



SIMARA FERREIRA BORGES

**ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE LAVAGEM
CÁUSTICA UTILIZANDO CORRELAÇÃO DE CÁUSTICO
LIVRE NO TEMPO**

SIMARA FERREIRA BORGES

**ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE LAVAGEM
CÁUSTICA UTILIZANDO CORRELAÇÃO DE CÁUSTICO
LIVRE NO TEMPO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas

São Luís - MA
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

FERREIRA BORGES, SIMARA.

ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE LAVAGEM CÁUSTICA
UTILIZANDO CORRELAÇÃO DE CÁUSTICO LIVRE NO TEMPO / SIMARA
FERREIRA BORGES. - 2019.

53 p.

Orientador(a): Antônio Carlos Daltro de Freitas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís-MA, 2019.

1. Estudo cinético. 2. Incrustações. 3. Troca
térmica. 4. Velocidade de reação. I. Carlos Daltro de
Freitas, Antônio. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. ANTÔNIO CARLOS DALTRO DE FREITAS
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. WENDELL FERREIRA DE LA SALLES
DETE/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
COEQ/CCET/UFMA

18 de dezembro de 2019

DADOS CURRICULARES**Simara Ferreira Borges**

NASCIMENTO 24/09/1995 – SANTA HELENA / MA

FILIAÇÃO Benedito Borges
Siney Amorim Ferreira

2015/2019 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho ao meu eterno amigo Germano, que compartilhou comigo a sua energia para que eu concluísse um dos meus projetos de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à toda a minha família por compartilharem comigo os momentos decisivos durante esta trajetória.

Aos meus pais Siney Ferreira e Benedito Borges e minha irmã Silainy Borges pelo apoio incondicional que me fizeram não desistir desse projeto e sonho e, acima de tudo, por serem a razão da minha existência.

Ao meu companheiro de vida, Cleverson Dias, por estar ao meu lado em todos os momentos, por sempre acreditar em mim, e ter me lembrado que sou capaz e que no fim tudo daria certo.

Ao meu gestor e grande mestre Jonas Uizes, pois sem ele esta pesquisa não teria acontecido, desde a ideia de melhoria proposta nesse trabalho até os muitos conceitos científicos compartilhados comigo durante todo o estágio, somando grandemente no meu crescimento profissional e pessoal.

À indústria de Alumina onde a pesquisa foi desenvolvida, em particular ao Laboratório, engenheiros de processo e operadores, pelo acolhimento, ensinamentos e por todo o suporte que me foi dado no desenvolvimento dos testes.

Aos professores do curso de engenharia química, ao Prof. e Coordenador do Curso Dr. Jaiver Figueroa pela dedicação e conhecimento compartilhado, ao Prof. Dr. Antônio de Freitas por ter me orientado na confecção deste trabalho, ao Prof. Dr. Harvey Vélez por ter sido um pai para mim no desenvolvimento como pesquisadora na universidade, e em particular ao professor Prof. Dr. Wendell de La Salles por ter se tornado uma inspiração para mim, pois além de exercer sua profissão com maestria, também transborda uma empatia genuína para com os alunos.

À todos os meus amigos, em especial Anne e Germano, que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, e foram o meu gás e incentivo, fazendo com que a carga e as dificuldades ao longo do curso se tornassem mais leves pela simples presença deles em minha vida.

“A primeira etapa para o conhecimento é saber que
somos ignorantes”

Sócrates (420-399 a. C.)

BORGES, Simara Ferreira. **Estudo cinético do processo de lavagem cáustica utilizando correlação de cáustico livre no tempo**. 2019. 53 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

