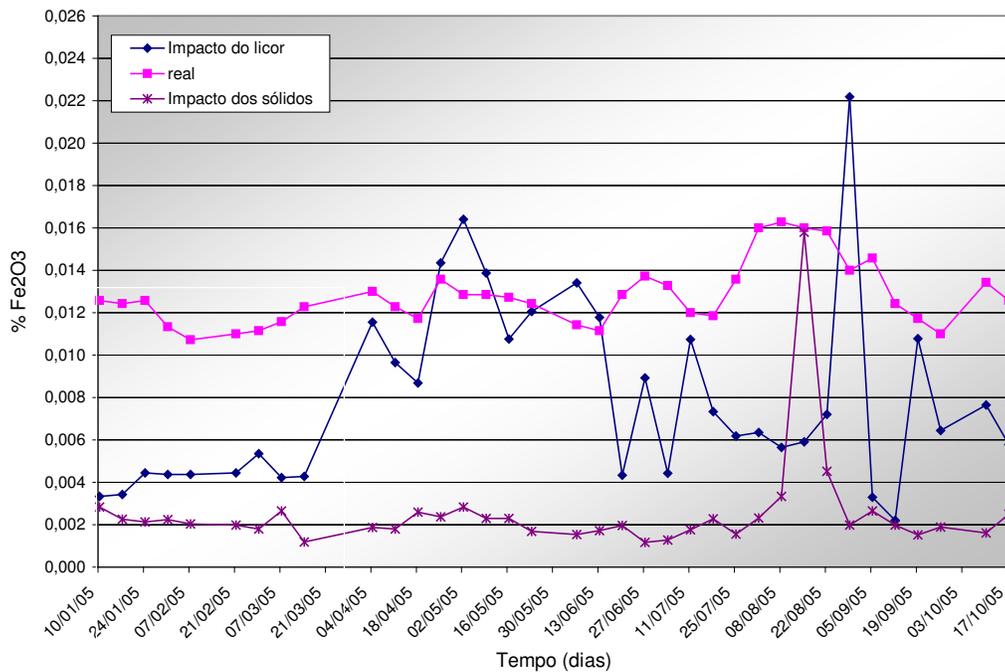


Figura 30: Verificação da sensibilidade dos termos do modelo.

### 6.1.2. Análise de sensibilidade das variáveis

Dentre as variáveis analisadas, a que apresentou valores que pareceram ser incoerentes foi a concentração de ferro no licor. A Figura 31 relaciona o percentual de ferro na alumina com os valores de sólidos no “green liquor” (GL mud) – calculado no

tanque 35A, partindo do princípio de que estes sólidos contem 40% de ferro (dados históricos da planta). Considerou-se uma faixa de 0 a 30 g/kL de sólidos suspensos no 35A (tanque de armazenamento de licor verde, situado após a filtração). Dados históricos mostram valores em torno de 6 g/kl.

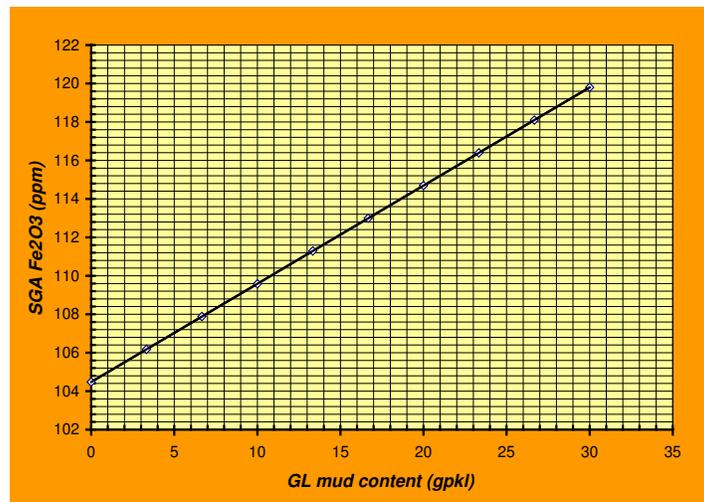


Figura 31: Teor de sólidos no licor verde vs. teor de ferro na alumina.

Verifica-se que partindo de valores extremos, a variação do ferro no produto final é muito pequeno. Uma variação de 15 ppm no teor de ferro na alumina para uma faixa de 0-35 g/kL de sólidos no 35A, torna o impacto dessa variável muito pequeno.

Considerando o percentual de ferro na alumina comparada a dosagem de auxiliar de filtração (filter aid), verifica-se que o aumento de “filter-aid” provoca um decréscimo no percentual de ferro no produto, porém, este decréscimo não é significativo. Aumentando a dosagem de 8g para cada 1g de sólidos em suspensão para 16, o dobro do que usamos atualmente, os valores de ferro no produto caíram apenas de 114 ppm para 113 ppm. Esse comportamento é demonstrado na Figura 32.

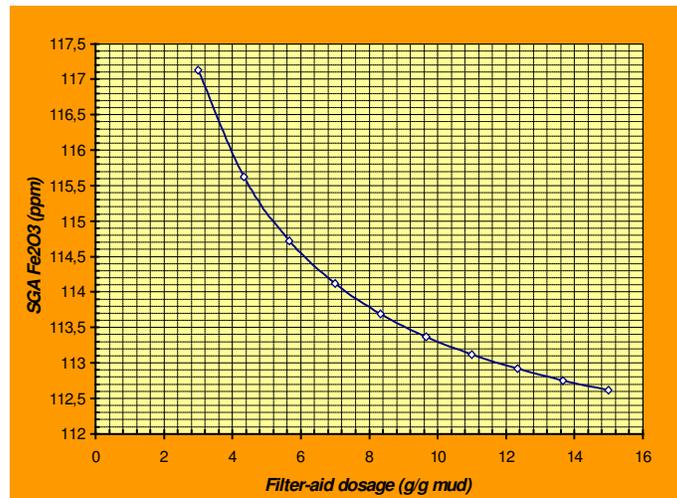


Figura 32: Análise de sensibilidade do teor de ferro na alumina em relação a dosagem de filter aid.

Já a Figura 33 relaciona o percentual de ferro na alumina com o ferro na lama ou sólidos (“mud iron”) que corresponde aos valores do percentual de ferro os sólidos remanescentes do “blow off”. O gráfico assume valores para o eixo x de 0% (zero por cento) a 100% (cem por cento). O valor mínimo corresponde a um resíduo completamente isento de ferro enquanto que o segundo valor corresponde a um resíduo composto apenas por ferro. Como citado, os valores médios para essa porcentagem giram em torno de 40%. Mesmo considerando os extremos do intervalo, a variação máxima no teor de ferro no produto final seria de 6 ppm, o que pode ser considerado desprezível.

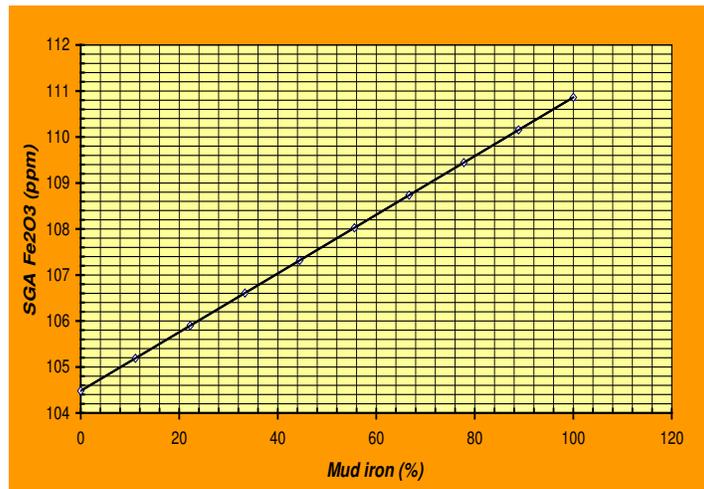


Figura 4.7: Gráfico da sensibilidade do SGA Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ppm) em relação a mud iron (%)

Figura 33: Análise de sensibilidade do teor de ferro na alumina em relação ao percentual de sólidos remanescentes no blow off.

A Figura 34 relaciona o percentual de ferro na alumina a evaporação no prédio 40/42 (ao “B40 evaporation”). Como não há análises de sólidos no tanque 45A, estes valores são calculados a partir dos valores coletados no tanque 35A. Porém, se faz necessário calcular os verdadeiros valores da concentração de sólidos no tanque 45A. Como no prédio 40 (prédio de troca térmica) há apenas troca térmica, pode-se fazer uma correção a partir dos valores do volume de vapor que deixa o prédio proveniente do licor. Uma outra forma de calcular estes dados é fazer uma razão entre o TA (Total Alcalino) nos tanques 35A e 45A. Esta razão corrige a concentração no GLQ.

A vazão de vapor gerada no prédio 40 (quarenta) variou de 0 kl/h (supondo que não há evaporação) a 300 kl/h. O volume evaporado por hora no prédio 40 (quarenta) gira em torno de 100 kl. Verifica-se que entre os dois extremos temos uma variação menor que 1 ppm na alumina no produto.

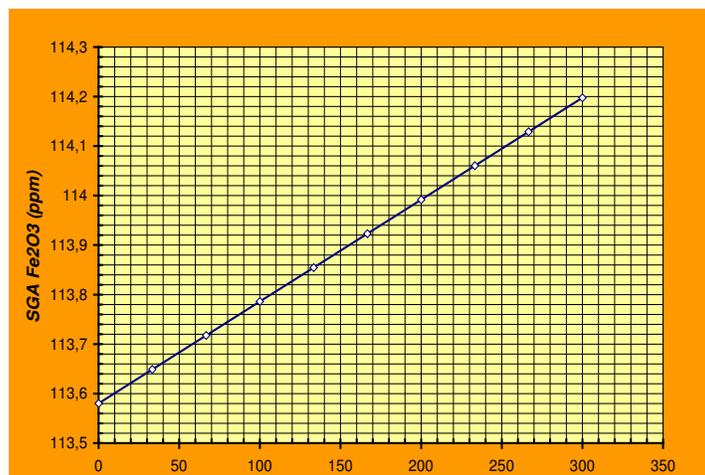


Figura 34: Análise de sensibilidade do teor de ferro na alumina em relação a Evaporação no prédio 40.

A Figura 35 relaciona o percentual de ferro na alumina com relação ao fluxo de licor para a precipitação (“LPT flow”). O LPT flow – “liquor to precipitation flow” – corresponde ao fluxo de licor rico em Alumina que chega para ser precipitada na Área da Precipitação, estes valores do LPT podem variar entre 1500 a 2000 kl/h. O intervalo utilizado para verificar a sensibilidade da variável mostra que há uma queda do ferro com o aumento do LPT, porém, este aumento é insignificante pois não chega a 1 ppm dentro do intervalo observado.

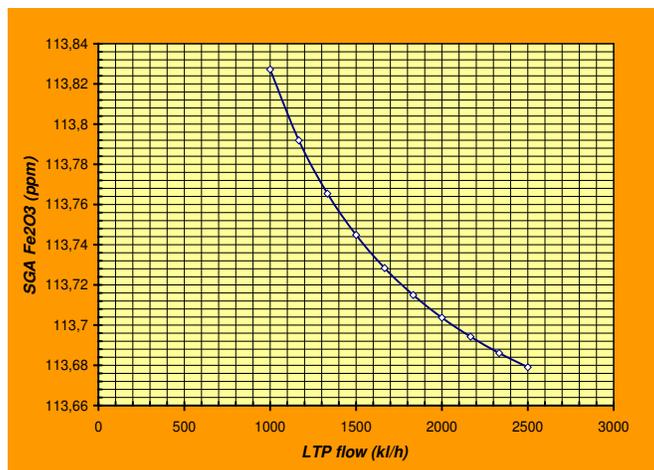


Figura 35: Análise de sensibilidade do teor de ferro na alumina em relação ao fluxo de licor verde para a Precipitação.

A Figura 36 relaciona o percentual de ferro na alumina com o rendimento do processo da Precipitação (“yield”), que corresponde a quando de Alumina em g/l podemos retirar ao longo de Precipitação. Os valores do yield atualmente na ALUMAR giram em torno de 90 g/l. Uma variação de 10 g/l (85 a 95 g/l) no yield causou uma queda de 13 ppm na alumina. Ou seja, para cada aumento de 0,77g/L, tem se uma queda de 1 ppm na alumina.

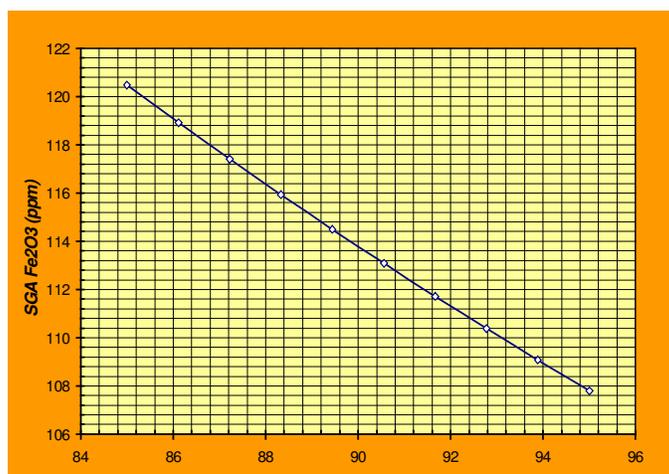


Figura 36: Análise de sensibilidade do teor de ferro na alumina em relação rendimento da Precipitação.

A Figura 36 relaciona o percentual de ferro na alumina SGA com o c“GL soluble iron” ), que correspondem ao ferro solúvel no 45A. Das variáveis analisadas até aqui, essa

é a que apresenta o impacto mais significativo.

Os valores médios de ferro solúvel no 45A são em torno de 0,01 g/l e podem variar de acordo com o teor de ferro na bauxita. Cálculos mostram que cerca de 95 % do ferro na alumina é proveniente do ferro solúvel no licor. Para os valores médios das variáveis do modelo, uma alumina com teor de 107 ppm de ferro seria composta de 104,5 ppm de ferro proveniente do licor e apenas 2,5 ppm de ferro proveniente dos sólidos suspensos no licor verde. Assim, uma variação acentuada do ferro no licor pode causar altas variações no teor de ferro no produto como observado na Figura 37.

A faixa de ferro solúvel no licor adotada para a análise de sensibilidade dessa variável foi entre 0,005 g/l e 0,015 g/l. A média dos valores encontrados na ALUMAR durante o ano de 2005 foi de 0,0075 g/l. Para esta variação de 0.01 g/l de ferro solúvel no licor, a variação obtida no teor de ferro do produto foi de 111 ppm, saltando de 58 ppm no início para 169 ppm no final. Estes valores são extremamente significativos visto que o nosso alvo de ferro na Alumina SGA é da ordem de 120 ppm. A taxa de elevação de ferro no licor é linear e corresponde a 11,1 ppm de ferro no Alumina para 1 ppm de ferro no licor do 45A.

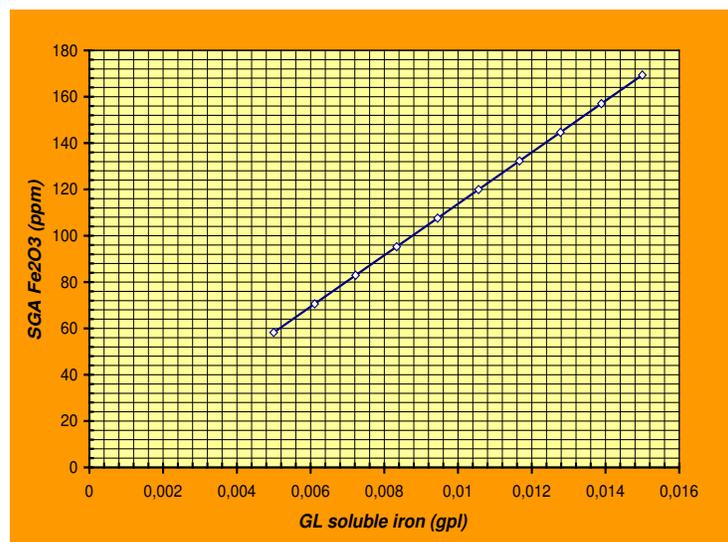


Figura 37: Análise de sensibilidade do teor de ferro na alumina em relação ao teor de ferro solúvel no licor verde.

### 6.1.3. Validação dos resultados de ferro solúvel no licor

Uma vez que a variável ferro solúvel no licor é a de maior impacto no modelo gerado, optou-se reescrever a equação principal de forma a utilizar como entrada os resultados de ferro na alumina e saída o teor de ferro solúvel no licor. As análises de ferro na alumina são realizadas por fluorescência de Raios X e são certificadas pela norma ISO 9001:2000, logo seria uma referência quanto a exatidão dos valores históricos de ferro solúvel no licor verde.

Assim, isolando o termo  $[Fe_2O_3 \text{ GL } 45A]$  e eliminando o último termo como feito anteriormente, a equação principal tomou a seguinte forma:

$$[Fe_2O_3 \text{ GL } 45A] = \text{yield} * \%Fe_2O_3 \text{ SGA} - [\text{sólidos } 35A] * (TA \text{ } 45/TA \text{ } 35) * 10^{-3} * \%Fe_2O_3(\text{sólidos}) \quad (4)$$

A Figura 38 mostra, em azul, os valores de ferro solúvel esperados no 45A. Note que principalmente no início e no final do ano há um desvio elevado. Em face do exposto, Concluiu-se que o método de análise do ferro solúvel no licor ou parte dele poderia não estar adequado para as necessidades da planta.

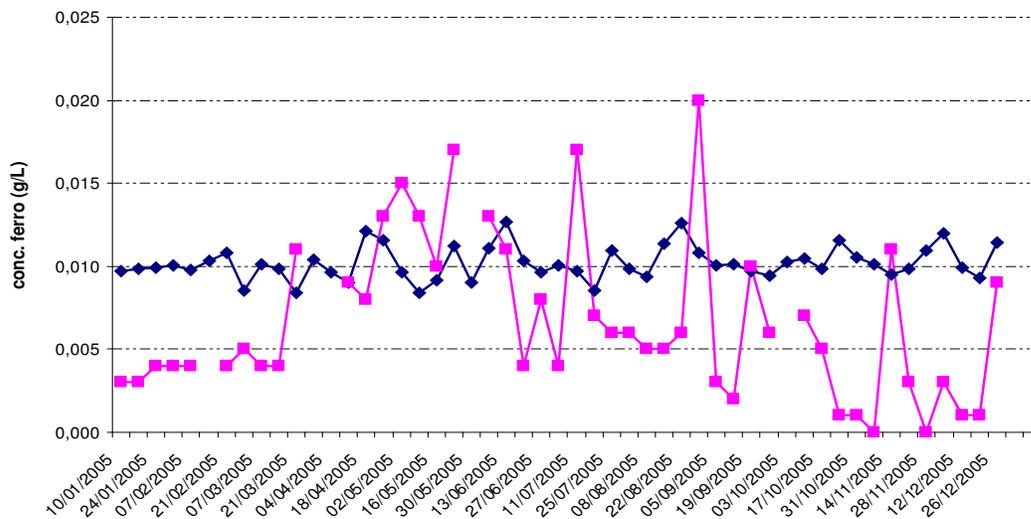


Figura 38: Comparação da concentração do ferro no 45A obtida via modelo com os valores reais (análise de laboratório).

Após um extenso trabalho de testes e pesquisa de métodos em outras plantas da Alcoa, foram feitas diversas modificações no método de análise. A mais significativa delas foi a não filtração do licor, pois verificou-se que o papel de filtro utilizado adsorvia os compostos de ferro coloidal, presentes principalmente em bauxitas com baixo teor de ferro. Isso fazia com que os resultados previstos pelo modelo da Recuperação, fossem, em geral, menores que os obtidos via laboratório.

Uma vez consolidados todos os ajustes, dois meses de testes (de 25 de julho a 25 de setembro de 2007), com análise em frequência diária se sucederam.

A avaliação do modelo proposto foi complementada com o uso do teste estatístico *t-student* para dados emparelhados. Assim, pode-se afirmar, ao nível de significância de 5%, que não se deve rejeitar a hipótese de que a média das diferenças entre os dados de laboratório e a previsão do modelo para o ferro solúvel no licor do 45A. são diferentes. Isto é o modelo proposto representa bem o que ocorre na planta na Área da Recuperação. O resultado desse teste pode ser visualizado, em detalhes na Tabela 4.

Tabela 4: t-Test: Média de dados emparelhados.

Parâmetro	Valor	Desvio
Média	0,01245	0,01280
	38	71
Variancia	2,688E-	8,63E-
	06	07
Observações	42	42
Correlação de Pearson	0,38754	
	82	
Hipótese testada diferença da média	0	
Df	41	
t Stat	-	
	1,4870683	
P(T<=t) two-tail	0,14464	
	74	
t Critical two-tail	2,01954	
	09	

Para se determinar o deslocamento entre a entrada e a saída do modelo, visando compensar o tempo de residência no processo, além da observação dos gráficos com deslocamentos de 1 a 10 dias, foram construídos gráficos XY, onde X era o valor de laboratório e Y, a previsão do modelo. Adicionando uma linha de tendência linear, era esperado que a equação obtida com o coeficiente angular mais próximo de 1, seria um indicativo do deslocamento ideal. Os coeficientes angulares obtidos para deslocamentos de 0 a 10 dias encontram-se na Figura 39. Como se pode observar, os valores obtidos apontavam para o deslocamento de 1, 6 ou 9 dias.

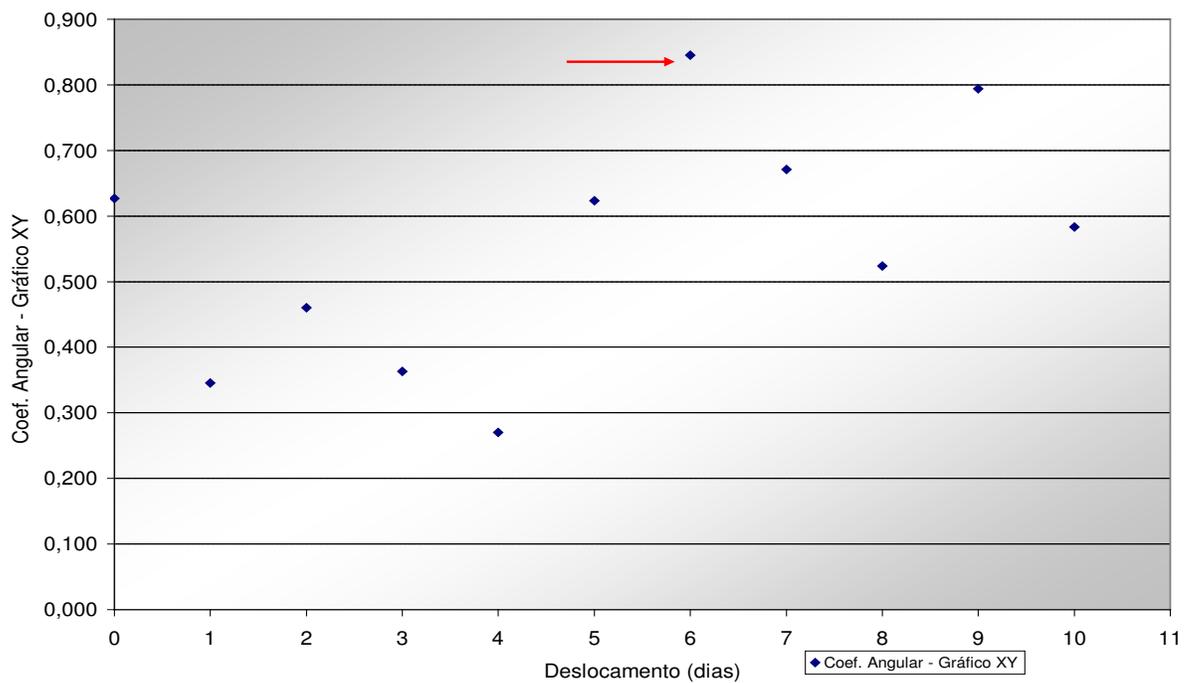


Figura 39: Avaliação do tempo de deslocamento entre os dados.

Somando-se a isso, a observação de outras variáveis de comportamento semelhante, dados históricos e a experiência da engenharia de processo da área, chegou-se ao valor de 6 dias como sendo o mais provável.