A boa operacionalidade de um sistema de troca térmica é uma prática essencial em uma refinaria de alumina ou em qualquer outra indústria química. Sendo assim, o estudo da eficiência da lavagem cáustica para remoção das incrustações em equipamentos de troca térmica se faz extremamente útil para a boa operacionalidade do processo. Dentro desse contexto, o trabalho em questão traz um estudo cinético da velocidade de reação de lavagem cáustica em etapas de uma indústria de produção de alumina. Para tal, desenvolveram-se testes de lavagem cáustica em laboratório com o reagente gluconato de sódio a fim de avaliar a diferença na velocidade de uma reação com e sem reposição de soda cáustica no decorrer do tempo. Além disso, testes de lavagem cáustica *in loco* nos prédios de troca térmica e em um estágio de resfriamento da precipitação foram realizados a fim de avaliar a performance atual e construir as curvas cinéticas de tais sistemas. Os resultados laboratoriais mostraram que em um sistema com reposição de soda cáustica no tempo a velocidade da reação mantêm-se aproximadamente constante em seu valor inicial. Os testes *in loco* nos prédios de troca térmica e em um estágio de resfriamento da precipitação possibilitaram a construção e análise das curvas de velocidade e de cáustico livre *versus* tempo. Tais curvas mostraram que a medida que o tempo de lavagem avança, a concentração do cáustico livre diminui e conseqüentemente a velocidade de dissolução da incrustação de hidrato também diminui podendo atingir o ponto em que o processo passa a não ser mais viável. Por fim, a partir do conhecimento da cinética do processo, expressa em modelos exponenciais para ambos os sistemas com $R^2 > 0,94$, propôs-se uma modelagem para a correção do cáustico livre durante todo o processo de lavagem cáustica. Tal modelagem resulta na adição periódica de solução concentrada de soda cáustica, de modo a sempre trazer a velocidade para valores mais próximos ao inicial. Assim, as equações desenvolvidas estão sendo implementadas de forma segura no controle de lavagem cáustica dos sistemas em estudo na referida indústria de alumina, a fim de avaliar o comportamento real dos mesmos quando submetidos a dosagens periódicas de soda cáustica.

Palavras-chave: Estudo cinético. Troca térmica. Incrustações. Velocidade de reação.

BORGES, Simara Ferreira. **Kinetic study of the cleaning caustic process using free caustic correlation in the time**. 2019. 53 folhas. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Good operation of a heat exchange system is an essential practice in an Alumina refinery or any other chemical industry. Thus, the study of the efficiency of cleaning caustic for scale removal in heat exchange equipment is extremely useful for the good operation of the process. Within this context, the work in question brings a kinetic study of the cleaning caustic reaction velocity in stages of an alumina production industry. For this purpose, cleaning caustic tests were developed in the laboratory with sodium gluconate reagent to evaluate the difference in the velocity of a reaction with and without caustic soda replacement over time. In addition, *in loco* cleaning caustic tests in the heat exchange buildings and in a precipitation cooling stage were performed in order to evaluate the current performance and construction the kinetic curves of such systems. The laboratory results showed that in a system with caustic soda replacement in time the reaction velocity remains approximately constant at initial value. The *in loco* tests of heat exchange buildings and a precipitation cooling stage enabled the construction and analyze velocity and FC versus time curves. These curves showed that as the wash time progresses, the free caustic concentration decreases and consequently the rate of dissolution of the hydrate scale decreases and may reach the point where the process is no longer viable. Finally, from the knowledge of the process kinetics, expressed in exponential models for both systems with $R^2 > 0,94$, it was proposed a modeling for free caustic correction throughout the caustic washing process. This modeling results in the periodic addition of concentrated caustic soda solution so always bring speed to values closer to the initial. Thus, the developed equations are being safely implemented in the cleaning caustic control of the systems under study in the referred alumina industry, in order to evaluate their real behavior when subjected to periodic caustic soda dosages.

Keywords: Kinetic study. Thermal exchange. Fouling. Reaction velocity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo Bayer.....	05
Figura 2- Representação das velocidades de reagentes e produtos no tempo.....	09
Figura 3- Balanço térmico em trocador de calor casco e tubo.....	11
Figura 4 – Configuração de um Trocador de calor casco e tubos.....	13
Figura 5 – Trocador de calor com escoamento puramente contracorrente.....	14
Figura 6 – Sistema com gluconato de sódio (célula 1) e sem gluconato (célula 2)	20
Figura 7- Sistema de lavagem Cáustica de uma planta Bayer.....	21
Figura 8- Configuração básica de um sistema de troca térmica	22
Figura 9- Configuração básica de um estágio de resfriamento na área da precipitação.....	23
Figura 10 – Variação da concentração de cáustico livre ao longo do tempo para o sistema com e sem gluconato.....	24
Figura 11 – Solubilização do sistema com gluconato de sódio (célula 1) aos 23 minutos de reação, evidenciado pela transparência da solução em comparação com o sistema sem gluconato (célula 2)	26
Figura 12 – Solubilização completa do sistema sem gluconato de sódio (célula 2) aos 63 minutos de reação, evidenciado pela transparência da solução.....	27
Figura 13 – Velocidade de diminuição da concentração do cáustico livre.....	27
Figura 14 – Variação da concentração de FC (cáustico livre), Al (Alumina) e TC (Total Cáustico) ao longo do tempo para o sistema sem (à esquerda) e com gluconato (à direita) ...	28
Figura 15- Curva de FC versus tempo obtida para o prédio de troca térmica.....	29
Figura 16- Curva de FC versus tempo para um estágio de resfriamento da precipitação.....	30
Figura 17- Velocidade para um estágio de resfriamento da precipitação.....	31
Figura 18- Velocidade para o Prédio de troca térmica.....	31