Como pode ser observado na Figura 40, a previsibilidade do modelo da Recuperação aumentou consideravelmente e o deslocamento utilizado foi de 6 dias. As linhas amarelas correspondem a variabilidade aceitável para o parâmetro teor de ferro na alumina.

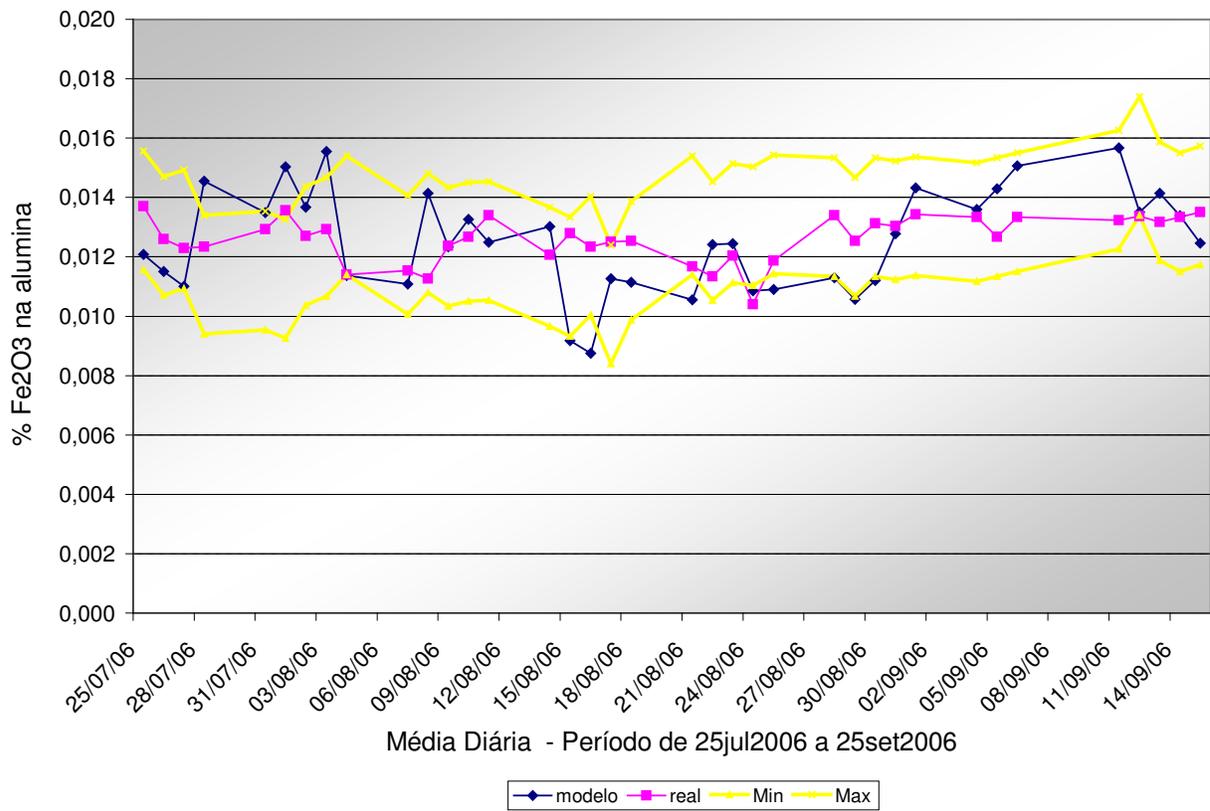


Figura 40: Validação do modelo da Recuperação.

## 6.2. Balanço de Ferro na Extração

Nesta etapa busca-se desenvolver um modelo capaz de prever o comportamento do óxido férrico no tanque 45A (tanque de armazenamento de licor verde situado na entrada da Precipitação), a partir do teor de ferro presente na bauxita e das principais condições de processo.

A equação fundamental aqui obtida será integrada a equação fundamental obtida no balanço na área da Recuperação (equação 2), de forma a obter-se um modelo que represente o comportamento do ferro na Refinaria como um todo. As fronteiras dessa etapa do balanço podem ser visualizadas na Figura 42, delimitada pela linha pontilhada.

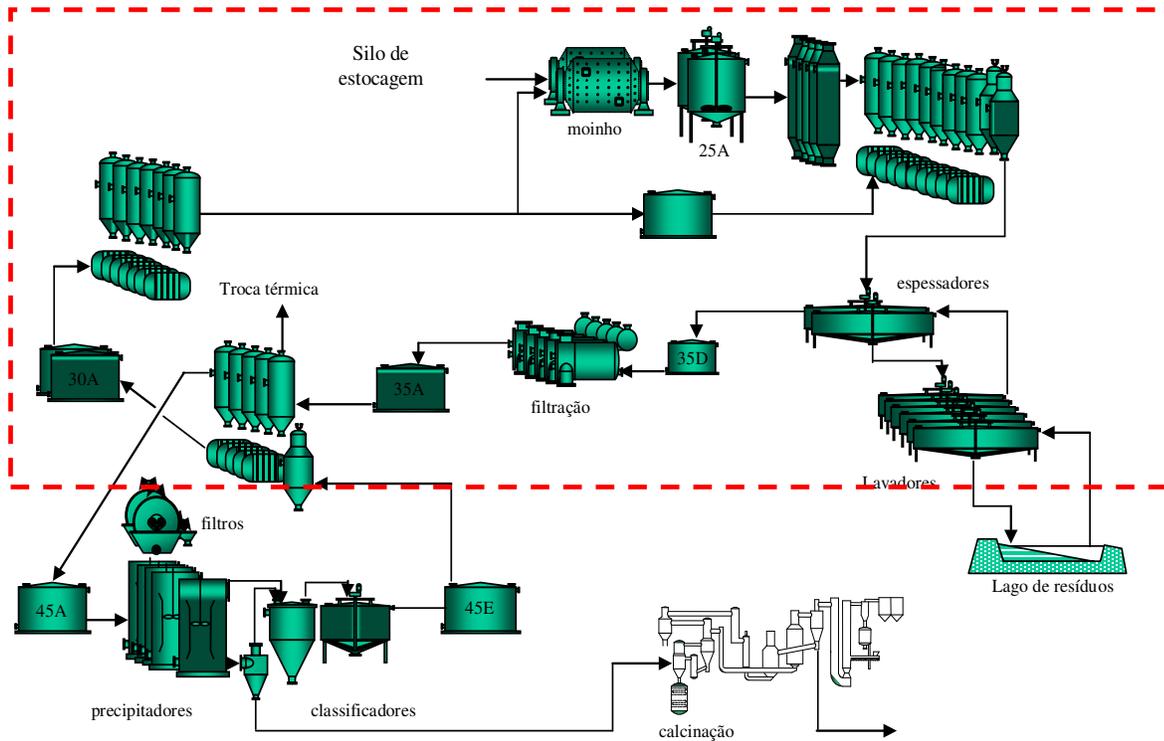


Figura 41: Fronteiras do balanço de ferro na Extração.

A bauxita armazenada no silo de estocagem é processada no moinho com a ajuda de uma corrente de licor fraco, conforme pode ser visualizada na Figura 41. Essa pasta segue para os tanques 25A onde é submetida a um tempo de residência de cerca de 8

horas sob recirculação em oito. De lá, a pasta sofre a adição de licor usado aquecido e segue para os digestores, onde permanece por cerca de 30 minutos. É resfriada e despressurizada ao passar pelo vaso Blow off e pela bancada de vasos de flash. Ao sair da bancada de vasos de flash, a pasta com temperatura próxima a 108oC, é encaminhada para os espessadores, onde sofre decantação. Os espessadores também recebem o sobrenadante do primeiro lavador, através do tanque 35H. O licor de transbordo dos espessadores segue para o tanque 35D, de onde vai a etapa de filtração e a corrente de fundo segue para o circuito dos lavadores que termina no lago de resíduo de bauxita (ARB). Entre o tanque 35D e o prédio de Filtração ocorre a adição de um aditivo de filtração denominado filter aid. Após a Filtração, o licor já clarificado fica armazenado no tanque 35A, de onde vai alimentar o prédio de Evaporação e em seguida, o prédio de troca térmica, onde terá sua temperatura reduzida para alimentar a Precipitação. O licor usado para digestão é estocado nos dois tanques 30A e deve ter uma concentração cáustica definida. Dos tanques 30A, o licor é bombeado para os aquecedores tubulares do prédio de troca térmica, passando por dois estágios de aquecimento por vapor vivo. (live steam heater, LSH). O licor é sucessivamente aquecido até a temperatura necessária para ser adicionado à pasta de bauxita que vem dos moinhos.

Como a Extração é uma área grande, na Figura 43 pode ser visualizado um esquemático com as principais entradas e saídas de cada etapa que compõe a Área, com exceção da etapa dos lavadores, que para o balanço de ferro não seria relevante.

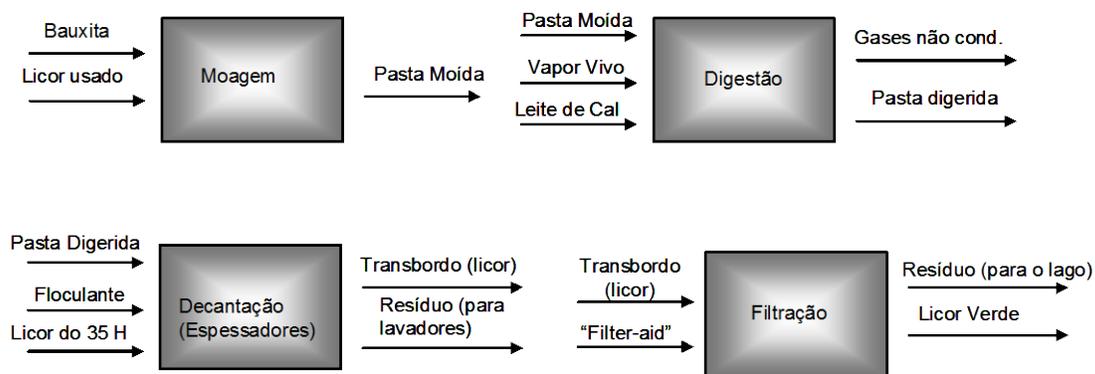


Figura 42: Esquemático de entradas e saídas por Área da Extração.

De forma simplificada, as entradas e saídas na Extração podem ser descritas, de forma condensada, sob a forma de diagrama de entradas e saídas na Figura 43. Dentre as entradas, destaca-se a bauxita como a principal fonte de ferro no processo. Assim, para a realização do balanço, algumas considerações podem ser feitas:

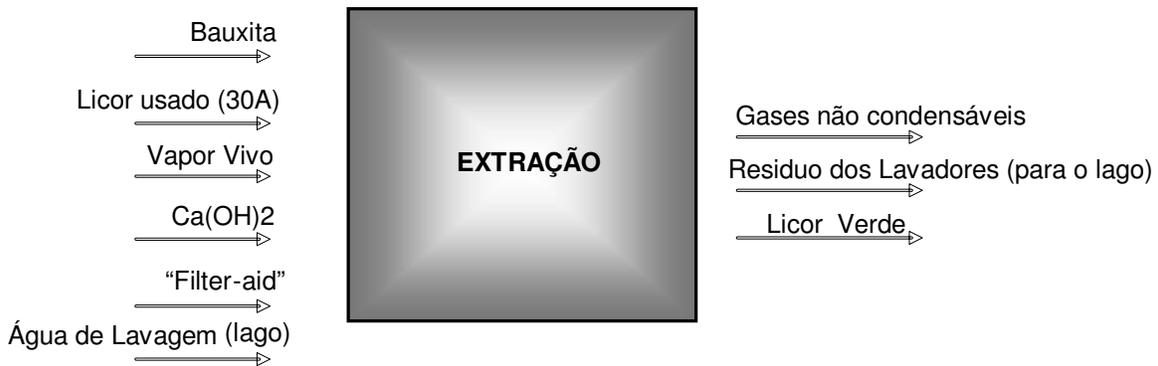


Figura 43: Digrama de entradas e saídas do processo da Extração.

#### Considerações:

- O vapor vivo que entra no processo é isento de ferro.
- A água utilizada para preparar o leite de cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) não contém ferro seja solúvel ou em suspensão, sob a forma de lama. O leite de cal é preparado com água do lago de resíduo de bauxita (sobrenadante) que, apesar de apresentar um teor de ferro solúvel próximo a zero, pode conter ferro como um dos constituintes de eventuais sólidos em suspensão (lama). Sólidos em suspensão na água do lago é uma situação atípica e, portanto, considerado como contaminação pontual.
- A água de lavagem que entra no último lavador não contém ferro seja solúvel ou em suspensão, sob a forma de lama.
- Os gases não condensáveis não contém nenhum composto de ferro disperso.
- O ferro que não é solubilizado nos digestores, assim como a pequena fração de ferro que precipita após a digestão, decanta no sistema Espessadores – Lavadores e sai como resíduo para o lago de resíduos. Isto é, o tempo de residência nos espessadores é suficiente para decanta possíveis compostos sólidos de ferro que, por ventura, ainda esteja em solução.

- A maior parte de todo o ferro que entra no processo via bauxita e sai associado a alumina, corresponde ao ferro solubilizado na Digestão.
- O percentual de ferro que entra no processo via tanque 30A é considerado desprezível, pois a a maior parte deste licor é proveniente do tanque 45E onde a concentração de ferro também é desprezível, como já mencionado anteriormente. Um acompanhamento desses valores no período de julho a setembro de 2006 pode ser visualizado na Figura 44.

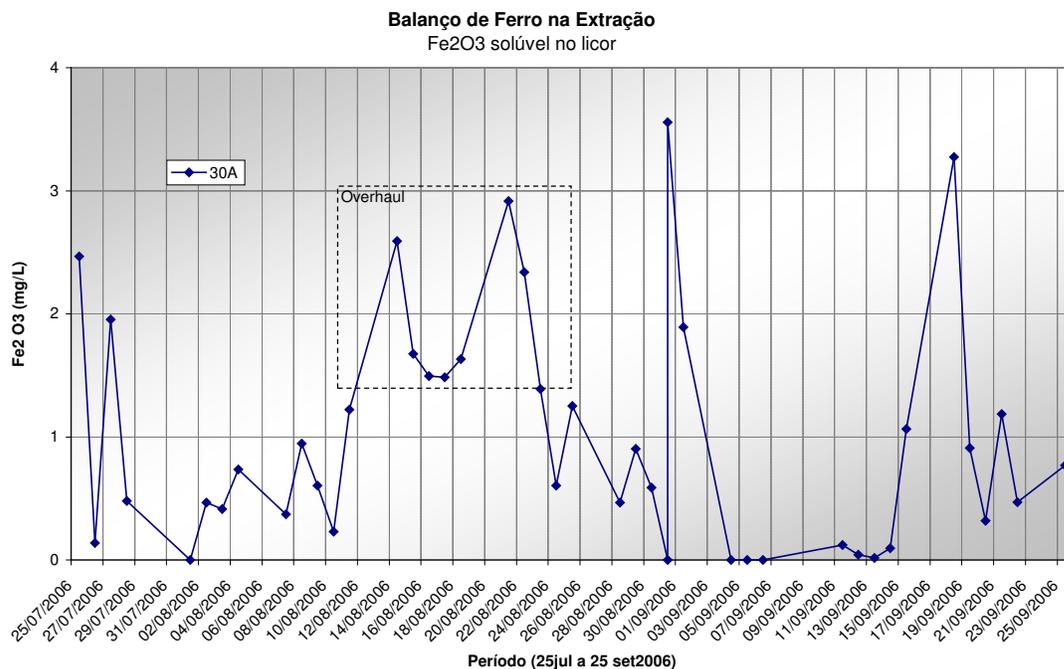


Figura 44: Teor de ferro solúvel no licor fraco armazenado no tanque 30A (licor do 30A).

- Uma pequena fração do ferro digerido precipita nos espessadores. Contudo, a maior parte sai da Extração via licor na forma dissolvida ou em suspensão.
- Os flocculantes utilizados nos espessadores e lavadores são isentos de ferro.

Com as considerações acima, o balanço pode ser simplificado como demonstrado na Figura 45.

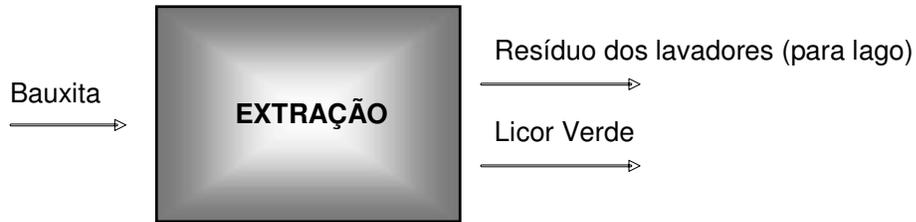


Figura 45: Balanço de ferro na Extração pós – simplificações.

## Equações Utilizadas

Para expressar o balanço em forma de equações, primeiro deveria ser proposta uma função que representasse o percentual de ferro que é solubilizado no licor durante a etapa de digestão, de acordo com as condições da mesma. Uma forma de se obter esta função seria recorrendo-se a equações que representassem a cinética química de dissolução do ferro em soluções caústicas. Outra forma, de se a função desejada consiste na utilização de curvas construídas em laboratório que expressem o teor de ferro que é digerido pelo licor usado nos digestores a partir do percentual de ferro na bauxita. Dada a complexidade da cinética de dissolução do ferro em soluções cáusticas gerada por componentes variáveis da bauxita que podem interferir no sistema, optou-se, em um primeiro momento, por usar curvas construídas em Laboratório, que correlacionassem o teor de ferro total na bauxita com o teor de ferro solúvel no licor pós etapa da digestão (licor dos vasos “blow off”).

Duas curvas com estas características foram encontradas na literatura: Uma construída na ALUMAR por Oliveira, J. U. <sup>[4]</sup> (que ao longo do trabalho será denominada Curva Alumar) e outra construída na Austrália por Jamieson et al. <sup>[5]</sup> (que será chamada de Curva TDG). Nesse trabalho não será detalhada a metodologia aplicada na construção das mesmas.

A principal diferença entre as curvas é que a curva TDG foi construída a partir de bauxitas de origem australiana e de baixo teor de ferro total. Já a curva Alumar, foi construída a partir de bauxitas de origem brasileira e de alto teor de ferro total. Apesar de a curva Alumar refletir as características da bauxita ainda utilizada pela empresa, por ser antiga (2003), não contempla diversas mudanças no método de análise (incluindo

equipamentos) ocorridas nos últimos 3 (três) anos. Assim, optou-se pela avaliação de qual das curvas produziria melhores resultados.

### Curva Alumar

$$Y = 1700,1x^{(-1,9218)} \quad (4)$$

$$R^2 = 0,9873$$

### Curva TDG

$$Y = 2532,812^{(-2,9866)} + 11,541 \quad (5)$$

$$R^2 = 0,990$$

Para ambas as curvas:

Y => Ferro no licor (ppm)

X => Ferro na Bauxita (%)

Por ser um procedimento puramente matemático, o significado físico da equação pode acabar sendo distorcido. As Figuras 46 e 47, abaixo, mostram os resultados obtidos pelas funções que representarão as curvas Alumar e TDG. Em azul estão os dados reais e em rosa os gráficos obtidos pelas funções propostas.

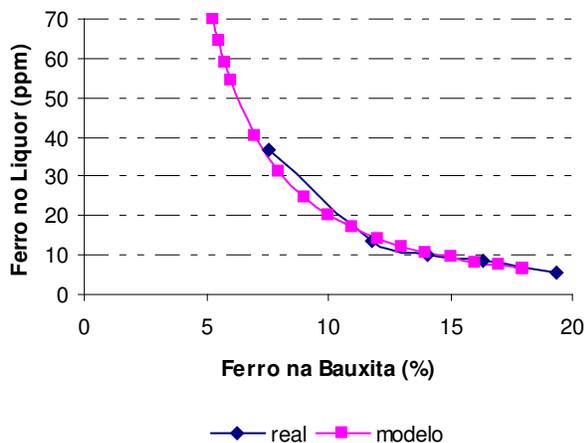


Figura 47: Resultados obtidos pelas equações que representam a curva de digestão ALUMAR.

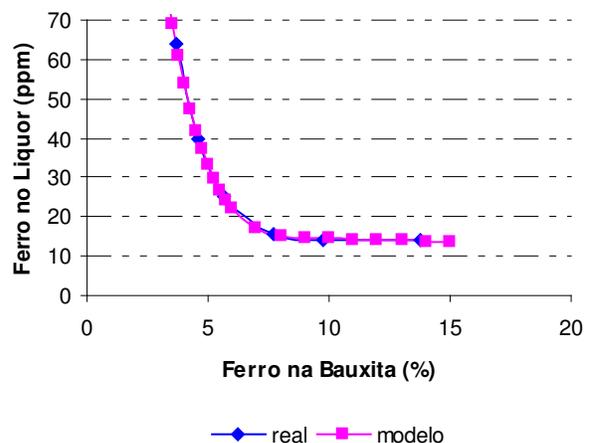


Figura 46: Resultados obtidos pelas equações que representam a curva de digestão TDG

Como observado, as funções propostas representam bem os modelos encontrados na literatura, para o intervalo entre 3% e 20% de ferro na bauxita.

### *6.2.1. Desenvolvimento do Balanço de Ferro na Extração*

Foram utilizados dados mensais, reportados pelo “Wallpaper” para o período de janeiro de 2003 a dezembro de 2005. Além de dados diários do período de 06/01/2005 a 24/10/2005 e dados semanais, por indisponibilidade de histórico, para o teor de ferro total na bauxita. Foram utilizadas médias semanais dos valores diários para adequá-los aos valores do percentual de ferro na bauxita, cujas análises eram feitas uma vez por semana.

No “Blow off”, a pasta sofre uma separação entre resíduo e licor. O resíduo do “Blow off” vai para os espessadores e lavadores, de onde seguem para o lago de resíduos. Apresenta o teor de ferro em torno de 41%. Já o licor é onde se encontram os compostos de ferro solúvel, cuja a maior parte permanecerá solúvel no licor até o final do processo, co-precipitando com os cristais de alumina tri-hidratada.

Em princípio, verificou-se a coerência das curvas obtidas na literatura, por meio de uma simulação com os dados históricos mensais. Foram comparados os valores previstos por cada uma das curvas com os resultados das análises de ferro solúvel no licor do “blow off” no mesmo período. Encontrou-se um considerável desvio quanto ao teor de ferro no “blow off” previsto pelas curvas e os dados históricos, conforme pode ser visualizado na Tabela 5. Isso faz com que se cogite duas hipóteses: nenhuma das duas curvas usadas seriam adequadas para o atual processo da Alumar ou o método de determinação do ferro solúvel no “blow off” não estaria adequado, a exemplo do que aconteceu com as análises do licor verde (45A).

Contudo, uma vez que foram detectadas diversas oportunidades no método de determinação do ferro solúvel usado pelo Laboratório Alumar (já mencionado no item 6.1.3), não se pode afirmar de imediato que as curvas testadas para determinar o ferro solúvel no licor sejam inválidas.

Tabela 5: Primeira avaliação da coerência das curvas de extração de ferro.

Descrição	CURVA ALUMAR		CURVA TDG	
	Medias	Desvio Padrão	Medias	Desvio Padrão
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bauxita	11,7	0,7	11,7	0,7
Ferro no Blow off (ppm)	4,26	5,52	4,26	5,52
Fator de correção	0,98		0,98	
Modelo (ppm)	15,21	1,65	13,89	
Diferença	10,95		9,63	

Partindo desse pressuposto, duas ações foram tomadas: continuar o desenvolvimento do modelo de ferro para a Extração usando as curvas já mencionadas e, em paralelo, obter em Laboratório, uma nova curva de extração de ferro na Digestão, a ser detalhado no item 6.2.2.

Prosseguindo o desenvolvimento do modelo, verifica-se na Figura 48, que os valores de ferro solúvel no licor do “Blow off” apresentam um perfil muito próximo dos valores calculados a partir da Curva Alumar, embora pareça estar deslocado na vertical (transladado). Isto é, a curva Alumar apresenta uma boa sensibilidade quanto a variações do processo. O intervalo de tempo considerado foi de 06/01/2005 a 24/10/2005, frequência semanal (frequência utilizada como rotina na planta).

Já na Figura 49, verifica-se que, diferentemente do resultado obtido com a curva Alumar, o modelo gerado a partir da curva TDG não mostra nenhuma sensibilidade com os valores do processo. Verifica-se apenas um patamar onde os valores do modelo oscilam dentro de um intervalo muito pequeno entre 13 e 15 ppm.

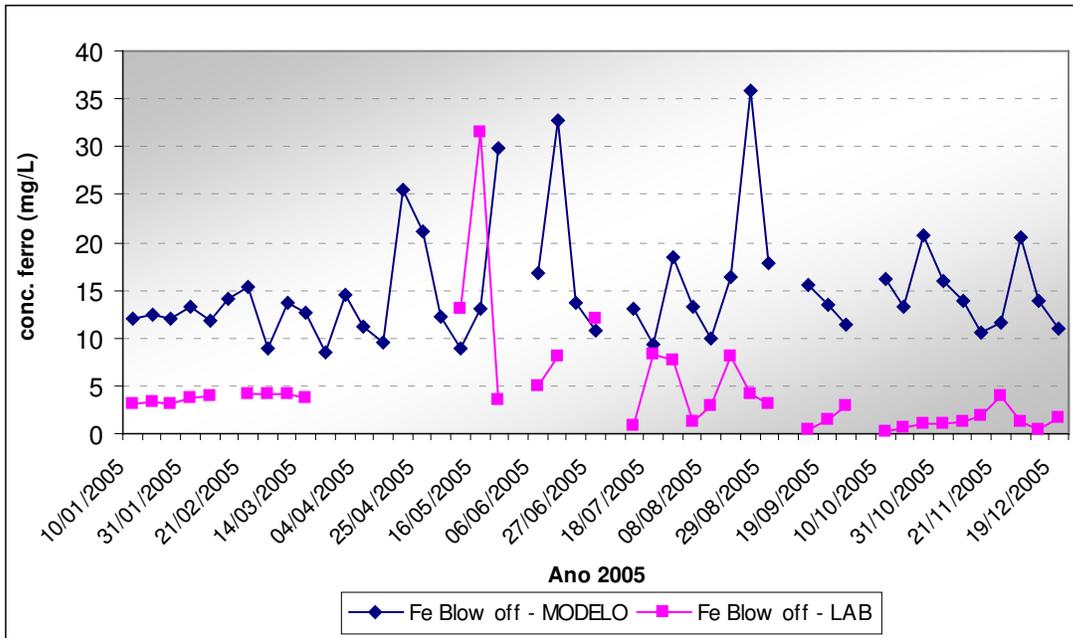


Figura 48: Comparação Curva Alumar vs. dados históricos (ferro solúvel licor do “blow off”).

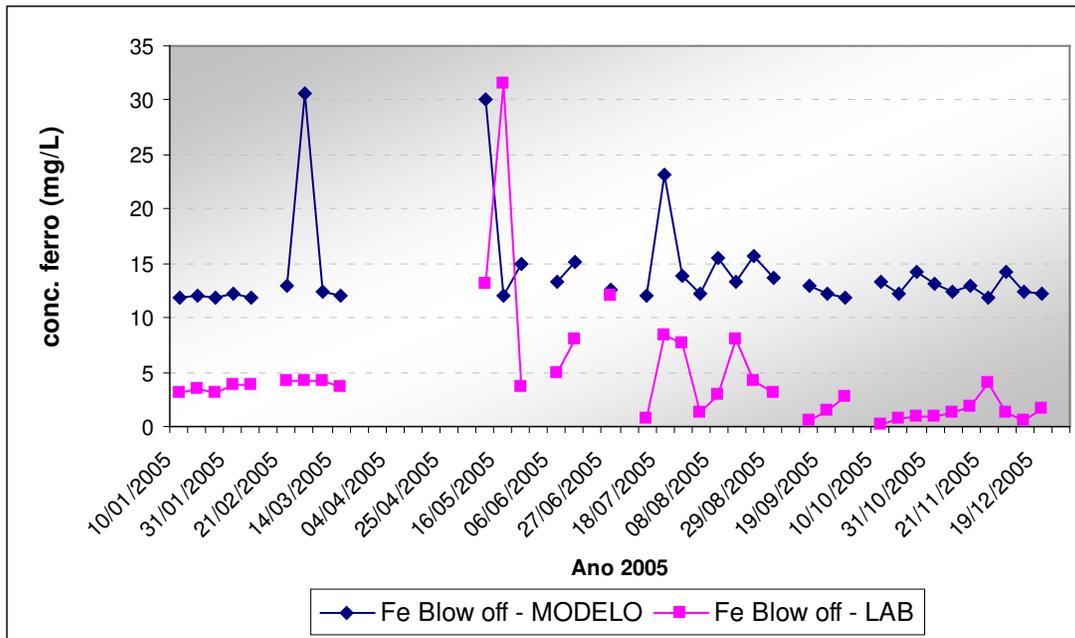


Figura 49: Comparação Curva TDG vs. dados históricos (ferro solúvel licor do “blow off”).

Uma vez identificado que os resultados de ferro solúvel no licor, obtidos a partir da curva Alumar, apresentavam apenas um deslocamento vertical em relação aos valores

reais de ferro solúvel no licor do “blow off”, partiu-se para a previsão do ferro no tanque 45A.

Para isso, foi considerado que a fração de ferro que precipita nos espessadores permanece constante e portanto, poderia ser considerada um fator fixo que seria introduzido no modelo, posteriormente, caso necessário. Essa consideração é razoável, uma vez que o tempo de residência na Digestão e nos espessadores são as principais condições de processo que impactariam na precipitação de ferro na Extração e, esses não apresentam mudanças significativas ao longo do tempo.

Porém, em casos de uma mudança nas características do processo que afetem diretamente o tempo de residência na Clarificação (por exemplo, quando se decide operar com 1 ou 2 espessadores), será necessário recalibrar esse fator (“bias”) do modelo. É importante esclarecer que a maior parte do ferro solúvel continua no licor após a Clarificação. Logo, o fator devido a precipitação neste estágio deve ser pequeno e a alteração no mesmo deverá ser feita com base no cenário da Refinaria.

Desconsiderando a precipitação na Clarificação, foi calculado o valor do ferro no licor verde após as etapas de filtração e evaporação (tanque 45A), a partir do teor de ferro total na bauxita, atribuindo-se um fator de correção referente a diluição devido ao fluxo do licor do 35H (licor proveniente do primeiro lavador) e do fluxo de “filter-aid” (aditivo de filtração). Para isso, considerou-se que o “filter-aid” e o fluxo proveniente do tanque 35H não continham ferro solúvel em sua composição. Logo, o fator de correção foi obtido a partir de uma razão entre o volume do “Blow off” e o volume total (“Blow off” + “Filter-aid” + 35H). Esse fator raramente demanda mudanças, pois baseia-se em variáveis que não costumam ter grandes variações no processo. O comportamento obtido está ilustrado na Figura 50 e o modelo ou formulação matemática utilizada foi a **equação 6, abaixo**.

Modelo Preliminar da Extração:

$$\text{Fe Sol. 45A (g/L)} = (1700,1 * \text{Fe Bauxita}^{(-1,9218)}) / 1000 * F1 * F2) - F3 \quad (6)$$

Onde:

Fe Sol. 45A (g/L) – conc. de ferro solúvel no licor verde (tanque 45A )

Fe Bauxita – teor de ferro na bauxita em %

F1 – fator de diluição nos espessadores.

F2 – fator de concentração devido a etapa de evaporação.

F3 – fator de precipitação de ferro nos espessadores.

O modelo obtido a partir da curva Alumar preserva as mesmas características demonstradas na Figura 48 que compara o modelo com os valores do “Blow off”. Este comportamento era esperado, pois o valor do modelo foi apenas multiplicado pelo fator de correção da diluição. Existe também a oportunidade de se ajustar o deslocamento horizontal do modelo na tentativa de simular o tempo de residência do processo. De qualquer forma, os valores históricos continuam abaixo dos valores previstos pelo modelo.

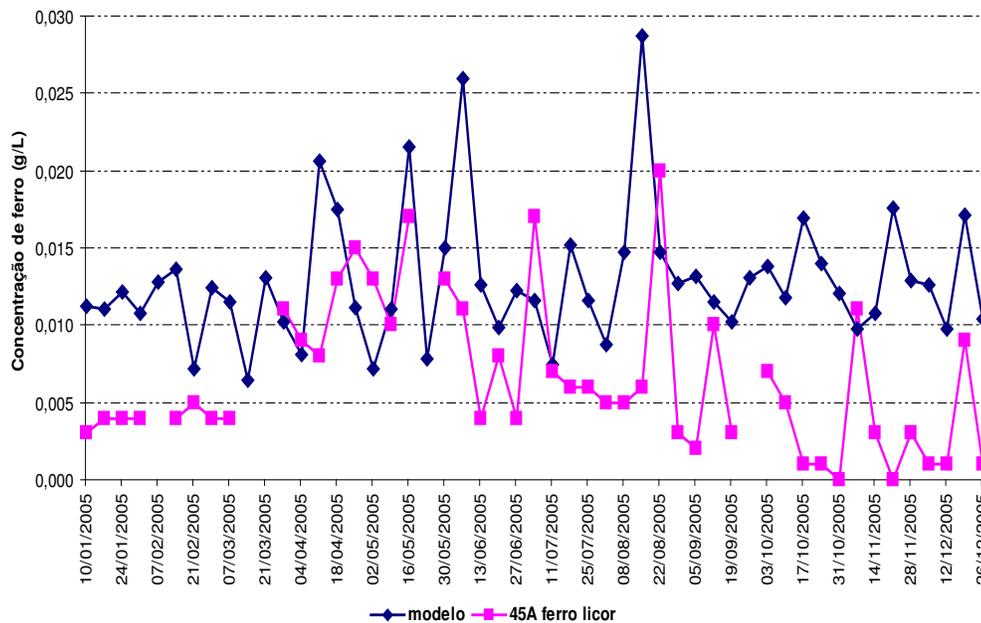


Figura 50: Conc. de ferro no licor do 45A : comparação entre o modelo e resultados de análises.  
(Ano 2005)

Atualmente, sabe-se que o método de análise de ferro solúvel em 2005 (período utilizado para validar o modelo) tinha diversas oportunidades que o levavam a indicar valores menores que o real. Após a correção da maior parte dessas oportunidades, o modelo foi novamente testado contra dados de 25/07/2006 a 25/09/2006 (período de teste do novo método de análise de ferro solúvel no 45A).

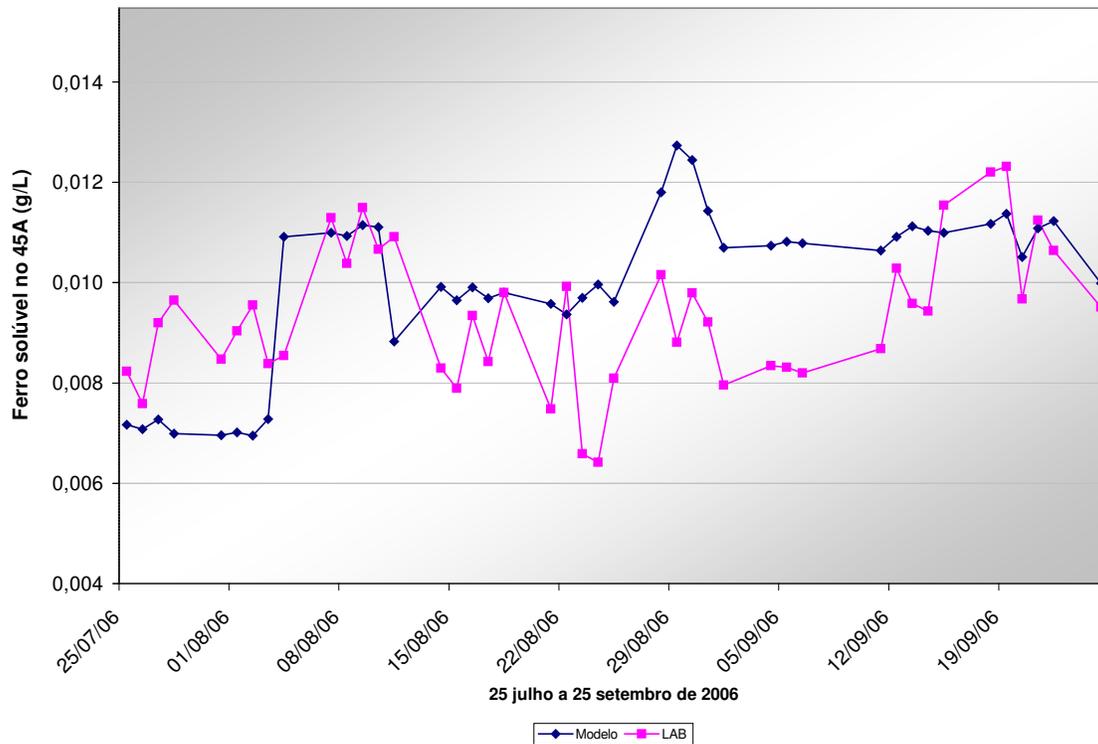


Figura 51: Comparação dos valores de ferro solúvel no 45A (previsão obtida através do modelo da Extração e resultados de laboratório).

Como se pode verificar na Figura 51 apesar do modelo ter representado muito melhor o comportamento real, não se obteve a sensibilidade necessária, isto é, o modelo não responde rapidamente às variações. Tal fato pode ser atribuído principalmente à:

- Baixa frequência da análise de bauxita: como a frequência é apenas semanal e usada o certificado de análise do navio, não se pode afirmar, com segurança, que a composição da bauxita que alimenta os moinhos durante 7 dias é essencialmente a mesma.
- Uso de um fator fixo para representar a precipitação nos espessadores: como já mencionado anteriormente, determinar a cinética de precipitação do ferro nos espessadores é uma atividade complexa que depende de experimentos detalhados em laboratório. O uso de um fator para essa situação é válido, porém amortece eventuais variações que possam ocorrer na etapa de Clarificação.

Além disso, o modelo prevê valores de ferro solúvel no 45A maiores que os

reportados pelo Laboratório. Esse fato pode ser atribuído a possíveis interferências na amostragem da bauxita, ou novamente, ao uso de um fator fixo para representar a precipitação nos espessadores.

#### **A. Avaliação dos resultados de ferro solúvel no licor via cruzamento de balanços.**

Essa etapa objetivou corroborar com a hipótese, hoje já confirmada, de que havia diversas oportunidades não só no método de análise de ferro solúvel do 45A, como também na análise de ferro no licor do blow off. As principais oportunidades no método de análise de ferro solúvel no licor verde (45A) já foram suficientemente discutidas anteriormente. Já nos outros pontos de coleta, a principal oportunidade também era bem semelhante: o licor era filtrado e alguns compostos de ferro ficavam adsorvidos no papel de filtro. No caso do licor verde, optou-se por não filtrar a amostra. Já no blow off, como a separação sólido-líquido era necessária, optou-se por centrifugar o material.

De qualquer forma, após os ajustes nos métodos e comparação dos resultados durante o período de julho a setembro de 2006, pôde-se notar que:

No caso do licor do blow off, ainda existem diversas oportunidades de redução de variabilidade na mesma, uma delas passa por uma padronização da temperatura de realização da análise. Já para análises no 35D, o ideal é centrifugar a amostra, uma vez que a filtração causaria adsorção do ferro coloidal e a não filtração poderia gerar interferências do ferro como sólido ser quantificado como ferro solúvel.

Já para o licor dos tanques 35A e 45A, ambos tanques de licor verde já clarificados, a simples não filtração já seria suficiente para garantir a acuracidade dos resultados.

Sabe-se que a concentração de ferro solúvel no licor verde é a variável comum entre os modelos da Extração e da Recuperação e a de maior impacto para a previsão do percentual de ferro na alumina, logo ao se comparar a saída do modelo da Extração (concentração de ferro no tanque 45A), com os valores dessa mesma variável, porém obtidos via modelo da Recuperação (partindo do percentual de ferro na alumina), foi possível evidenciar que os valores reportados pelo Laboratório realmente estavam inferiores aos reais.

Os dados históricos (obtidos via laboratório) da concentração de ferro no 45A deslocados de foram deslocados em 7 (sete) dias, de acordo com o tempo de residência do ferro em cada etapa do processo. Na Figura 52, compara-se os modelos da Extração e Recuperação com os valores reais do 45A ao longo do tempo com a curva Alumar. Os valores em azul mostram que não seria previsto valores baixos no licor do 45A a partir do modelo da Recuperação, algo que é confirmado pela saída do modelo da Extração. Contudo, esse não é o comportamento que se verifica nos valores fornecidos pelo Laboratório Alumar.

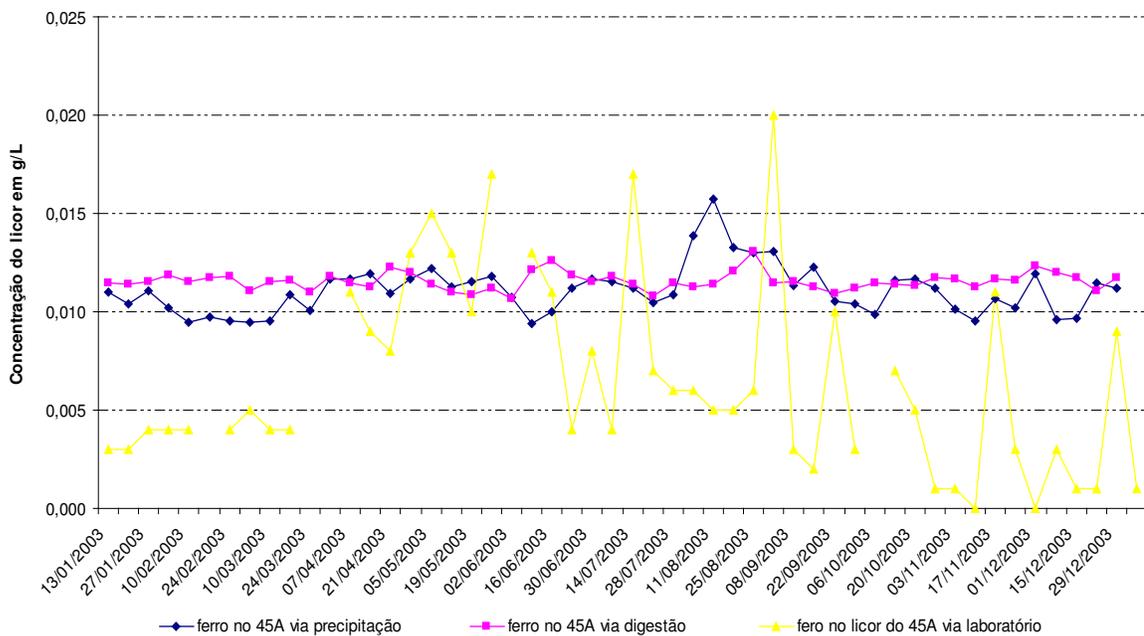


Figura 52: Comparação da concentração de ferro solúvel no 45A obtida via modelo da Extração, da Recuperação com os valores reais ao longo do tempo com a curva Alumar.

Uma vez consolidados todos os ajustes nos métodos de análise de ferro solúvel no blow off e no 45A, dois meses de testes (de 25 de julho a 25 de setembro de 2007), com análise em frequência diária se sucederam. Como pode ser observado na Figura 51 (no item anterior), a previsibilidade do modelo da Extração aumentou consideravelmente.

### *6.2.2. Determinação da Curva de Extração do Ferro via Experimentos em Laboratório.*

#### **A - Caracterização das amostras**

Buscou-se obter amostras, com diferentes teores de ferro, provenientes da mesma região geográfica da bauxita consumida rotineiramente na planta, a fim de se minimizar um potencial efeito matriz. Essas amostras, gentilmente cedidas pela Mineração Rio do Norte (MRN), atual fornecedor da Alumar, foram caracterizadas em duplicata quanto a:

- Distribuição granulométrica via Malvern

Como as amostras foram previamente pulverizadas, a realização dessa análise teve o objetivo de confirmar que a distribuição granulométrica das amostras era semelhante. Esses resultados podem ser visualizados no anexo A.2. Potenciais diferenças na granulometria das amostras poderia comprometer os resultados do experimento.

- Composição química total

Ao se observar a Tabela 6, verifica-se que existe uma diferença de até 43% entre os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reportados pela MRN e pelo Laboratório Alumar. Como as amostras foram analisadas em duplicata e os resultados foram muito próximos entre si, optou-se primeiramente, por considerar os resultados emitidos pelo Laboratório Alumar. Contudo, como na atualidade, com o objetivo de controle de processo, estão sendo considerados os certificados de análise de bauxita da MRN, decidiu-se estabelecer as curvas para ambos os. Sendo assim, as bauxitas trabalhadas passam a abranger um range de 5 a 28,5% de ferro total (valores Alumar). Valores típicos para a bauxita rotineiramente processada na planta é de cerca de 11,7%, como pode ser verificado na Tabela 7.

Quanto ao percentual de alumina disponível ou alumina available, as amostras possuem valores relativamente próximos entre si, com exceção da amostra 6, também denominada de SCI 06, que apresenta um valor de cerca de 26%. Valores como esse são bastante atípicos no processo, uma vez que existe um contrato que limita esse teor a faixa de 48,5 a 50%.

Quanto aos outros compostos, as bauxitas utilizadas no experimento estão muito próximas da composição típica, salvo o percentual de sílica reativa bastante elevado. Das amostras consideradas, pode-se dizer que a que mais se assemelha à composição típica da bauxita Alumar é a de número 5, também denominada embarque 4955.

Tabela 6: Composição Química das amostras utilizadas.

No	Amostras	Alumina available (%)	Sílica Reativa (%)	%LOI	Metais			% Fe2O3	
					% Al2O3 Total	% SiO2	% TiO2	Alumar	MRN
					1	STE 14	44,5		
2	STE 02	44,5	6,0	26,2	70,2	11,0	2,0	10,8	10,0
3	Embarque 5041	49,4	4,9	27,2	73,4	6,8	1,6	13,0	10,0
4	Embarque 4980	49,0	3,2	27,2	74,1	6,5	1,6	16,0	12,0
5	Embarque 4955	47,4	3,1	26,2	71,5	6,5	1,6	20,9	14,0
6	SCI 06	26,1	12,1	20,4	52,5	24,9	1,4	26,7	15,0
7	SCI 33	46,5	2,4	25,1	66,5	4,7	1,7	28,5	20,0

Tabela 7: Composição Típica da Bauxita Alumar.

Composição Típica da Bauxita Alumar								
Médias Anuais	Alumina available (%)	Sílica Reativa (%)	%LOI	Metais			% Fe2O3	
				% Al2O3 Total	% SiO2 Total	% TiO2	Alumar	
				2003	49,5	3,8		27,7
2004	49,6	4,1	27,7	52,5	4,8	1,4	11,3	
2005	48,9	4,2	27,3	52,6	5,2	1,3	11,6	
<b>Média</b>	<b>49,3</b>	<b>4,0</b>	<b>27,6</b>	<b>52,6</b>	<b>5,0</b>	<b>1,4</b>	<b>11,7</b>	

Os procedimentos e equipamentos utilizados estão descritos detalhadamente no item 5 – Metodologia.

- Composição mineralógica – análise qualitativa por difração de raios X

Observando a Figura 52, verifica-se um grande pico relativo à gibsita, principal constituinte da bauxita. Em relação aos minerais de ferro, os picos de hematita e goetita respondem praticamente por todo o ferro existente na bauxita.

Um fato importante é que os difratogramas de todas as amostras praticamente se sobrepõe. Ou seja, pode-se dizer que a probabilidade de que um efeito matriz possa impactar na qualidade dos resultados obtidos nos experimentos é praticamente inexistente.

Como o foco do trabalho é nos minerais de ferro, os picos relativos a outros compostos não foram identificados na Figura 53.

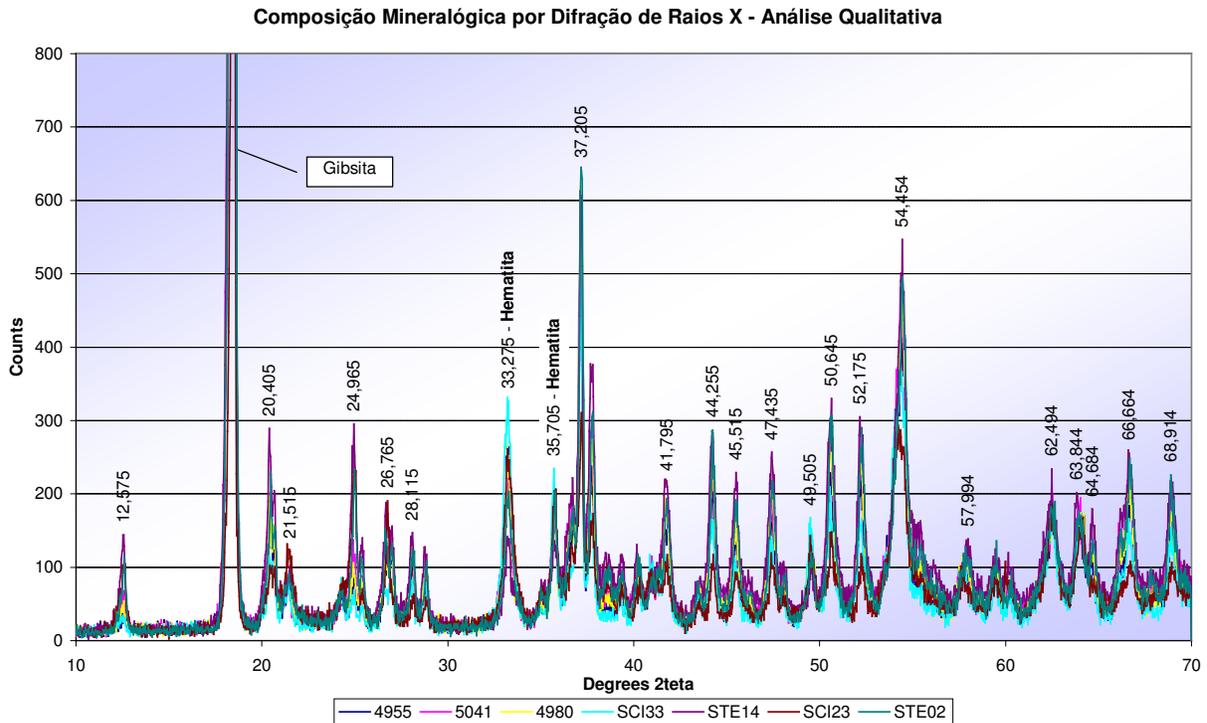


Figura 53: Composição mineralógica por difração de raios X.

## B - Resultados dos Experimentos

O experimento executado pretendeu simular as etapas de Digestão, Clarificação e Filtração que compõem a Área da Extração, objetivando gerar um modelo que nos permitisse prever o comportamento do ferro solúvel no licor verde (tanque 45A) a partir do teor de ferro total na bauxita. Para isso, empregou-se 7 amostras de bauxitas com teor de ferro variando entre 4,7 e 28,5% (resultados Lab. Alumar) ou entre 5 e 20% (valores fornecidos pela MRN).

A fim de se desprezar possíveis interferências relativas a granulometria das amostras, todo o material foi pulverizado.

Para efetuar o processo de dessilicação das amostras em estufa e as digestões foi utilizado licor fraco coletado no tanque 30A, imediatamente antes do início dos

experimentos do dia. Como se pode observar na Tabela 8, a variação nas características do licor utilizado foram irrelevantes.

Tabela 8: Características do licor fraco utilizado nos experimentos.

Dia	Amostras trabalhadas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TC	TA	Ratio	TC/TA	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)
		(g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	(g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	(g/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )			
1o dia	Amostras 1 e 2	139	326	352	0,427	0,925	0,3
2o dia	Amostras 3 e 4	143	326	353	0,440	0,923	0,8
3o dia	Amostras 5 e 6	140	318	342	0,440	0,929	2,2
4o dia	Amostra 7	145	329	355	0,441	0,927	1,1
5o dia	Amostra 1	141	340	365	0,413	0,931	0,0
6o dia	Amostras 2 e 3	140	327	351	0,427	0,932	0,6
7o dia	Amostras 4 e 5	140	327	351	0,427	0,932	0,6
8o dia	Amostras 6 e 7	149	339	364	0,440	0,930	1,4
	Média	142	329	354	0,432	0,929	0,9

Uma vez pulverizada e devidamente quarteada, cada uma das amostras foi submetida a 8 horas de aquecimento sob agitação, em frascos hermeticamente fechados na estufa. Essa etapa tinha como objetivo simular as condições da pasta no tanque 25A.

A seguir, as amostras foram submetidas à digestão em reatores com pressão e temperatura controladas, sendo resfriadas rapidamente ao final. O material gerado nessa etapa corresponderia à pasta do blow off, composta pelo licor e resíduo do blow off. A parte líquida, denominada licor, foi submetida à determinação de ferro solúvel, segundo o procedimento interno da Alumar. Com esses resultados, construiu-se a curva de Extração de ferro, representada na Figura 53 que, posteriormente representará a etapa da Digestão no modelo da Extração. Os resultados obtidos podem ser visualizados detalhadamente na Tabela 9.

Tabela 9: Ferro solúvel no licor do blow off a partir do ferro total na bauxita

No	Amostras	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bauxita		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solúvel - Blow Off	
		Alumar	MRN	1a batelada mg/L	2a batelada mg/L
1	STE 14	4,7	5,0	28,4	27,9
2	STE 02	10,8	10,0	20,6	18,9
3	Embarque 5041	13,0	10,0	7,5	7,2
4	Embarque 4980	16,0	12,0	14,7	16,8
5	Embarque 4955	20,9	14,0	16,6	18,1
6	SCI 06	26,7	15,0	16,3	18,3
7	SCI 33	28,5	20,0	16,8	18,8

Foram trabalhadas de uma a duas amostras de bauxita por dia, gerando as concentrações de ferro solúvel no licor demonstradas na Tabela 9. Todas as amostras geradas nos experimentos foram analisadas no mesmo dia da coleta para evitar possíveis e eventuais alterações.

### **B.1 - Determinação da curva de extração do ferro – Etapa da Digestão**

Na Figura 54, nota-se que a amostra 3, também denominada embarque 5041, apesar de apresentar resultados semelhantes em ambas as bateladas, gerou resultados bem diferentes do comportamento esperado, puxando a curva para baixo somente nesse ponto. Como esse não é o comportamento observado na prática, procedeu-se a investigação da origem dessa amostra junto a MRN. Constatou-se, então, que essa amostra é relativa a um embarque personalizado realizado para atender a demanda de um determinado cliente e, portanto, esse material teria sido retirado de uma frente de lavra diferente do restante do conjunto. Logo, esse resultado foi considerado um outlier e, portanto, excluído. As curvas finais de extração de ferro, por batelada, podem ser visualizadas na Figura 55.

Como as curvas obtidas nas duas bateladas foram semelhantes, optou-se por usar a média das duas, como curva de extração de ferro na digestão (Figura 56).

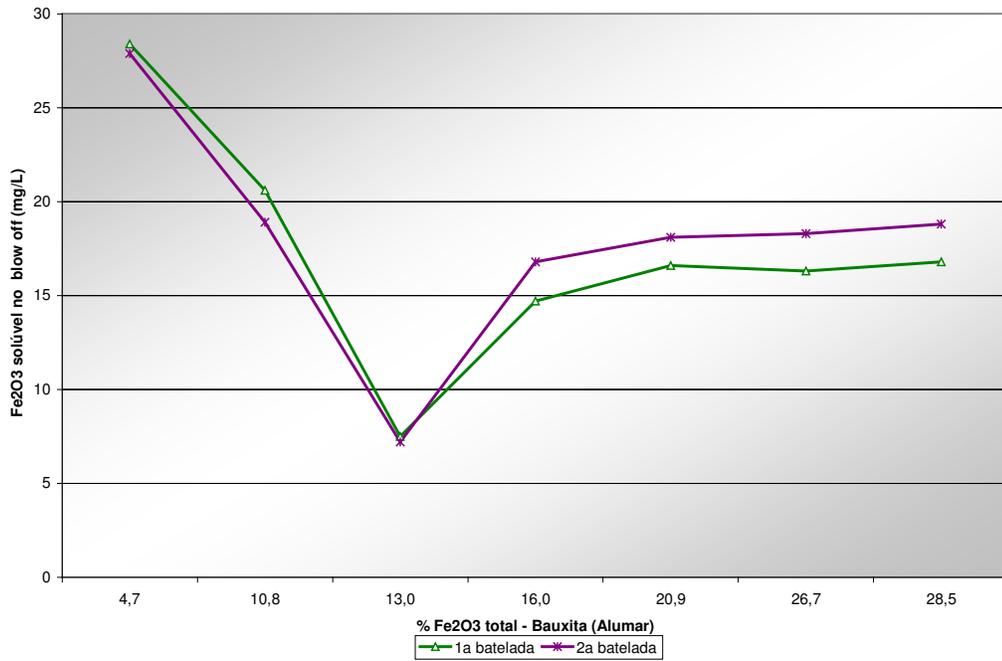


Figura 54: Curva de Extração do Ferro – Etapa da Digestão. O comportamento da amostra 3 faz com que a curva tenha um formato fora do esperado.

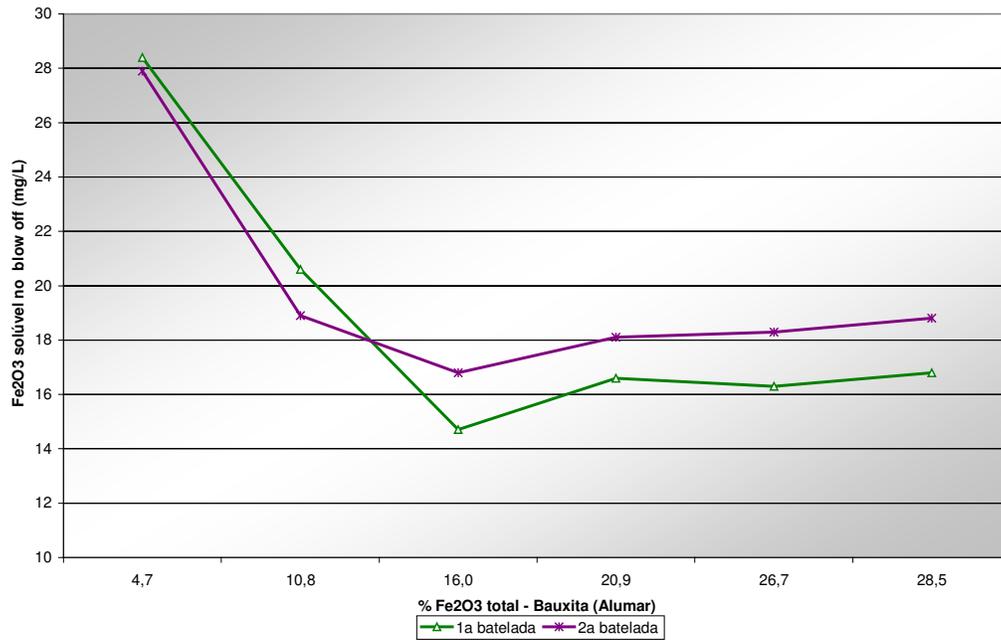


Figura 55: Curva de Extração do Ferro – Etapa da Digestão. Após exclusão da amostra 3

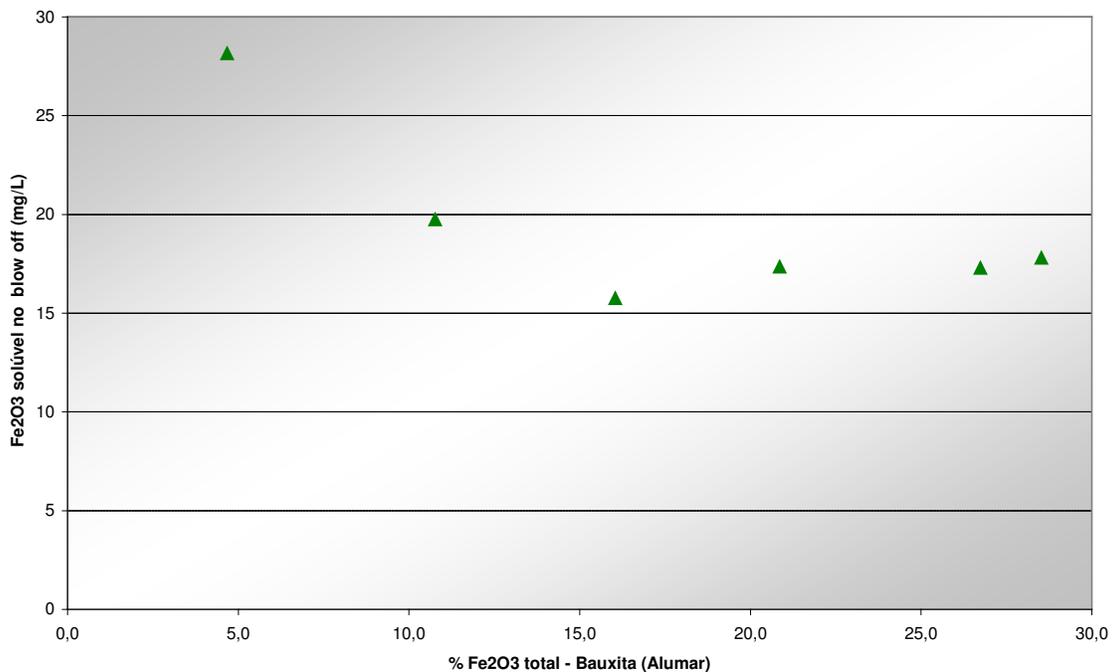


Figura 56: Curva Final de Extração do Ferro – Etapa da Digestão

Para que essa curva pudesse representar a etapa de digestão no modelo matemático, foi necessário buscar uma equação que melhor representasse o comportamento observado. Esse tipo de curva, com decaimento ao longo do eixo X, tem forma geral  $y = 1/x$ . Como a assíntota é o eixo X, quando x cresce muito, y tende a zero. Como fisicamente, o valor de y (ferro solúvel no licor do blow off) nunca vai chegar a zero, pois a concentração atinge o valor do equilíbrio, foi preciso incluir uma constante C na equação. Essa constante seria a assíntota no eixo Y. Essa formulação matemática estaria totalmente condizente com o fenômeno físico, sendo a constante C equivalente ao menor valor que o ferro no blow off poderia alcançar para o range de condições que foi avaliado.

Dessa forma, usando o método de tentativas e erros associado ao método dos mínimos quadrados, chegou-se a uma equação do tipo  $y = a \cdot x^{-b} + c$  com  $R^2 = 0,972$ , para os valores da abscissa (ferro total gerados no Laboratório Alumar), onde:

y = concentração de ferro solúvel no blow off (mg/L)

x = teor de ferro total na bauxita

a = 55067,58

b = 5,596

$$c = 18,017$$

Como se pode observar, o parâmetro 'a' praticamente determina os valores de y para os valores muito baixos de x, isto é, quanto maior o valor de 'a', maiores serão os valores de y para x muito baixos. Esse fato acaba afetando também a forma da curva, contudo o decaimento é determinado pelo parâmetro 'b'. Quanto maior o pelo parâmetro 'b', maior será a velocidade de decaimento, o que faz com que o valor de y atinja mais rápido a assíntota, que, por sua vez, é determinada pelo parâmetro 'c'.

Assim, a equação que representa a etapa da digestão, ou seja, que possibilita obter a concentração de ferro solúvel no blow off em mg/L, a partir do teor de ferro total na bauxita, para as condições de processo adotadas atualmente na Refinaria Alumar é:

$$\text{Fe blow off (mg/L)} = 55067,58 * \text{Fe Bauxita (\%)}^{(-5,596)} + 18,017 \quad (7)$$

(considerando os valores de ferro total na bauxita emitidos pelo Lab. Alumar)

Na Figura 57 pode-se observar que a formulação matemática representa satisfatoriamente o comportamento encontrado no experimento. Vale destacar que as barras azuis que envolvem o valor real, representam uma variação de 5%.

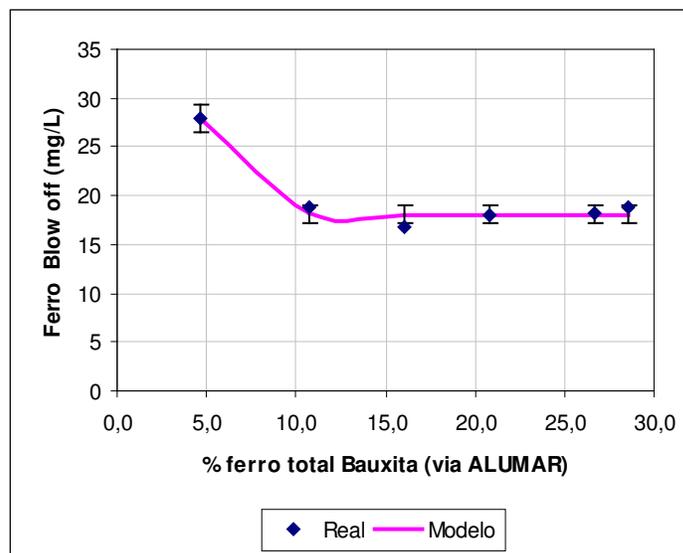


Figura 57: Obtenção do modelo matemático da Digestão: comparação entre os resultados do experimento (real) e o modelo obtido (via resultados Lab. Alumar).

Usando também o método de tentativas e erros associado ao método dos mínimos quadrados, a curva encontrada a partir dos valores de ferro na bauxita emitidos pela MRN (Figura 58, teve o formato bem semelhante à curva obtida a partir do ferro na bauxita emitida pelo Laboratório. Como a Alumar têm utilizado o certificado de análise da MRN para ajustes de processo, optou-se por, doravante, usar somente os valores da MRN.

Assim, chegou-se a uma equação do tipo  $y = a \cdot x^{-b} + c$  com  $R^2 = 0,983$ , para os valores da abscissa sendo o ferro total enviados pela MRN, onde:

y = concentração de ferro solúvel no blow off (mg/L)

x = teor de ferro total na bauxita

a = 55067,6

b = 5,355

c = 17,96

Isto é,

$$\text{Fe blow off (mg/L)} = 55067,6 \cdot \text{Fe Bauxita (\%)}^{-5,355} + 17,96 \quad (8)$$

(considerando os valores de ferro total na bauxita emitidos pela MRN)

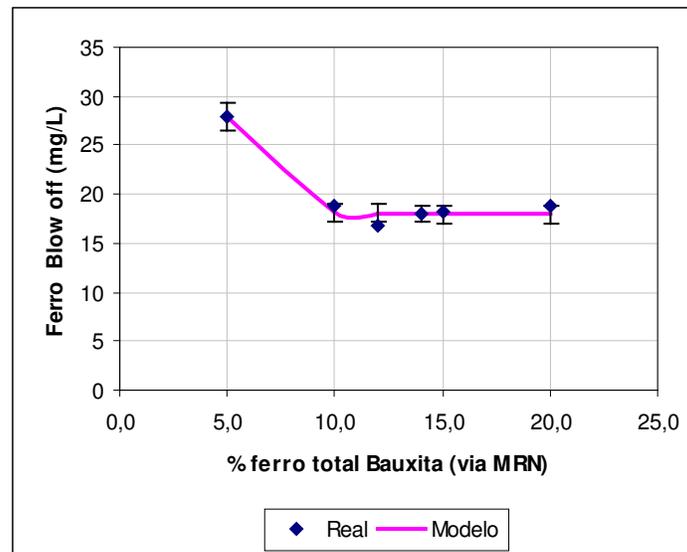


Figura 58: Obtenção do modelo matemático da Digestão: comparação entre os resultados do experimento (real) e o modelo obtido (via resultados MRN).

Comparando o modelo obtido com as curvas Alumar e TDG (Figura 59) , pode-se observar que, apesar das três curvas apresentarem uma forma semelhante, elas prevêm valores de ferro solúvel no blow off , para um mesmo teor de ferro total na bauxita, bem diferentes entre si.

A faixa do teor de ferro utilizada no experimento, tanto para a bauxita quanto solúvel no licor, foram bastante diferentes entre si. Quando se compara os modelos, experimental (obtido durante esse trabalho) e curva da Alumar, com a curva AWA, nota-se que a curva do AWA é mais deslocada para a esquerda, isto é, para o mesmo teor de ferro na bauxita, o ferro solúvel no licor é maior. Uma vez que a bauxita australiana tem características bem diferentes da bauxita brasileira, esse comportamento é perfeitamente aceitável.

Já ao se comparar apenas as equações obtidas a partir de bauxitas brasileiras, método experimental e curva Alumar, apesar das bauxitas similares, a curva atual é muito mais achatada que a anterior. Tal diferença pode ser atribuída aos fatores mencionados abaixo:

a) A diferença na metodologia experimental utilizada para obtenção das curvas. Segundo Oliveira (2003), as condições do experimento eram diferentes das da planta e, conseqüentemente das condições do experimento atual, tais como: concentração de sólidos na pasta menor, temperatura de digestão menor, tempo de residência duas vezes maior, entre outros.

b) Método de análise atual diferente do que existia em 2003. Como já mencionado, o método anterior tinha diversas oportunidades que tornava o resultado das análises pouco confiáveis, entre elas acidificação com ácido clorídrico e filtração com membrana porosa de 45 micras.

c) Diferenças na estrutura mineralógica da bauxita utilizada em cada um dos experimentos. As frentes de lavra atuais são diferentes das frentes mineradas em 2003. Com isso, novos platôs podem ter sido abertos em 2003.

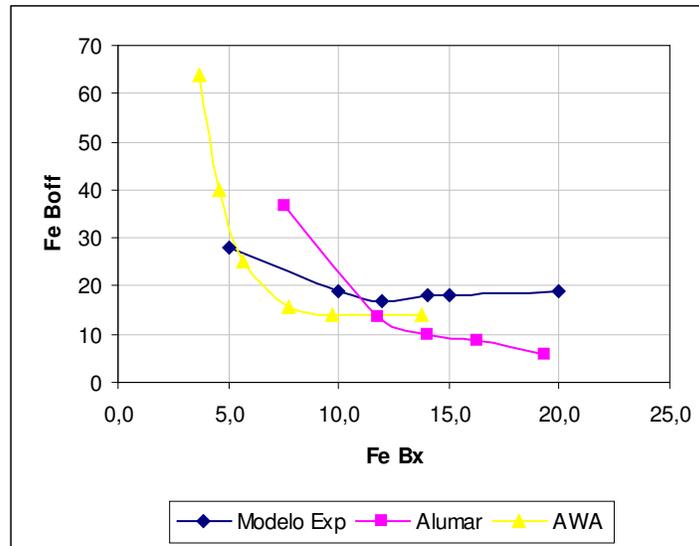


Figura 59: Comparação entre as curvas de extração de ferro obtidas.

Após obtida a equação da Digestão, deve-se buscar, então, uma formulação matemática adequada para a representação da etapa da Clarificação, isto é, determinar o ferro solúvel no licor após a filtração, a partir do ferro solúvel no Blow off.

### **B.1 - Determinação do ferro no licor filtrado a partir do ferro solúvel no Blow Off – Etapa da Clarificação.**

Os objetivos principais da simulação da etapa de Clarificação (sedimentação e filtração) em Laboratório seriam:

- Verificar a hipótese de que quanto menor o teor de ferro total na bauxita, maior seria a dificuldade de sedimentação da mesma. Isso ocorreria devido ao maior teor de goetita presente em bauxitas de baixo ferro.
- Quantificar a precipitação do ferro nos espessadores em função do tempo de residência nos mesmos. Essa etapa permitiria determinar a concentração de ferro solúvel no licor filtrado, em função da concentração de ferro solúvel no licor do blow off.

#### a) Etapa de Sedimentação

Conforme mencionado no item Metodologia, o material proveniente do reator (digestor) foi misturado ao leite de cal e vertido em duas provetas de 1L. A seguir, foi

adicionado a cada proveta 3 mL de floculante HX300, fornecido pela Cytec. A partir desse momento, foram coletadas alíquotas de 1 mL a cada 10 minutos, nos primeiros 30 minutos e de 30 em 30 minutos até completar 300 minutos. Ao coletar uma alíquota, a altura do resíduo era medida utilizando a graduação em mL da própria proveta. As amostras correspondentes aos tempos de 60 e 120 minutos, foram submetidas a análise de turbidez. Esse procedimento foi repetido para cada uma das amostras nas duas bateladas.

Como pode ser observado na Figura 60, o comportamento obtido foi o mesmo relatado pela literatura, isto é, quanto menor o teor de ferro total na bauxita, maior foi a dificuldade de sedimentação da mesma. Isso pode ser atribuído à diferente formação geológica das bauxitas, que implica no maior teor de goetita presente em bauxitas de baixo ferro. Esse fato poderia ser evidenciado através de uma difração de raios X quantitativa, contudo essa análise em bauxitas não é feita no Brasil.

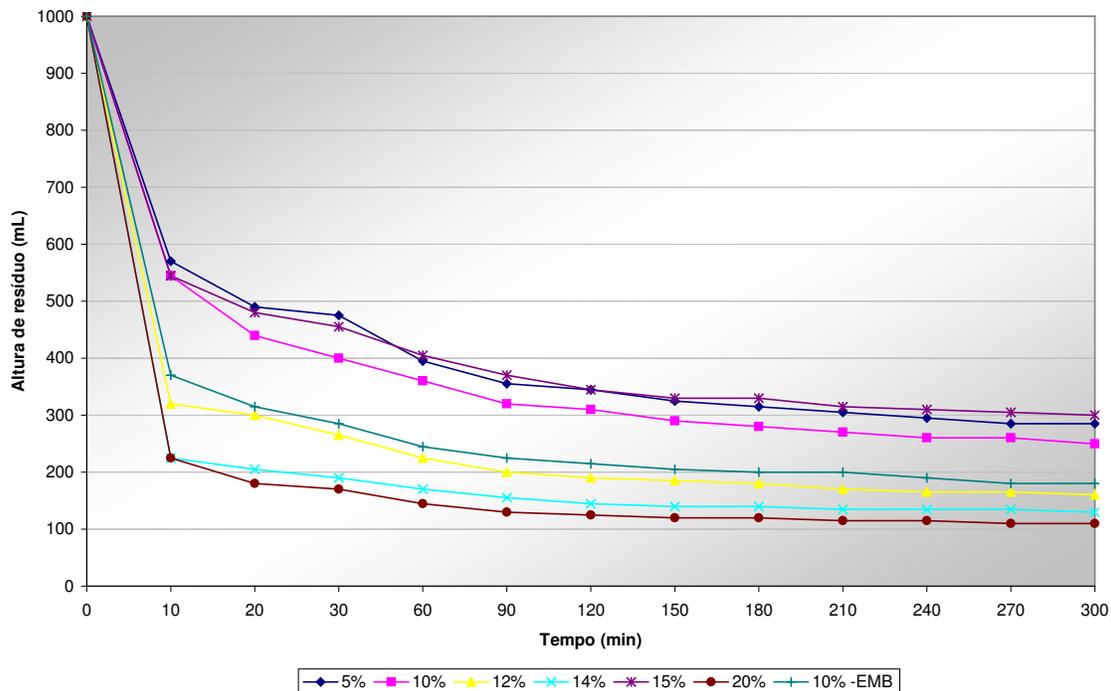


Figura 60: Sedimentação das amostras de bauxita ao longo do tempo, para a mesma dosagem de floculante.

Quanto à turbidez das amostras de 60 e 120 minutos, esperava-se que a turbidez da parte clarificada se reduzisse ao longo do tempo, acompanhando o comportamento da sedimentação e que os resultados das provetas 1 e 2 para cada batelada fossem muito semelhantes entre si. Contudo, os resultados encontrados mostraram-se, em geral, diferentes dos esperados.

Como pode ser observado na Tabela 10, houve uma diferença, em alguns momentos, considerável nos valores de turbidez entre as duas provetas. Como a diferença não foi sistemática, ou seja, sempre os resultados da proveta 2 maiores que os da proveta 1 ou o contrário, esse fato não pode ser atribuído a metodologia utilizada ou à partes dela. Pode-se afirmar que os fatores que causaram essa diferença foram aleatórios, apesar de presentes em quase todo o experimento. Algumas hipóteses podem ser levantadas na tentativa de identificar esses fatores aleatórios, como possível diferença de temperatura entre as duas provetas, possível diferença de concentração de sólidos entre as provetas, etc., mas nenhuma delas efetivamente confirmadas.

Tabela 10: Valores de turbidez para amostras coletas com 60 e 120 minutos.

Data	% Fe (via MRN)	% Fe (via Alumar)	Tempo	Turbidez (g/kL)					
				1a Batelada			2a Batelada		
				P1	P2	Média	P1	P2	Média
06/02/2007	5%	4,7%	60	58	161	110	32	25	29
			120	56	136	96	23	22	23
06/02/2007	10%	10,8%	60	19	19	19	19	16	18
			120	18	16	17	18	15	17
07/02/2007	12%	16,0%	60	44	26	35	142	144	143
			120	19	10	15	125	123	124
07/02/2007	14%	20,9%	60	202	192	197	166	174	170
			120	197	176	187	155	155	155
08/02/2007	15%	26,7%	60	72	69	71	151	122	137
			120	59	62	61	84	85	85
09/02/2007	10% -EMB	13,0%	60	67	60	64	347	341	344
			120	38	32	35	315	299	307
09/02/2007	20%	28,5%	60	135	148	142	419	461	440
			120	115	59	87	317	361	339

Comparando-se, agora, os resultados de turbidez entre as bateladas, nota-se que os resultados entre as bateladas, também foram bem diferentes entre si, como pode ser observado na Figura 61.

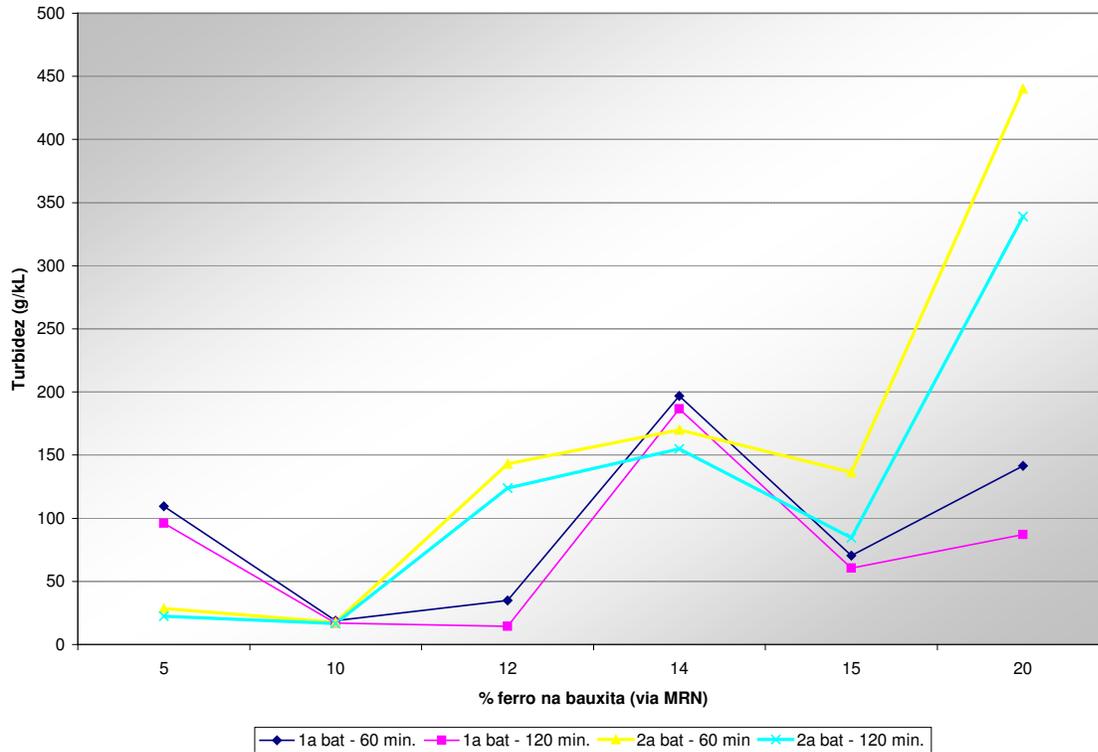


Figura 61: Comparação da turbidez entre as bateladas do experimento.

Tanto na primeira batelada (linhas rosa e azul) quanto na segunda batelada (linhas amarela e azul clara), nota-se que as amostras de 120 minutos apresentaram valores de turbidez menores que as de 60 minutos. Isso já era esperado, uma vez que ao longo do tempo os sólidos se sedimentam, deixando o sobrenadante mais clarificado.

Já ao se comparar os resultados de ambas as bateladas, verifica-se comportamentos diferentes entre si, mas com uma tendência clara: aumento da turbidez a medida que o teor de ferro na bauxita aumenta. Entretanto, esperava-se um comportamento muito semelhante ao da sedimentação, mostrado na Figura 60, onde os valores de turbidez fossem caindo, a medida que o teor de ferro na bauxita aumentasse, devido ao aumento da velocidade de sedimentação. Como a retirada da amostra para turbidez foi feita através de uma seringa adaptada com uma mangueira na ponta, essa mangueira pode ter ficado muito próxima ao nível de resíduos, coletando a amostra da região entre o resíduo e a fase clarificada, não representando assim, o comportamento isolado da fase clarificada.

## b) Precipitação do ferro nos espessadores

As alíquotas de licor (parte clarificada) retiradas paralelamente à observação da velocidade de sedimentação do resíduo, eram estritamente o necessário (1 - 2 mL) para se realizar a determinação do ferro solúvel através de ICP. Tal fato objetivou garantir a menor variação possível no volume da fase clarificada nas provetas, isso poderia influenciar no resultado do experimento, uma vez que uma amostra poderia sofrer uma concentração excessiva ao longo do tempo, não retratando as condições da planta.

Na Tabela 11, podem ser observados os resultados de ferro solúvel (médias das duas bateladas), em mg/L, obtidos ao longo do experimento. Analisando criticamente os resultados obtidos, nota-se que os valores obtidos para o tempo zero e o licor do blow off encontram-se bem diferentes, ao contrário do esperado, uma vez que o blow off é a etapa que antecede o início da sedimentação ou decantação.

Tabela 11: Resultado de ferro solúvel nas alíquotas.

Tempo (min)	Teor de Ferro na Bauxita (%)					
	5,0	10,0	12,0	14,0	15,0	20
	Ferro solúvel no Blow off (mg/L) (calculado com a equação ajustada)					
	27,91	18,20	18,05	18,00	17,99	17,97
Fe solúvel no licor (média dos 4 valores - 2 bateladas em repetição)						
0	24,1	21,6	68,7	54,7	40,1	100,7
10	30,9	17,8	25,2	27,1	30,5	35,7
20	32,9	22,2	22,9	26,0	33,0	30,3
30	31,5	19,3	25,0	22,2	31,9	28,8
60	29,6	18,3	19,0	20,9	23,7	24,8
90	30,9	17,0	17,9	23,2	24,7	22,6
120	28,8	18,9	16,6	25,7	18,9	24,8
150	32,6	20,0	17,7	22,5	21,8	17,4
180	30,4	17,3	17,8	22,0	20,1	17,8
210	27,7	18,4	16,0	21,2	20,4	18,1
240	26,5	20,2	14,3	19,1	20,9	15,2
270	33,9	29,8	18,0	20,1	19,3	15,0
300	32,7	15,3	17,5	20,6	19,8	14,0

A preparação da amostra do blow off envolve um processo de centrifugação que visa garantir que a maior parte dos sólidos sejam removidos e, portanto, não interfiram na determinação do ferro solúvel. Contudo, as alíquotas de 1 a 2 mL coletadas não puderam sofrer o processo de centrifugação, uma vez que a centrífuga da Alumar demanda uma amostra de cerca de 250mL. Caso, fosse optado por centrifugar cada alíquota, o

decréscimo de volume da parte clarificada, certamente, iria causar um erro considerável no resultado final. Por outro lado, realizar uma filtração muito eficiente, com papel de filtro ou membrana filtrante de malha menor que 45 micras, poderia adsorver grande parte do ferro coloidal que pudesse existir no licor, falseando o resultado final para menos. Após diversas discussões e testes de filtração, optou-se por utilizar a seringa filtrante com papel qualitativo.

Ao se comparar os resultados do tempo zero com os do blow off (tabela 12), percebe-se que as alíquotas do tempo zero e posteriores, apresentam resultados maiores devido a potencial presença de sólidos, ainda em solução, que acabaram sendo contabilizados como ferro solúvel no licor. Isso pode ser evidenciado pela turbidez elevada encontrada nas alíquotas de 60 e 120 minutos (Tabela 10). As outras alíquotas não foram submetidas ao turbidímetro por ser necessário um volume mínimo de 15 mL. Novamente, essa prática para todas as alíquotas também provocaria uma interferência no experimento.

Essa interferência do teor de sólidos na alíquota acabou se estendendo por quase todo o experimento. Isso fez com que a influência do tempo de residência do licor nos espessadores não pudesse ser bem evidenciada, como mostra a Figura 62. Além disso, também observando a Figura 62, nota-se que o valor residual do ferro solúvel no licor após a etapa da Clarificação seria da ordem de 17 – 19 mg/L, diferente do que se observa na planta que é de 7 a 14 mg/L (análise de ferro solúvel no licor verde - 45A). Isso demonstra que mesmo após 5 horas de experimento, ainda havia partículas em suspensão que tornaram falsos os resultados de ferro residual no licor.

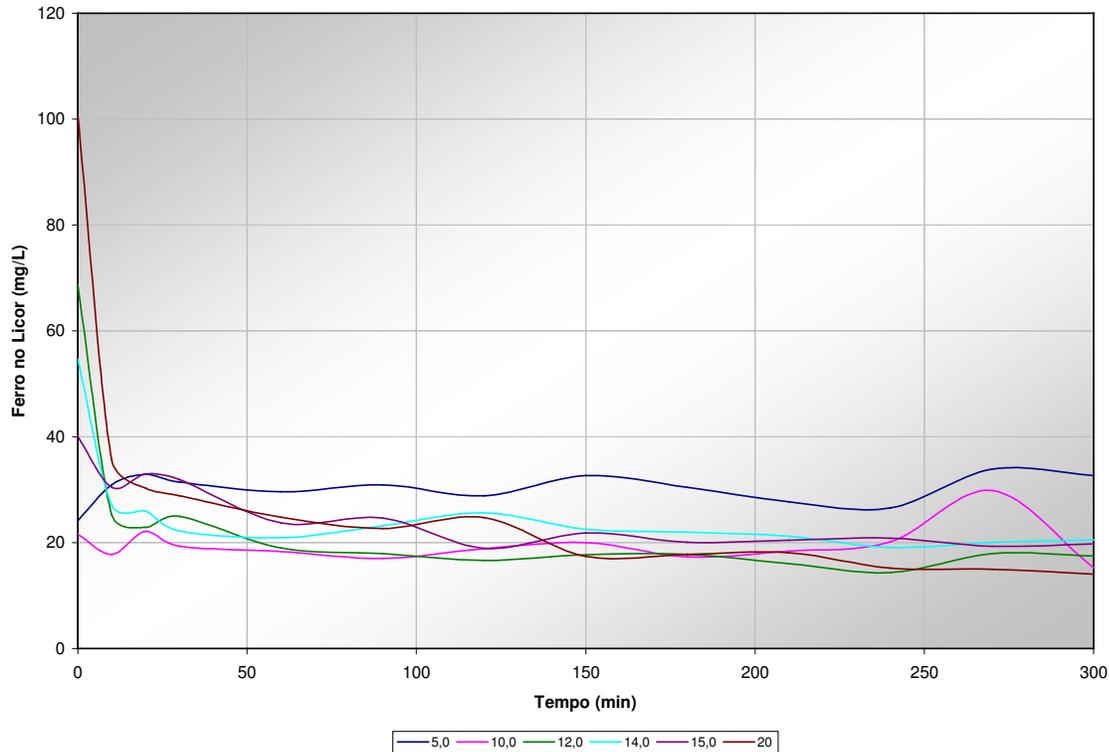


Figura 62: Simulação da precipitação do ferro solúvel em função do tempo de residência nos espessadores.

Dessa forma, constata-se que, atualmente a Alumar não dispõe de todo o recurso (centrífuga com cubetas de 2 a 5 mL) necessário para se repetir, com sucesso, essa etapa do experimento. Além disso, evidencia-se que não será possível utilizar os resultados obtidos nessa etapa do experimento, para quantificar a precipitação do ferro nos espessadores em função do tempo de residência nos mesmos. Essa etapa permitiria determinar a concentração de ferro solúvel no licor filtrado, em função da concentração de ferro solúvel no licor do blow off.

### 6.2.3. Validação do Balanço de Ferro na Extração

Na obtenção do modelo de ferro para a etapa da Extração foram utilizados dois métodos em paralelo:

- Utilização de curvas de extração de ferro encontradas na Literatura (curva Alumar e curva AWA) para representar a etapa da Digestão, seguido do uso de fatores

obtidos através de dados históricos – equação 6, novamente transcrita abaixo. Essa equação representou relativamente bem o comportamento observado na prática, como discutido no item 6.2.1.

Modelo preliminar da Extração:

$$\text{Fe Sol. 45A (g/L)} = (1700,1 * \text{Fe Bauxita}^{-1,9218})/1000 * F1 * F2) - F3 \quad (6)$$

Onde:

Fe Sol. 45A (g/L) – conc. de ferro solúvel no licor verde (tanque 45A)

Fe Bauxita – teor de ferro na bauxita em %

F1 – fator de diluição nos espessadores.

F2 – fator de concentração devido a etapa de evaporação.

F3 – fator de precipitação de ferro nos espessadores.

- Simulação das etapas da extração em laboratório – A etapa da Digestão foi simulada gerando a equação 7, descrita abaixo. Já a etapa de Clarificação, necessária para que fosse obtida uma formulação matemática que representasse a precipitação nos espessadores, sofreu interferências já descritas anteriormente (item 6.2.2) e não teve seu objetivo plenamente atingido.

$$\text{Fe blow off (mg/L)} = 55067,6 * \text{Fe Bauxita (\%)}^{-5,355} + 17,96 \quad (7)$$

(considerando os valores de ferro total na bauxita emitidos pela MRN)

Assim, tentou-se ainda, a alternativa de usar a equação 7 em substituição à curva Alumar, usada como entrada, na obtenção da equação 6, a fim de possivelmente se obter um modelo de melhor aderência. Contudo, como pode ser observado na Figura 63, o modelo representado pela equação 6, representa melhor os dados reais e será adotado como modelo de ferro para a Extração.

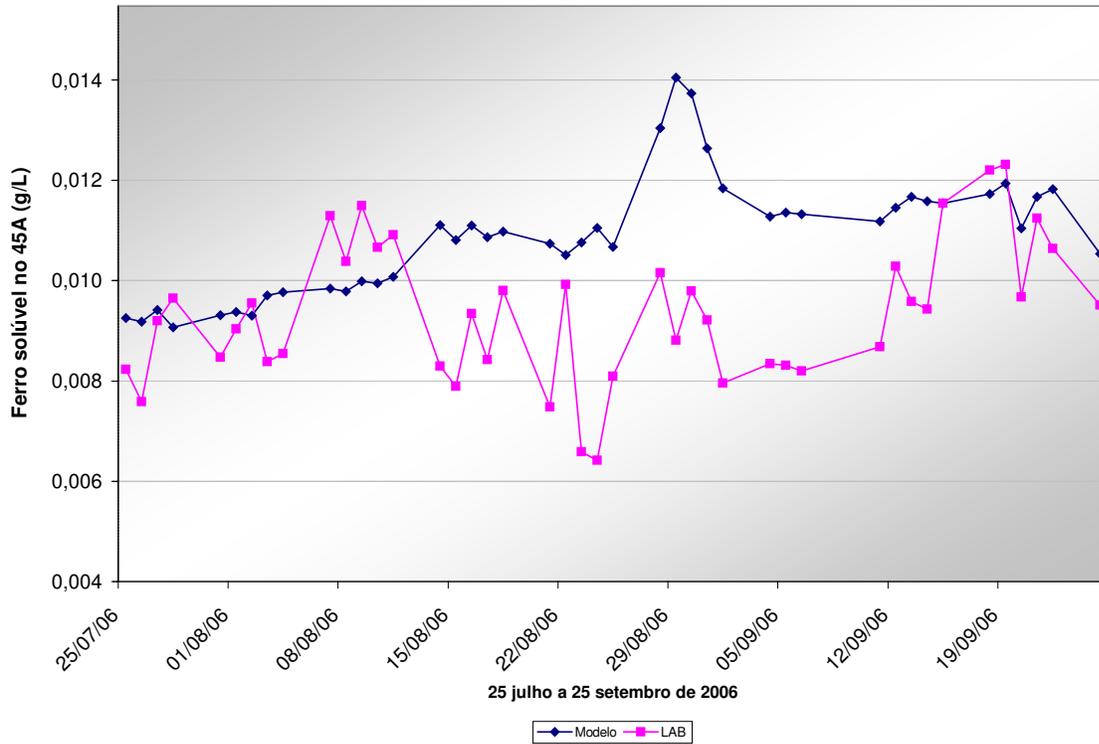


Figura 63: Ferro solúvel no 45A – comparativo entre o modelo obtido com a curva experimental e os valores de Laboratório.

Tendo em vista os dados históricos, estima-se que o tempo de residência na etapa da Extração seja em torno de 8 a 10 dias. Contudo, a determinação mais exata desse intervalo não pôde ser efetuada em função da aderência do modelo menor que a necessária para esse fim.

### 6.3. Balanço de Ferro na Refinaria

Visando minimizar os impactos de possíveis interferentes nos métodos de análise e amostragem da bauxita e do ferro solúvel no licor do blow off e outros ruídos no processo, foi proposto o modelo global da Refinaria. Este seria obtido a partir da junção dos modelos da Recuperação e da Extração. Assim, a concentração de ferro no licor do blow off deixaria de ser “input” do sistema. Na Figura 64, pode-se visualizar um esquemático das principais entradas e saídas de ferro na Refinaria. Todas as considerações apresentadas nos itens 6.1 e 6.2 para os balanços da Recuperação e Extração, permanecem válidas.

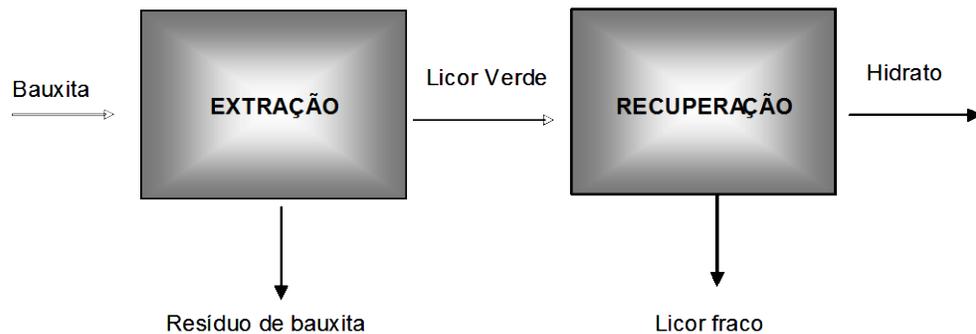


Figura 64: Representação esquemática do balanço de ferro na Refinaria.

Equações provisórias do modelo da Refinaria:

$$\%Fe_2O_3 \text{ SGA} = Fe_2O_3 \text{ origem licor 45A(a)} + Fe_2O_3 \text{ origem sólidos 45A(b)} \quad (9)$$

$$\%Fe_2O_3 \text{ SGA} = \%Fe_2O_3 \text{ hidrato}$$

$$\mathbf{a.} \text{ } Fe_2O_3 \text{ origem licor 45A} = Fe_2O_3 \text{ licor 45A (previsão)}^{(c)} * 100 / \text{Yield}$$

$$\mathbf{b.} \text{ } Fe_2O_3 \text{ origem sólidos 45A} = ((F_0 * \% Fe_2O_3 \text{ (sólidos)} * [\text{sólidos 35A}] * (TA \text{ 45}/TA \text{ 35}) * 10^{-3}) / \text{Yield}) / F_4$$

$$\mathbf{c.} \text{ } Fe_2O_3 \text{ licor 45A (previsão)} = (1700,1 * Fe \text{ Bauxita}^{(-1,9218)}) / 1000 * F_1 * F_2 - F_3$$

(via curva Alumar) ou  $(55067,6 * Fe \text{ Bauxita}^{(-5,355)} + 17,96) / 1000 * F_1 * F_2 - F_3$  (via curva experimental ou ainda,  $(190,25 * Fe \text{ Bauxita}^{(-1,0931)}) / 1000 * F_1 * F_2 - F_3$  (via curva empírica -  $F_3 = 0,001$ ).

Onde:

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  licor 45A (previsão) – conc. de ferro solúvel no licor verde (tanque 45A) em g/L calculada através do modelo da Extração.
- Yield – rendimento da precipitação em g/L
- $F_0$  - Fator de correção da densidade devido a variação de temperatura do LTP entre coleta e amostra.
- %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sólidos) - Percentual de óxido de ferro nos sólidos (lama)
- [sólidos 35A] - Concentração de sólidos no 35A em g/kL
- TA 45 - Total alcalino no 45A (g/L)
- TA 35 - Total alcalino no 35A (g/L)
- Fe Bauxita => teor de ferro na bauxita em %
- $F_1$  – fator de diluição nos espessadores. (soma de todas as entradas nos espessadores dividido pelo fluxo proveniente do blow off)
- $F_2$  – fator de concentração devido a etapa de evaporação. (Razão entre os TA do 45A e 35A)
- $F_3$  – fator de precipitação de ferro nos espessadores ( $F_3 = 0,0033$ )
- $F_4$  - fator de diluição dos sólidos causado pela adição de filter aid.
- %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  SGA - Percentual de óxido de ferro na Alumina (também denominada SGA).

Utilizou-se o conjunto de equações descrito acima para gerar o teor de ferro na alumina, a partir do teor de ferro total da bauxita. Como o tempo de residência estimado do processo já foi anteriormente determinado, foram aplicados, inicialmente, os deslocamentos de 7 e 14 dias entre a entrada e saída do modelo para compensar esse tempo de residência do processo Refinaria. As Figuras 65 e 66 demonstram o comportamento do modelo da Refinaria com deslocamento de 7 e 14 dias ao longo do ano de 2005. Verifica-se que, mesmo após aplicados 2 intervalos distintos de deslocamento, o modelo parece não representar de forma adequada o processo. Como já se sabe das oportunidades corrigidas em alguns métodos de análise, construiu-se o mesmo gráfico, porém sem deslocamento, para o período de 25/07 a 25/09/2007 e com as curvas Alumar e Experimental usadas para representar a etapa da Digestão, conforme pode ser visualizado nas Figura 66 e 67, respectivamente.

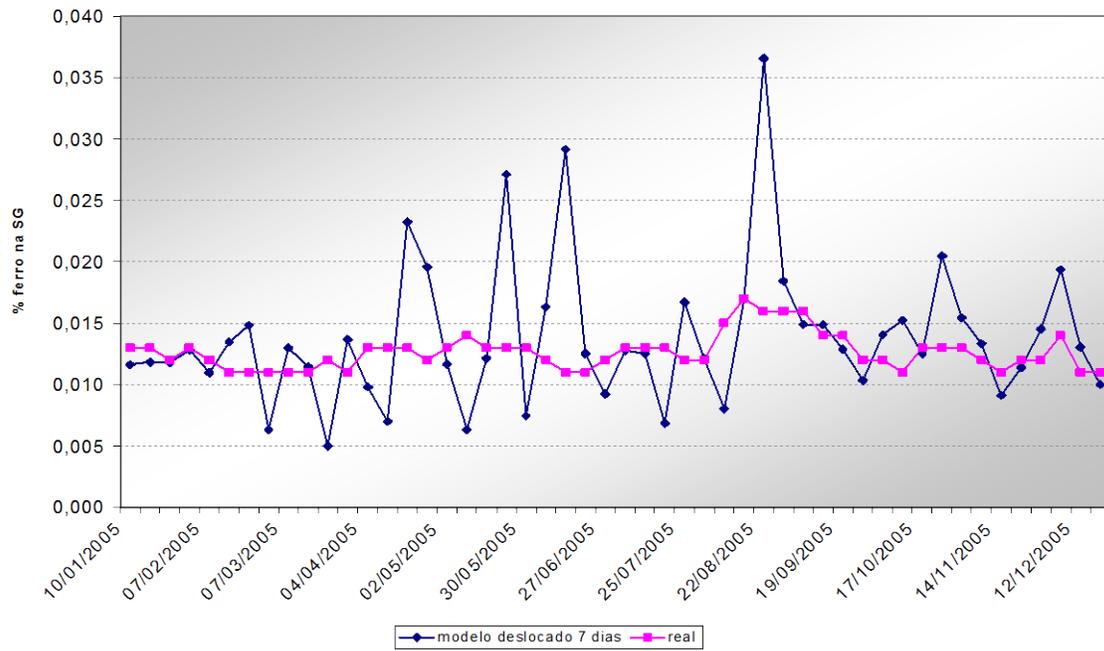


Figura 65: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, deslocado de 7 dias.

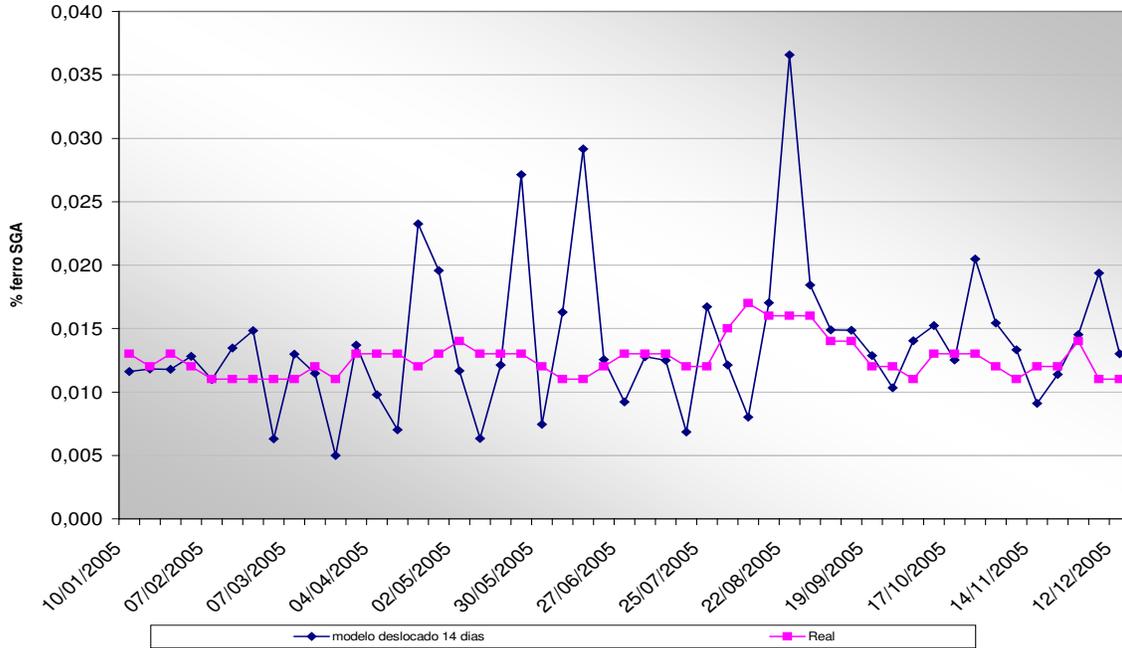


Figura 66: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, deslocado de 14 dias.

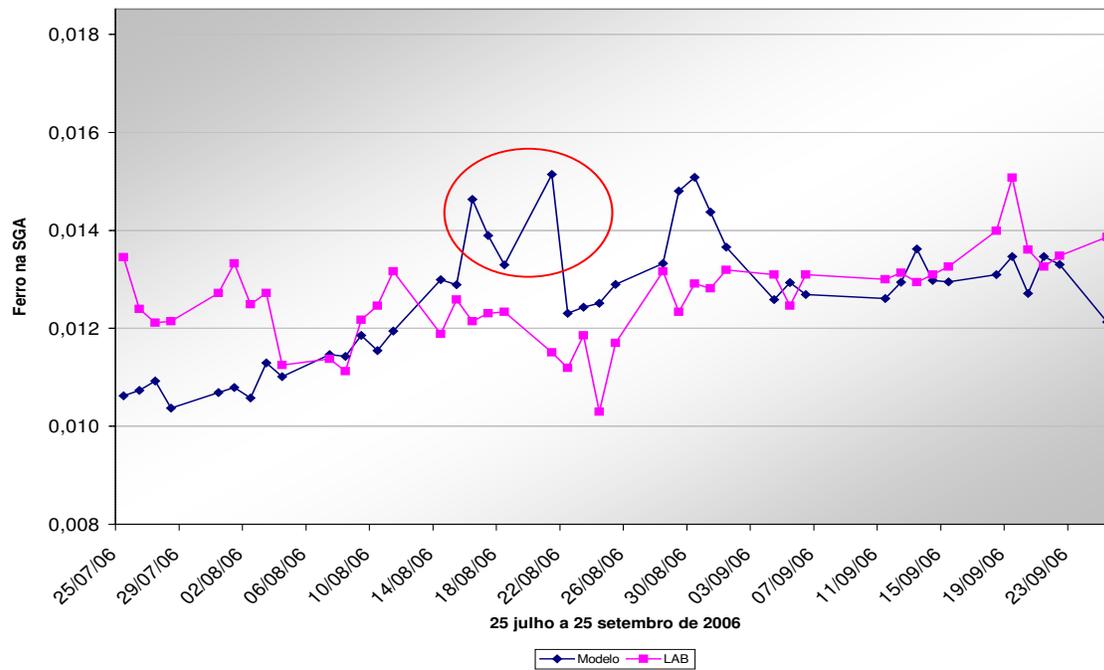


Figura 67: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, sem deslocamento (uso da Curva Alumar).

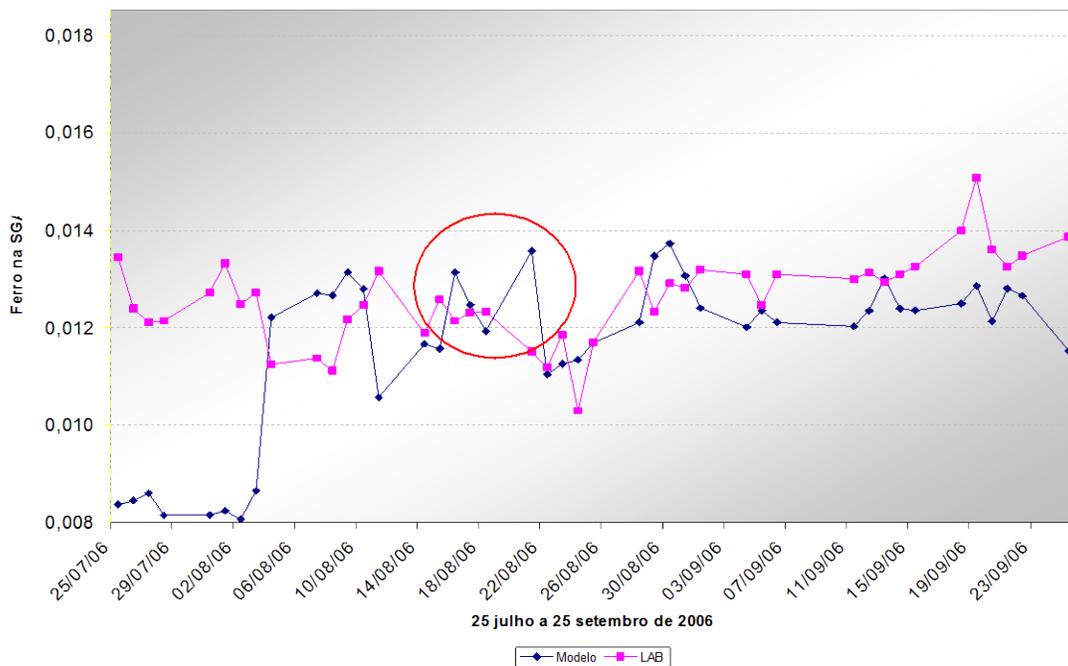


Figura 68: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, sem deslocamento (uso da Curva Experimental).

Nas Figuras 67 e 68, os valores destacados se referem ao período do overhaul (parada da maior parte dos equipamentos para manutenção), logo podem ser excluídos por não representarem a rotina normal de operação. Nota-se ainda, que mesmo sem aplicação do deslocamento, o comportamento do modelo, seja obtido através da curva Alumar ou da Curva experimental, é muito mais próximo dos valores reportados pelo Laboratório e a variabilidade é muito menor.

Sabe-se que o tempo de residência do processo é em torno de 6 dias na Recuperação e de 8 a 10 dias na Extração, gerando com isso, um tempo de residência total em torno de 14 a 16 dias. Dessa forma, testou-se os deslocamentos de 14 a 16 dias, obtendo o melhor resultado aos 16 dias, tanto para o modelo obtido via curva Alumar quanto para aquele obtido via curva experimental.

Observando as Figuras 69 e 70, verifica-se que ambos os modelos atendem, por apresentar mais de 95% dos pontos dentro dos limites de variabilidade (representados pelas linhas amarelas). Contudo, o modelo obtido via Alumar, mostrou uma melhor representatividade dos valores reportados pelo Laboratório no período (frequência diária).

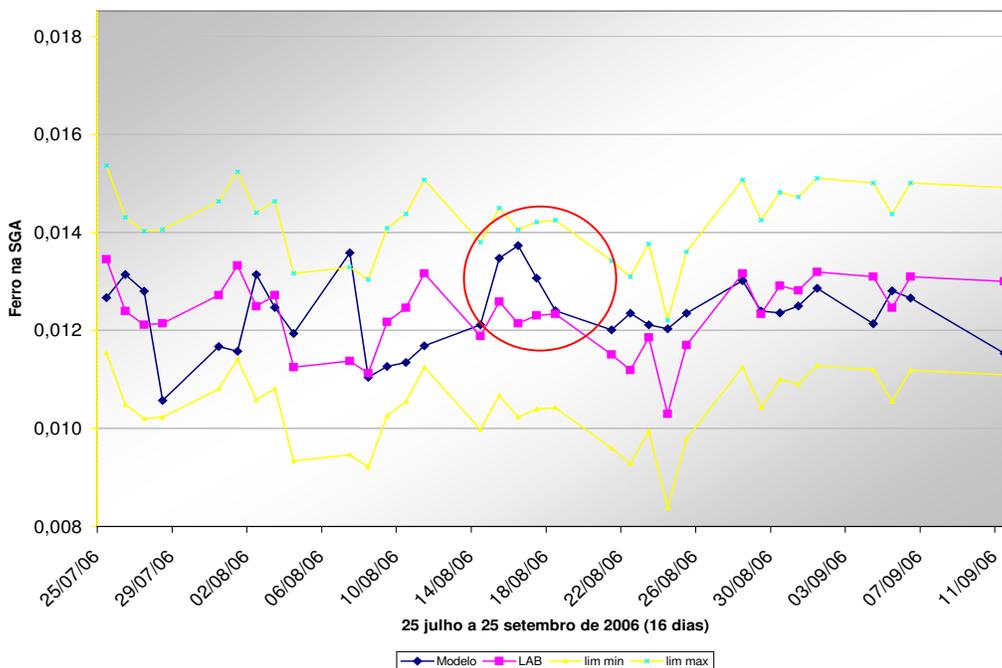


Figura 69: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, com deslocamento de 16 dias (uso da curva Alumar).

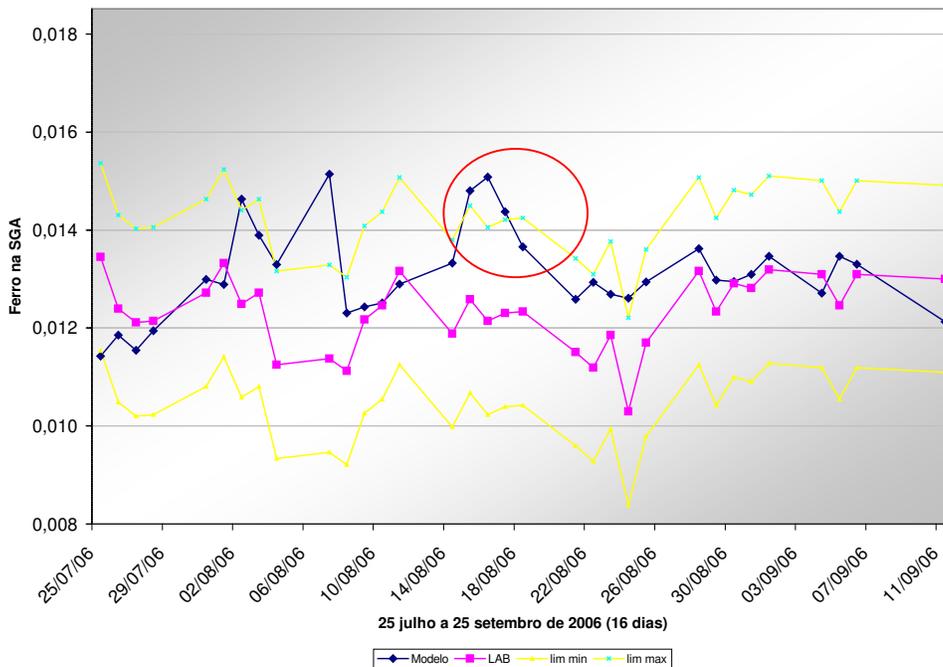


Figura 70: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, com deslocamento de 16 dias (uso da curva Experimental).

### 6.3.1. Ajuste da curva de solubilização do ferro.

Na tentativa de obter um melhor ajuste no modelo, optou-se por trabalhar matematicamente a curva empírica de solubilização do ferro no licor durante a Digestão. Utilizou-se somente as curvas Alumar e TDG.

Primeiramente, verificou-se que as curvas foram construídas com a maioria dos valores referentes a percentual de ferro na bauxita em ranges bastante diferentes. A curva Alumar previa muito bem para valores de ferro alto na bauxita, entre 12% e 20% visto que 80% dos seus pontos estavam neste intervalo. Porém, para valores abaixo de 9,88% seus resultados começaram a apresentar um certo desvio dos valores reais. À medida que os valores começam a atingir valores mais baixos, esse desvio torna-se maior. Já quando se observa a curva TDG, a situação se inverte. Como essa curva foi construída com 83% dos valores de ferro na bauxita menores que 12%, valores de ferro total na bauxita superiores a 11% geram resultados tendendo a uma reta quase paralela ao eixo x.

Assim, uma nova curva que pudesse representar melhor o comportamento da planta, foi construída utilizando-se todos os pontos. Veja a Figura 71.

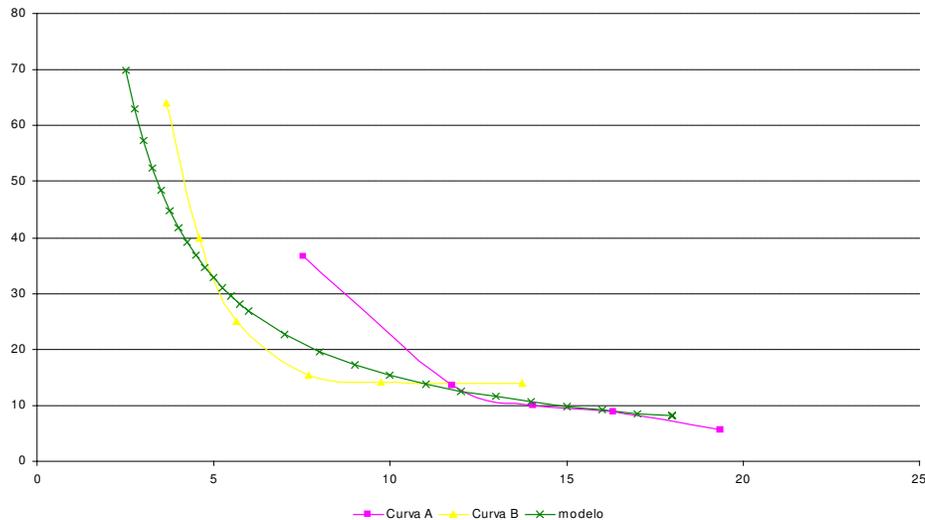


Figura 71: Construção da nova curva de Digestão a partir da curva Alumar e da curva TDG.

A função que representaria a nova curva proposta pode ser vista abaixo:

$$Y = 190,25x^{-1,0931} \quad (11)$$

Visando verificar a coerência do modelo com a nova curva, foi feita uma simulação a partir das médias dos dados dos últimos 3 (três) anos. O percentual de ferro obtido pelo modelo mostrou coerência com a média do percentual de ferro na alimentação dos calcinadores no período, a menos de uma variação de apenas 2 ppm. Como observado na Tabela 12, os valores do ferro no hidrato são em média 0,0104% (104 ppm), o que faz com que uma variação de 2 ppm seja satisfatória.

Todo o procedimento da avaliação do modelo feito com as curvas Alumar e TDG foi repetido com a nova curva proposta para se verificar as possíveis melhorias no modelo. Optou-se, porém, por usar somente dados mensais. O período de coleta de dados foi de 01/2003 à 12/2005. Na Tabela 12, pode-se verificar os valores obtidos.

Tabela 12: Média dos valores dos últimos 3 (três) anos.

Descrição	as	Médi	Desvio padrão
Ferro na Bauxita (%)		11,69	0,68
sólidos 35A (g/kl)		6,28	3,36
TA 45 <sup>a</sup>		305	6
TA 35 <sup>a</sup>		294	5
Yield		91,06	2,220
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hidratado	6	0,010	0,0015
Fator (f0)	2	0,979	
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na alumina	4	0,010	
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na alumina esperado (modelo)	6	0,010	
Diferença	2	0,000	

A Figura 72 ilustra o comportamento dos resultados de teor de ferro na alumina comparados aos resultados fornecidos pelo laboratório no período de janeiro de 2003 a novembro de 2005.

Verifica-se uma boa coerência entre o modelo e os resultados das análises. Além disso, o modelo segue o perfil de comportamento dos valores reais durante a maior parte do tempo.

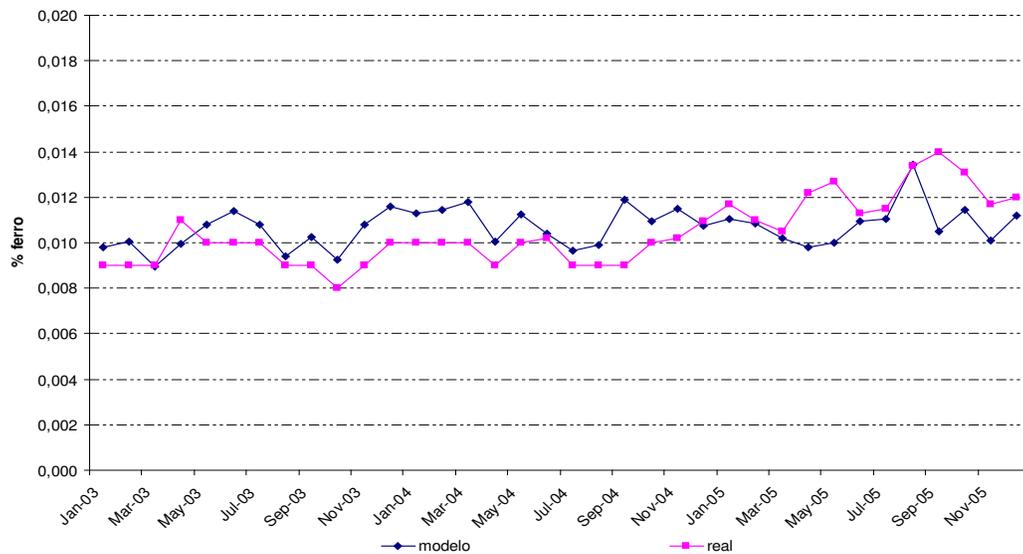


Figura 72: Comportamento do ferro na alimentação dos calcinadores (modelo vs.valores reportados pelo Lab).

Nos anos de 2003 e 2004, os valores obtidos via modelo ficavam, em geral, acima dos valores reais. Contudo, no ano de 2005, houve uma inversão nesse comportamento. Nota-se que nesse período os valores do modelo estão sempre abaixo dos valores reais. Esta tendência a prever sempre valores abaixo do esperado pode ser explicada por possíveis períodos de contaminação via repolpagem de hidrato contaminado, contaminação da água do lago ou outras fontes que não são contabilizadas no modelo. Houve, por exemplo, repolpagem durante o final de Abril e no mês de maio, meses que corresponde a dois dos três pontos onde é observado desvio.

Ao se comparar os valores reais com aqueles obtidos via modelo para o teor de ferro na alumina, nota-se que a diferença máxima obtida foi 0,00348%. Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 13

Tabela 13 diferença entre os valores reais e o modelo

	Real (%)	Modelo (%)	Diferença
01/01/2005	0,012	0,011	0,00064
01/02/2005	0,011	0,011	0,00015
01/03/2005	0,011	0,010	0,00032
01/04/2005	0,012	0,010	0,00240
01/05/2005	0,013	0,010	0,00271
01/06/2005	0,011	0,011	0,00036
01/07/2005	0,012	0,011	0,00048
01/08/2005	0,013	0,013	-0,00004
01/09/2005	0,014	0,011	0,00348
01/10/2005	0,013	0,011	0,00164
01/11/2005	0,012	0,010	0,00161
01/12/2005	0,012	0,011	0,00079
media =>	0,01209	0,01088	0,00121
desvio =>	0,00099	0,00093	0,00110

Com o objetivo de se verificar qual dos 3 modelos propostos melhor representaria o comportamento do ferro na alumina, o modelo obtido via ajuste matemático (e aplicado para o período de 25/07 a 25/09/2006 e sofreu deslocamento de 16 dias. Como pode ser observado na Figura 73 o modelo empírico representa o comportamento do ferro na alumina tão bem quanto o modelo obtido via Curva Alumar. Assim, como o modelo obtido via Curva Alumar tem uma base experimental, optou – se por adotar esse como sendo o modelo de ferro para a Refinaria.

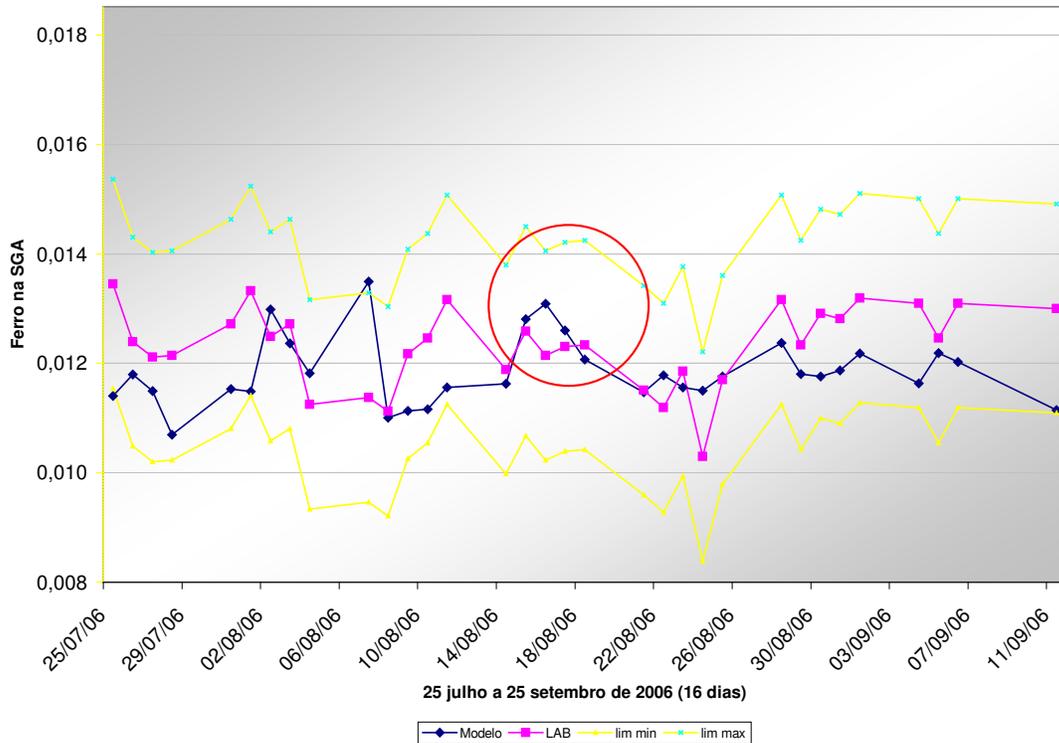


Figura 73: Percentual de ferro na alumina: comparação entre os valores reais e os obtidos via modelo da Refinaria, com deslocamento de 16 dias (modelo empírico).

#### Equação final do MODELO GLOBAL da Refinaria

$$\%Fe_2O_3 \text{ SGA} = Fe_2O_3 \text{ origem licor 45A(a)} + Fe_2O_3 \text{ origem sólidos 45A(b)} \quad (12)$$

$$\%Fe_2O_3 \text{ SGA} = \%Fe_2O_3 \text{ hidrato}$$

**a.**  $Fe_2O_3$  origem licor 45A =  $Fe_2O_3$  licor 45A (previsão) <sup>(c)</sup> \* 100 / Yield

**b.**  $Fe_2O_3$  origem sólidos 45A =  $((F_0 * \% Fe_2O_3 \text{ (sólidos)} * [\text{sólidos 35A}] * (TA 45/TA 35) * 10^{-3}) / Yield) / F_4$

**c.**  $Fe_2O_3$  licor 45A (previsão) =  $(1700,1 * Fe \text{ Bauxita}^{(-1,9218)}) / 1000 * F_1 * F_2 - F_3$   
(via curva Alumar) .

Onde:

- $Fe_2O_3$  licor 45A (previsão) – conc. de ferro solúvel no licor verde (tanque 45A) em

g/L calculada através do modelo da Extração.

- Yield – rendimento da precipitação em g/L
- $F_0$  - Fator de correção da densidade devido a variação de temperatura do LTP entre coleta e amostra.
- %  $Fe_2O_3$  (sólidos) - Percentual de óxido de ferro nos sólidos (lama)
- [sólidos 35A] - Concentração de sólidos no 35A em g/kL
- TA 45 - Total alcalino no 45A (g/L)
- TA 35 - Total alcalino no 35A (g/L)
- Fe Bauxita => teor de ferro na bauxita em %
- $F_1$  – fator de diluição nos espessadores. (soma de todas as entradas nos espessadores dividido pelo fluxo proveniente do blow off)
- $F_2$  – fator de concentração devido a etapa de evaporação. (Razão entre os TA do 45A e 35A)
- $F_3$  – fator de precipitação de ferro nos espessadores ( $F_3 = 0,0033$ )
- $F_4$  - fator de diluição dos sólidos causado pela adição de filter aid.
- %  $Fe_2O_3$  SGA - Percentual de óxido de ferro na Alumina (também denominada SGA).

## 7. Conclusões

A química do ferro no licor do processo Bayer é bastante complexa tendo em vista os diversos interferentes do próprio processo, além das inúmeras formas que o ferro pode adotar nas bauxitas, em geral. Com isso, acredita-se que o estudo realizado para São Luís, apesar de oferecer um direcionamento para o trabalho em outras plantas, não poderá ser aplicado diretamente, uma vez que a qualidade e origem da bauxita alimentada é fator preponderante na validação do modelo.

Verificou-se que o principal agente responsável pelo teor de ferro na Alumina consiste no solúvel no licor. Segundo o modelo, cerca de 95% do Ferro na Alumina provem desta fonte, o restante consiste no ferro presente nos sólidos em suspensão que não foram retidos no filtro.

O modelo global obtido para a Refinaria apresenta previsibilidade satisfatória, além de apontar para um tempo de residência global do ferro no processo da ordem de 16 dias, isto é, caso ocorra uma variação no teor de ferro na bauxita, isso afetará a qualidade da alumina em aproximadamente 16 dias, a menos que outras condições de processo amortecem o distúrbio provocado.

O modelo da Recuperação demonstrou excelente previsibilidade e apontou para um tempo de residência global do ferro no processo da ordem de 4 a 6 dias, dependendo do fluxo de licor pela Precipitação. Esse resultando demonstra que as principais oportunidades encontradas na determinação de ferro solúvel no licor verde foram sanadas. É importante ressaltar que a principal oportunidade era a adsorção de compostos de ferro pelo papel utilizado na filtração da amostra.

Já o modelo da Extração não mostrou uma previsibilidade satisfatória. Como mencionado anteriormente, acredita-se que seja necessário fazer um forte trabalho de redução de variabilidade nas análises de licor do blow off, utilizando uma metodologia estatística definida. Além disso, no caso específico do modelo da Extração, a reprodução da curva de digestão do ferro em laboratório foi também satisfatória, uma vez que o modelo obtido para a Refinaria a partir da mesma, demonstrou uma previsibilidade satisfatória. Contudo, a etapa de Clarificação, não pode ser usada para determinação da cinética de precipitação do ferro nos espessadores, devido a presença de compostos sólidos de ferro, ainda em suspensão nas alíquotas analisadas. Tal fato ocorreu devido a

impossibilidade de aumentar a eficiência de filtração do sistema, para evitar adsorção de compostos solúveis de ferro e de se usar outro método de separação, por exemplo, a centrifugação, por falta de uma centrífuga de pequeno porte (amostras de 1 a 5 mL) no Laboratório da Alumar.

## 8. Sugestões para Trabalhos Futuros

A fim de aumentar a previsibilidade dos modelos obtidos sugere-se que seja feito um forte trabalho de redução de variabilidade principalmente nas análises de licor do blow off, utilizando uma metodologia estatística rigorosa. Além disso, sugere-se a implementação da determinação de ferro no licor do blow off e do tanque 45A, em frequência diária, tal como adotado no período de teste do método de análise. Tal ação, associada ao uso dos modelos aqui propostos, como rotina na engenharia de processo, permitiria a tomada de decisão de forma mais segura e rápida, objetivando o controle de ferro na alumina.

Recomenda-se ainda, a repetição do experimento realizado, abordando somente a etapa da Clarificação, centrifugando as alíquotas coletadas. Cabe ressaltar que será necessária a aquisição ou empréstimo de uma centrífuga de pesquisa, onde possam ser trabalhadas amostras pequenas (1-5 mL).

Além disso, a fim de aumentar o conhecimento da bauxita processada na Alumar, seria interessante enviar periodicamente, amostras da mesma para o Centro de Pesquisa da Alcoa na Austrália (TDG), para serem submetidas à difração quantitativa de raios X. Isso nos permitiria associar o teor de ferro total na bauxita à quantidade de goetita existente na mesma, o que facilitaria potencial blendagem com bauxitas já existentes no pátio de bauxita da Alumar.

Quanto ao controle do teor de ferro na alumina, recomenda-se testar a aplicação de tecnologias de remoção de ferro no licor, principalmente aquelas que utilizam alguns aditivos tais como: tais como: hematita ativada <sup>[5]</sup>, cal hidratada <sup>[10,11]</sup>, agentes oxidantes <sup>[12]</sup>, resíduo de bauxita calcinada, entre outros.

## 9. Referências Bibliográficas

- [1] JAMIESON, E. et al. "Iron removal from liquor – AWA 1.14: Site specific iron reduction". Austrália. 2004. CONFIDENTIAL.
- [2] BASU, P. "Reactions of iron minerals in sodium aluminate solutions". Alcoa Technical Center. Light Metals. 1983 (p. 83-97).
- [3] LINDSAY, Stephen. "SGA requirements in coming years". Light metals. 2005. (p. 117-121).
- [4] OLIVEIRA, Jonas. "Determinação do teor de ferro solúvel no licor Bayer". Procedimento interno Alumar- 2003.
- [5] JAMIESON, E. et al. "Iron in product AWA 1.6 (Suriname Focus)". Alcoa Burst. 1998. CONFIDENTIAL.
- [6] COUSINEAU, P. G et al. "Alcan process for removal of colloidal iron and others impurities from Bayer". European Patent Application – number 0339766 A1. Dezembro.1993.
- [7] DUZETRAC et al. "Iron control in Hydrometallurgy". Editora Wiley. 1986 (222-244).
- [8] MILLER, Frank et al. "Preparation of alumina of improved purity by iron removal". USA Patent. Austrália. 1971.
- [9] FITZGERALD, N. M. . "Iron in Bayer liquor and resulting hydrate". Alcoa Technical Center. 1985.
- [10] SCHLESINGER, A. H et al. "Lime treatment of Bayer green liquor for iron control". Alcoa Research Laboratories. CONFIDENTIAL.

[11] BROWN, R. W et al. “Removal of impurities from aluminate liquors”. ALCOA Monthly report. March, 1945.

[12] BROWN, R. W et al. “Removal of impurities from aluminate liquors – Effect of total iron in bauxite on iron content of hydrate”. ALCOA Monthly report. April, 1946.

[13] BROWN, R. W et al. “Removal of impurities from aluminate liquors – Comparison of purity of hydrate from various types of high-iron na low-iron bauxite.”. ALCOA Monthly report. January, 1946.

[14] VIEIRA, Magno. “Relatório de estágio: Balanço de ferro na Refinaria Alumar”. Brasil. 2006. Relatório de circulação interna.

[15] HUDSON, L.K. et al. “Alumina Production”. Alcoa Research Laboratories - The Aluminium Company of América.1982.

[16] ROACH, G AND JAMIESON, E., “Effect of Bauxite and Digestion conditions on iron in SGA”, 6<sup>th</sup> International Alumina Quality Workshop. September 8-13 2002 Brisbane Australia, (p. 340 – 345).

[17] FULFORD, G.D., “Scavenging non-filterable iron from Bayer liquors using activated Bayer digester sands” – Light Metals 1989 (p. 77-89).

[18] ZOLDI, J and SOLYMAR, K., “Iron Hydrogarnets in the Bayer Process”, Hungalu Engineering and Development Centre. Hungary – Light Metals (p. 105-111).

[19] SUSS, ALEXANDER G. et al. “Prospects of processing Guyana bauxite at sweetening stage”. – Light Metals 2005 (p. 59-64).

[20] QINGJIE, ZHAO et al. “The trends of Chinese alumina production with combined process.” - Light Metals 2004. (p. 127-130).

[21] MISHRA, B. et al. "Recovery and utilization of iron from red mud". Kaiser Aluminum. Light Metals

[22] QINFANG, XIANG. "Low temperature reduction of ferric iron in red mud". Light Metals

[23] BLANKENSHIP, I. L.. "Hydrate quality improvements." Kaiser Aluminum. – Light Metals 1989. (p. 5-6).

[24] KING, W. R. "The iron minerals in Jamaican bauxites." - Light Metals 1971. (p. 3-18).

[25] YAMADA, K. "Removal of iron compounds from the Bayer liquor." - Light Metals 1974.(V3 p. 713-722).

[26] TREMBLAY, R. J. et al. "Some studies of the iron mineral transformations during high temperature digestion of Jamaica bauxite." - Light Metals 1974. (p. 825 – 844).

[27] VAN DER DONK, H. M. "Purification of remelted aluminum packagings". Light Metals 1996

[28] SANDERS, STEVEN. "Determination of alumina and iron phases in bauxite by DTG analysis." Light Metals 1981. (p.29-43).

[29] EWING, GALEN W. "Métodos Instrumentais de Análise Química vol. I". São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

[30] VOGEL et al. "Análise Química Quantitativa". 6ª edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2002.

[31] ANICH, IVAN et al. "The alumina technology roadmap" - Light Metals 2002.

[32] BALLEES, JOANNE. "Prepare Samples for ICP analysis". 2005. ALCOA

[33] MURRAY, JOE et al. “Preliminary studies on the Origin, Nature and Removal of the < 0.45µm Colloidal Iron Fraction at Aughinish Alumina”. Travaux vol. 33 (2006).

[34] MALTS, NICHOLAS. “Efficiency of lime use in Bayer alumina production”. Light Metals 1992.( p. 1337-1342).

[35] MALTS et al. “The intensifying action of lime upon the kinetics of bauxite leaching”. Tsvetnye Metally, Non Ferrous Metals, 1985, vol. 11, (p. 40-43).

[36] ANDREWS, W. H. et al. “Correlation of bauxite analysis with mineralogy and extraction characteristics.” . Comalco Limited – Light Metals 1989. (p. 3-17).

[37] GNYRA, B. “Development of a hydrate fluidized bed technique for scavenging iron (and calcium) impurities from Bayer liquor.” . Alcan International Limited, Kingston Laboratories – Light Metals 1983 (p. 193-209).



## A. Anexos

### A.1. Métodos de determinação analítica utilizados para caracterização das amostras.

#### A.1.1. Determinação do percentual de Sílica reativa e alumina disponível

Segundo o procedimento interno Alumar número 400654, a amostra foi digerida, com solução de hidróxido de sódio, em uma bomba apropriada. A gibsita e boemita, que são minerais presentes na bauxita, reagiram formando aluminato de sódio que é solúvel. Desta forma, a alumina disponível é determinada através de leitura em ICP.

A sílica reativa é oriunda da caolinita, outro mineral presente na bauxita. A caolinita reage com a soda, formando uma variedade de aluminossilicatos insolúveis, o chamado DSP (produto de dessilicação). Ao adicionar ácido clorídrico, estes silicatos são dissolvidos e determinados por ICP.

#### I. Preparo das soluções necessárias.

##### I.1. Solução de Hidróxido de Sódio 50% (p/p)

- Utilizando um béquer de plástico de 2000 mL, pesar em balança de topo,  $(X \cdot \text{Pureza}) / (1000 \cdot 100)$  g de NaOH em pérolas ou lentilhas. Utilizando reagente com pureza (P) de 97%, são necessários 1031 g de NaOH;
- Medir em proveta 1000 mL de água livre de CO<sub>2</sub>;
- Colocar a água medida em béquer de 2000 mL, estando este em uma bacia com gelo;
- Adicionar lentamente o hidróxido de sódio pesado anteriormente e agitar até completa dissolução;
- Colocar um vidro de relógio grande sobre o béquer contendo a solução;
- Deixar a solução sedimentando por um dia para a precipitação dos carbonatos;
- Filtrar a solução a vácuo usando um papel de filtro quantitativo de 15 cm:

- Sem avolumar, estocar a solução em frasco de polietileno e identificar.

#### I.2. Solução de Hidróxido de Sódio 102 g/L

- Pesar 417 g da solução de hidróxido de sódio 50%;
- Transferir, com o auxílio de um funil, para um balão volumétrico de 2000 mL e adicionar água livre de CO<sub>2</sub> lentamente;
- Deixar esfriar a temperatura ambiente, avolumar e homogeneizar;
- Estocar em frasco de polietileno e identificar segundo Procedimento nº. 4002484-Rotulagem no Laboratório;
- Titular a solução no FFT. O TC deve ser igual a  $135 \pm 2$  g/L. Caso necessário corrigir.

#### I.3. Água livre de CO<sub>2</sub>

- Em um balão de fundo chato adicionar pérolas de vidro;
- Adicionar água deionizada até aproximadamente  $\frac{3}{4}$  do volume no balão;
- Colocar em chapa elétrica para ebulição da água contida no balão até o volume do mesmo se reduzir para a metade;
- Após a redução do volume, remover o balão da chapa elétrica colocar sobre uma placa refratária e vedar a tampa com papel alumínio;
- Transferir a água livre de CO<sub>2</sub> para um frasco devidamente identificado.

#### I.4. Solução padrão de níquel 1000 mg/L – SPEX

- Calcular a massa correspondente de padrão através da fórmula:

$$M \text{ (g) Padrão} = C \text{ (mg/L)} \times V \text{ (mL)} / 10000 \times \text{teor}$$

Onde:

M (g) = massa do padrão

C (mg/L) = concentração desejada

V (mL) = volume final da solução, conforme procedimento

Teor = valor exibido no certificado de análise do padrão em questão, como análise.

- Pesar a massa correspondente em um copo descartável;
- Transferir a massa pesada quantitativamente para um balão de destilação;

- Adicionar 100 mL de água deionizada ao balão de destilação;
- Medir em proveta 50 mL de ácido nítrico concentrado a adicionar ao balão ;
- Montar o sistema de refluxo em capela com exaustão, ligar a água de refrigeração e em seguida o aquecimento;
- Manter o sistema em refluxo até dissolução do níquel;
- Desligar o aquecimento e esperar esfriar;
- Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL;
- Avolumar com água deionizada e homogeneizar;
- Estocar em frasco de polietileno devidamente rotulado

## II. Análise

### II.1 Preparo do branco (para sílica reativa e alumina disponível ou available)

Preparar um branco para sílica reativa e outro para available;

Branco de sílica reativa: em balão de 250 mL contendo um pouco de água destilada, acrescentar 5 mL da solução de soda cáustica 102 g/L e 5 mL de ácido clorídrico concentrado, avolumar e homogeneizar. Levar uma alíquota para leitura no ICP juntamente com as amostras;

Branco de available: em balão de 250 mL contendo um pouco de água destilada, acrescentar 5 mL da solução de soda cáustica 102 g/L, 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 2 mL da solução padrão de níquel 1000 mg/L – SPEX, avolumar e homogeneizar. Levar uma alíquota para leitura no ICP juntamente com as amostras.

### II. 2. Determinação de alumina available e Sílica Reativa em Bauxita

- Pesar em copo descartável de 50 mL,  $1,1000 \pm 0,0005$  g de amostra seca por duas horas em estufa a  $110^{\circ} \text{C} \pm 2\%$ ;
- Transferir para a bomba de digestão com o auxílio de um funil de plástico e pincel;
- Adicionar 10 mL da solução de hidróxido de sódio 102 g/L, tomando-se o cuidado de retirar toda a amostra do copinho;

- Fechar a bomba com o auxílio de uma chave e agitar bem;
- Colocar a bomba em chapa elétrica a 250°C, juntamente com uma bomba para medir a temperatura, que deve conter a mesma solução de hidróxido de sódio 102 g/L e um orifício para colocar um termômetro que irá medir a temperatura;
- As bombas devem ser envolvidas em papel alumínio para que a distribuição do calor seja uniforme;
- Quando a bomba com o termômetro atingir 140 °C, retirar da chapa cuidadosamente e colocar em uma bandeja de alumínio com uma placa refratária dentro;
- Levar até a estufa de barras rotativas, que deve estar ajustada para 143 °C, fechar a estufa e ligar a agitação;
- Aguardar que a estufa retorne a temperatura de 143 °C e deixar mais 30 minutos;
- Retirar da estufa e resfriar a bomba em água corrente. Para não fazer uso de resfriamento forçado, pode-se deixar as bombas sob uma placa refratária, identificar como superfície quente e aguardar esfriar até temperatura ambiente;
- Abrir a bomba e retirar todo o líquido recolhendo em balão volumétrico de 500 mL;
- Com o auxílio de um bastão de plástico, acoplado a uma borracha em uma das extremidades e água deionizada, retirar todo o resíduo da bomba;
- Lavar bem a bomba e a tampa;
- Avolumar o balão com água deionizada e homogeneizar bem;
- Filtrar uma alíquota para um copo, em funil seco, usando dois papéis de filtro quantitativo, para a análise de available;
- Após filtrar a quantidade suficiente para available, separar o balão contendo a lama e retornar os papéis de filtro para o mesmo;
- Pipetar 25 ml da alíquota filtrada, com o auxílio de pipeta volumétrica, e transferir para um balão de 250 ml. Deixar a pipeta escoando por 25 segundos;
- Adicionar aproximadamente 100 ml de água destilada;

- Adicionar 5 ml de ácido clorídrico concentrado em capela;
- Acrescentar 2 ml da solução padrão de níquel 1000 mg/L, deixando a pipeta escoar por 10 segundos;
- Avolumar o balão com água deionizada e homogeneizar bem;
- Neste ponto tem-se a amostra pronta para a leitura de available no ICP.

### II.3. Determinação de Sílica Reativa em Bauxita

- O preparo da amostra para sílica reativa deve ser feito depois que os dois papéis de filtro voltarem para o balão contendo a lama;
- Adicionar 10 ml de ácido clorídrico concentrado ao balão contendo lama e com os dois papéis de filtro;
- Avolumar e agitar bem, aproximadamente 10 vezes, para que o ácido entre em contato com toda a lama do papel;
- Deixar em repouso por, no mínimo 1h;
- Filtrar em funil, com dois papéis de filtro quantitativo, uma quantidade suficiente para a leitura;
- Colocar em frasco de polietileno de aproximadamente 20 mL;
- Encaminhar as amostras para leitura no ICP.

#### **A.1.2. Determinação do percentual de Metais (alumina, sílica, ferro, titânio e gálio totais) via RX**

Segundo o procedimento interno Alumar número 4002320, a preparação das amostras para análise por fluorescência é fator crítico de sucesso para exatidão da análise, uma vez que aspectos como granulometria e superfície da pastilha podem falsear o resultado final. Com isso, o manuseio das amostras deve ser criterioso para evitar contaminação.

Durante a análise, a radiação primária proveniente do tubo gerador incide sobre a superfície da pastilha arrancando elétrons internos dos elementos presentes, que por sua vez emitem radiação característica de cada um (radiação secundária). A radiação secundária passa por um cristal, que separa os diferentes

comprimentos de onda, passa por um colimador para alinhar os feixes e então chegam até os detetores. Os detetores podem ser de três tipos: Detetor de Fluxo de gás, para elementos leves até o Ti; Detetor de Cintilação para elementos pesados, após o Ti, mas, usado preferencialmente para elementos após Zn e detetor duplex, que é uma conjugação dos dois primeiros, sendo utilizado para elementos de peso intermediário, entre Ti e Zn.

Nos detetores, a radiação é transformada em pulsos elétricos que são amplificados fornecendo a intensidade dos sinais como quilo contagens por segundo (KCPS), que são proporcionais às concentrações dos elementos na amostra. Através de uma curva de calibração, o software usado na análise correlaciona as intensidades, em kcps, com as concentrações dos elementos nos padrões, fornecendo os resultados.

#### I. Preparação das amostras

- A pulverização da amostra foi feita de acordo com o procedimento de preparação de bauxita e resíduos para análise, procedimento nº 4000736;
- A amostra foi colocada em um béquer previamente identificado e deixar secar por 2 horas na estufa de  $110^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- Posteriormente, a amostra foi retirada da estufa e colocada em dessecador para esfriar por aproximadamente 20 minutos;
- Após esfriar, foi pesada  $7,0000\text{g} \pm 0,0005\text{g}$  da mistura fundente Flux e a massa da amostra correspondente segundo a fórmula abaixo em um copo descartável de 50mL.

Cálculo:

$100\% - \text{Result. LOI} (\%) = \text{FC}$ , onde:

$\text{Result. LOI}(\%) = \text{LOI obtido segundo o procedimento N}^{\circ} 4000632 - \text{Determinação de LOI em bauxita e resíduos.}$

$\text{FC} = \text{Fator para a correção da massa considerando o percentual de LOI.}$

Após obter o valor do fator de correção, proceder com o cálculo abaixo para obtenção da massa a ser pesada.

100% = F.C obtido acima

X            2,0000g

X = Massa a ser pesada

Onde 2.0000g = Massa de Bauxita isenta de LOI

- A amostra foi homogeneizada e transferida para um cadinho de platina limpo e seco.

#### I. Fusão da amostra

- Colocado o cadinho na máquina de fusão em um dos queimadores.
- Verificadas as pressões do oxigênio, GLP e ar comprimido de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 1415 15: Condições da análise de RX.

<b>Gás</b>	<b>Pressão</b>	<b>Local</b>
GLP	80 kPa	Pátio de gases
Oxigênio	500 kPa	Na parede no lado direito da máquina de fusão
Ar	600 kPa	Dentro da capela no lado esquerdo da máquina de fusão

- Abertas as válvulas de passagem dos gases.
- Configurados os tempos de cada etapa da fusão como segue:

Tabela 161617: Configuração dos tempos de cada etapa.

<b>Etapa</b>	<b>Tempo (s)</b>
PREMELT	60
MELTING	300
SWIRLING	300
ROCKING	300
COOLING	250

- Acionado os botões dos queimadores que estiverem com amostras. Botão 1 para o primeiro queimador à esquerda, botão 2 para o queimador do meio e botão 3 para o último queimador à direita.
- Pressionado o botão Start até que o led verde Cycle On acenda. O ciclo estará concluído quando o led Cycle On apagar. Se o botão Buzzer (localizado ao lado do botão Oxygen) estiver aceso, ao final do ciclo, um sinal sonoro será emitido. O uso deste botão é opcional.
- Retirado o cadinho cuidadosamente com o auxílio de uma pinça usando luvas de algodão.
- Virado o cadinho em uma superfície limpa forrada com papel higiênico;

### **A.1.3 - Determinação do percentual de LOI (Loss On Ignition)**

Segundo o procedimento interno da Alumar número 400632, o L.O.I. (lost on ignition), é uma medida da perda de material volatilizável na faixa de temperatura de 110°C a 1000°C. O material volatilizável é constituído principalmente de água de cristalização e alguma matéria orgânica presente.

#### **I. Procedimento**

- Secar o cadinho de platina por 15 minutos em mufla de 1000 °C;
- Retirar da mufla, colocar em placa refratária e transferir utilizando uma pinça de haste curta ao dessecador;
- Deixar por aproximadamente 30 minutos e pesar, anotar o peso (P1);
- Pesar 2.0000 g, ( $\pm 0.0005$  g), da amostra previamente seca por 2 horas a 110°C. Anotar o peso (P2);
- Transferir para a mufla de 300 °C e deixar por 15 minutos;
- Retirar e transferir para a mufla de 600 °C e deixar por 15 minutos;
- Transferir para a mufla de 1000 °C e deixar por 1 hora;
- Retirar da mufla, colocar em placa de material refratário, transferir ao dessecador e deixar esfriar por aproximadamente 30 minutos;

- Pesar e anotar o peso (P3).

Cálculo

$$\text{L.O.I. (\%)} = (P1 + P2) - P3 \times 100 / P2$$

Onde:

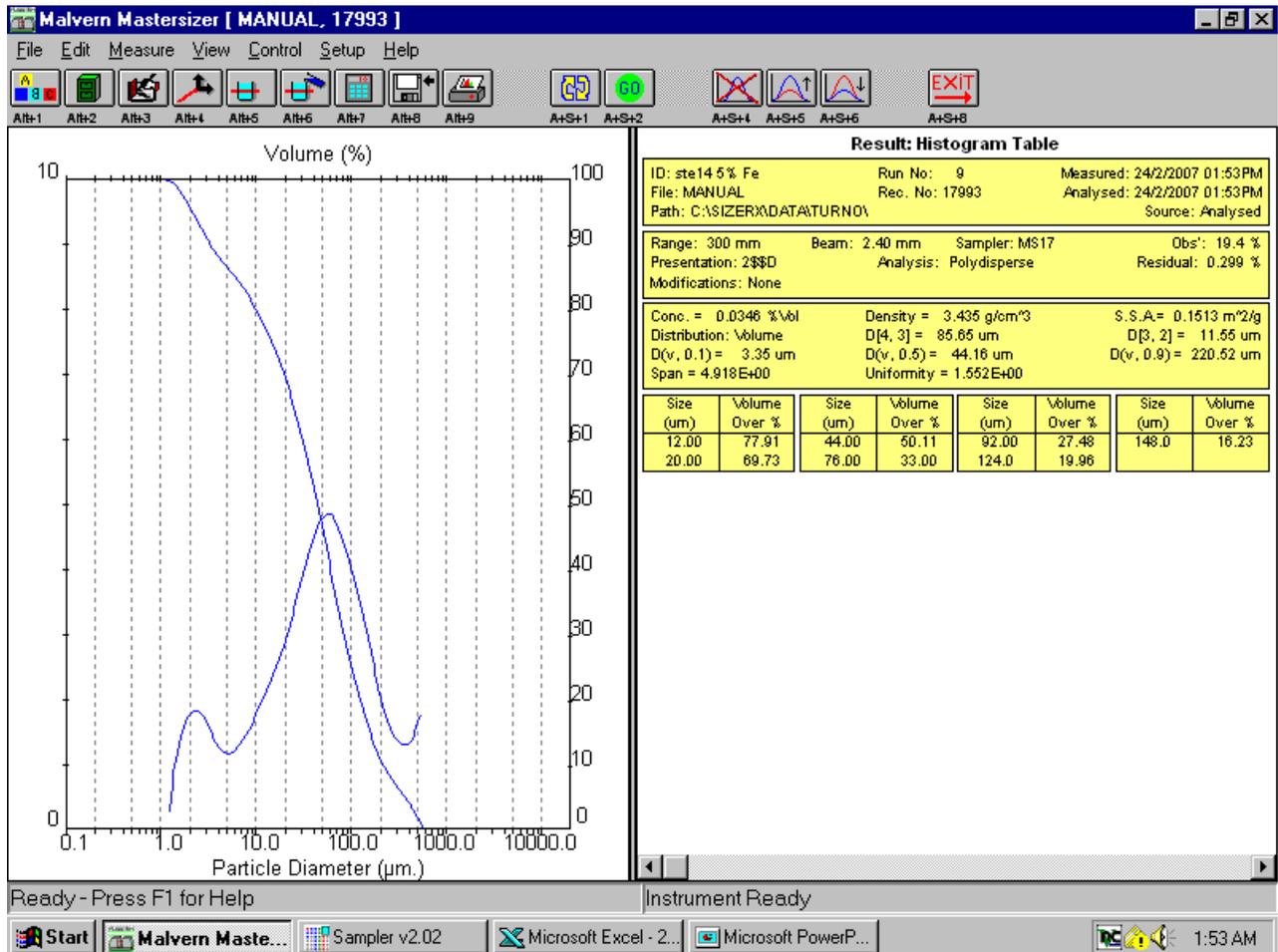
P1 = peso do cadinho vazio;

P2 = peso da amostra;

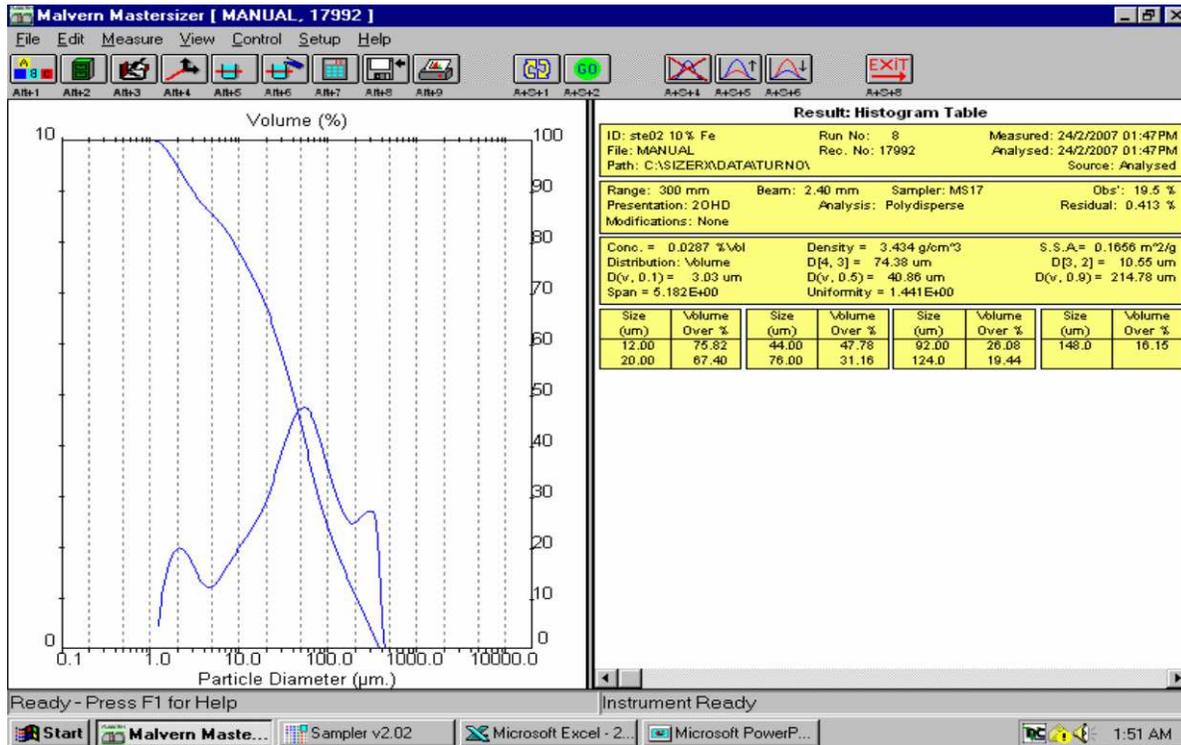
P3 = peso da amostra calcinada + cadinho

## A.2. Distribuição granulométrica via Malvern das amostras de bauxita utilizadas na Parte Experimental do trabalho

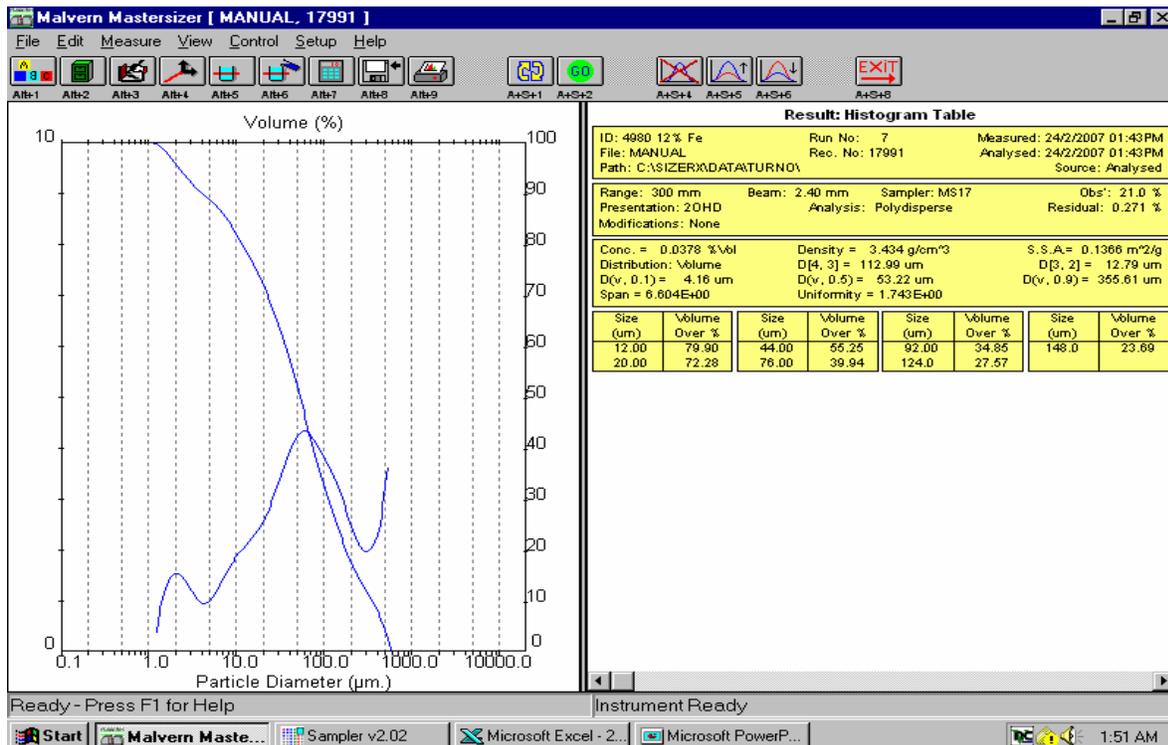
Amostra 1



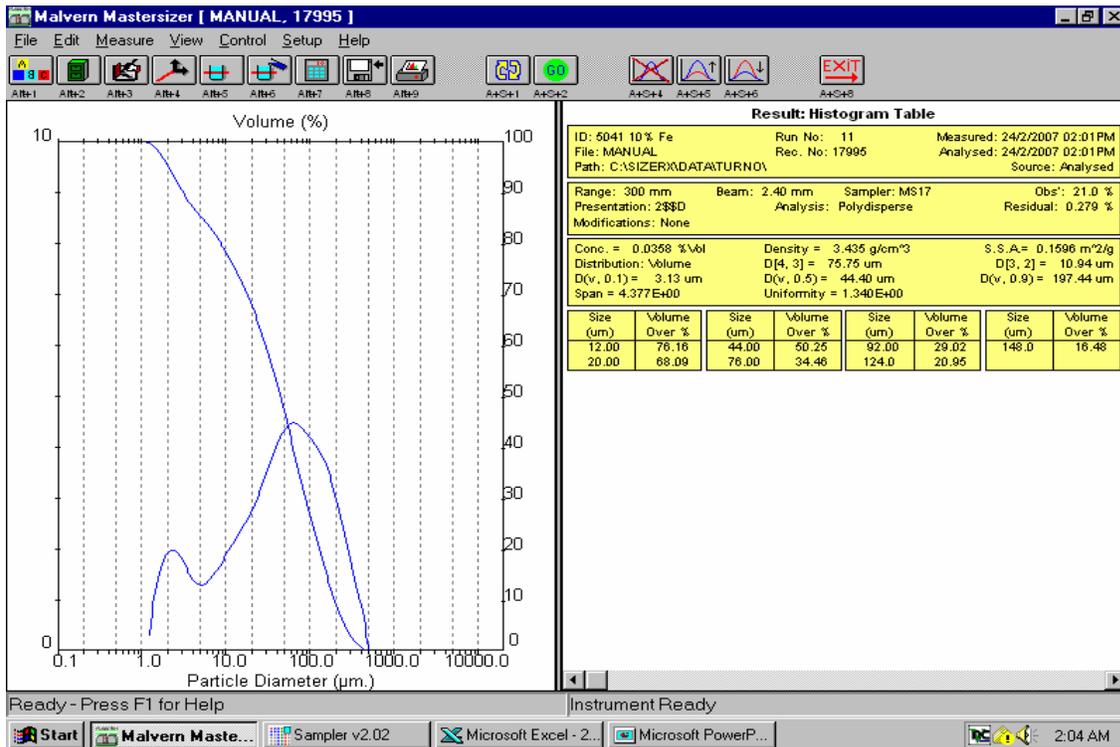
## Amostra 2



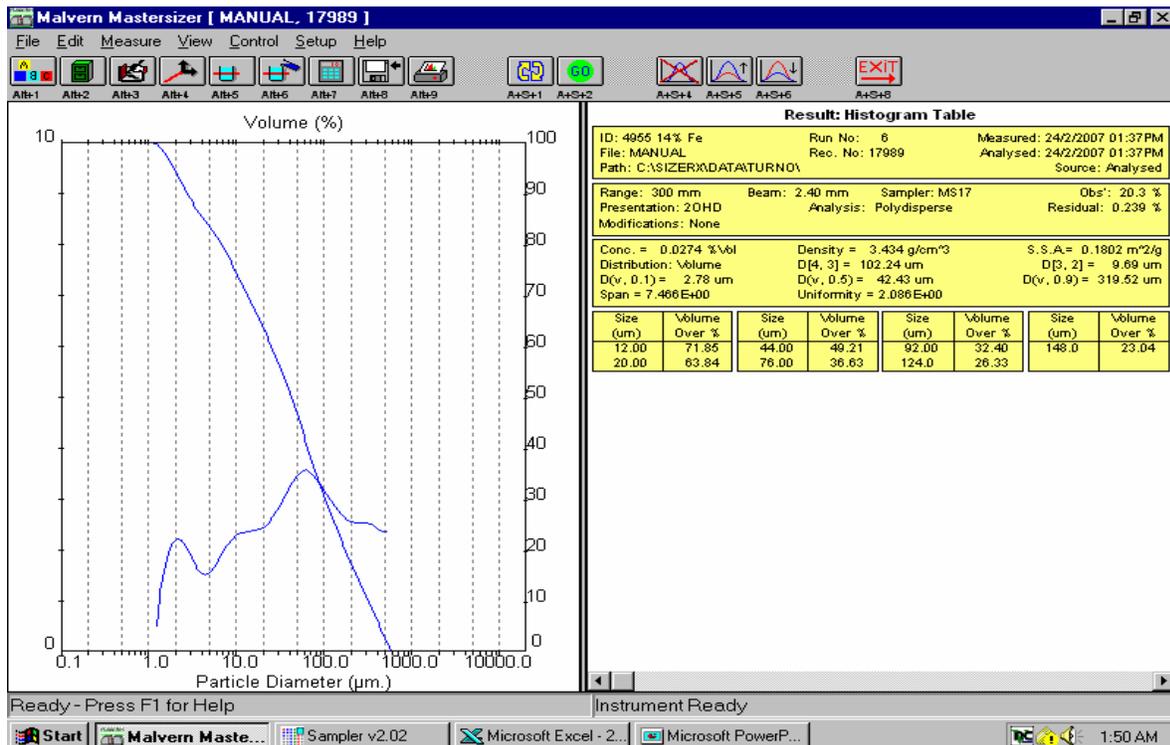
## Amostra 3



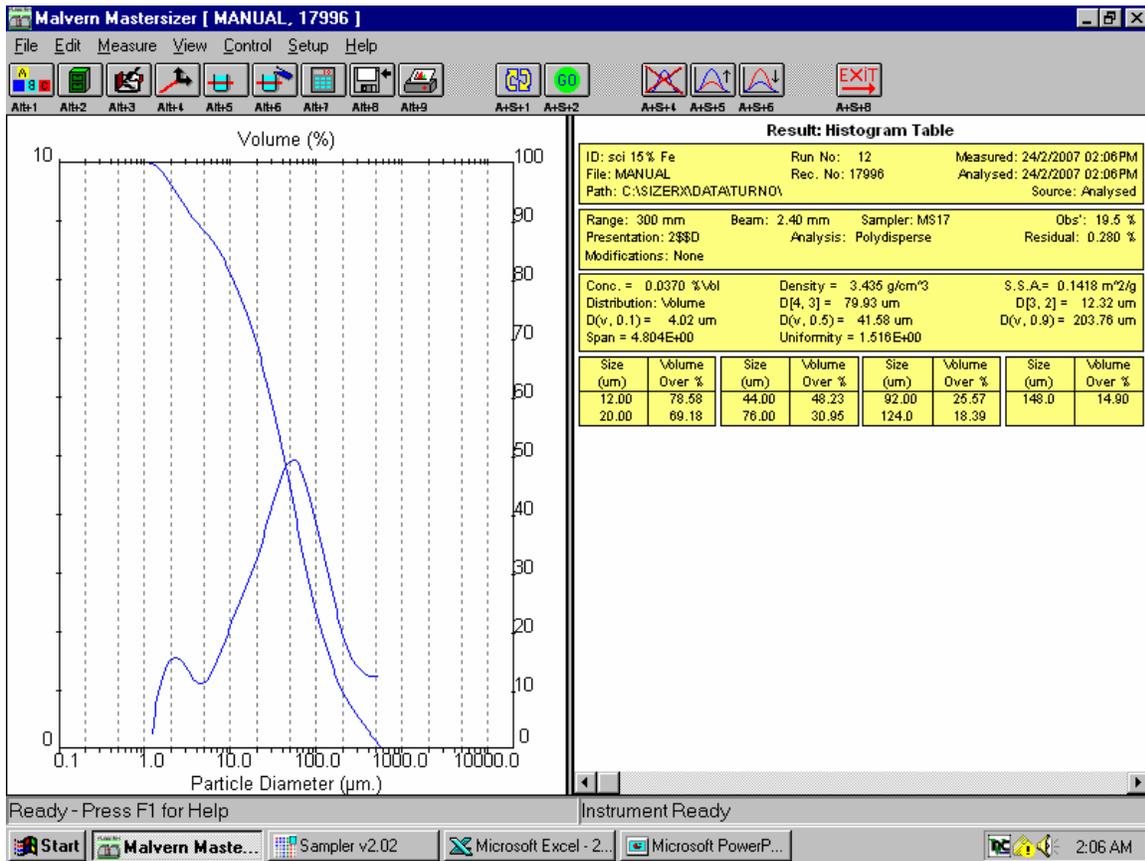
## Amostra 4



## Amostra 5



## Amostra 6



## Amostra 7