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔT	Diferença de temperatura (saída – entrada)
ΔT_{ML}	Diferença de temperatura média logarítmica
A	Área de troca térmica
A_e	Área superficial externa
A_i	Área superficial interna
C_0	Concentração inicial
C_p	Calor específico
C_{pf}	Calor específico do fluido frio
C_{pq}	Calor específico do fluido quente
dFC/dt	Taxa de Reação de caustico livre no tempo
FC	Cáustico Livre
FC_i	Cáustico livre inicial
FC_t	Cáustico livre no tempo
h_e	Coefficiente convectivo do fluido externo
h_i	Coefficiente convectivo do fluido interno
K	Constante da taxa
Ke	Constante de equilíbrio
m	Fluxo mássico
m_f	Fluxo mássico do fluido frio
MM	Massa molar
m_q	Fluxo mássico do fluido quente
\dot{Q}	Taxa de transferência de Calor
q	Calor trocado entre fluidos
R_f	Fator de incrustação
R_{total}	Resistência térmica total
TA	Total Alcalino
TC	Total Cáustico
T_{f1}	Temperatura de entrada do fluido frio
T_{f2}	Temperatura de saída do fluido quente
T_{q1}	Temperatura de entrada do fluido quente
T_{q2}	Temperatura de saída do fluido quente

U	Coeficiente global de troca térmica
v	Velocidade de reação
V_{Sol}	Volume total de solução cáustica
X	Volume de solução a ser adicionada

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
DADOS CURRICULARES.....	iii
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
SUMÁRIO.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 OBJETIVOS.....	03
2.1 Objetivos gerais.....	03
2.2 Objetivos específicos.....	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 Processo Bayer.....	04
3.2 Fator de incrustação.....	06
3.3 Processo de Autoprecipitação.....	07
3.4 Velocidade de uma Reação Química.....	08
3.5 Sistema de Troca Térmica.....	10
3.5.1 Transferência de calor.....	10
3.5.2 Balanço térmico em trocadores de calor.....	11
3.5.3 Coeficiente global de transferência de calor.....	12
3.5.4 Trocador de calor casco e tubo.....	13
3.5.5 Diferença de temperatura média logarítmica.....	14
3.6 Importância do sistema de troca térmica em uma refinaria de alumina.....	15
3.7 Limpeza Cáustica do sistema de troca térmica.....	16
3.8 Utilização do gluconato de sódio para manter o íon hidróxido	17

	constante em reação.....	
4	MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1	TESTES EM LABORATÓRIO.....	19
4.1.1	TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO GLUCONATO DE SÓDIO PARA SIMULAR A REAÇÃO DE REMOÇÃO DO SCALE À CONCENTRAÇÃO DE CÁUSTICO LIVRE CONSTANTE.....	19
4.1.1.1	Material.....	19
4.1.1.2	Métodos.....	19
4.2	Testes <i>in loco</i> : lavagem cáustica em etapas do processo Bayer.....	21
4.2.1	TESTES NO PRÉDIO DE TROCA TÉRMICA.....	21
4.2.2	TESTES EM TROCADORES DA ÁREA DA PRECIPITAÇÃO.....	22
4.3	Análises estatísticas.....	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1	Resultados dos Testes laboratoriais.....	24
5.1.1	TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO GLUCONATO DE SÓDIO PARA SIMULAR A REAÇÃO DE REMOÇÃO DO SCALE À CONCENTRAÇÃO DE CÁUSTICO LIVRE CONSTANTE.....	24
5.2	Resultados dos testes <i>in loco</i>	29
5.2.1	CURVAS DE FC <i>VERSUS</i> TEMPO E CÁLCULO DAS VELOCIDADES DE REAÇÃO.....	29
5.2.2	MODELAGEM PARA A MANUTENÇÃO DO CÁUSTICO LIVRE CONSTANTE.....	32
6	CONCLUSÃO.....	34
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	35
	REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

A produção moderna de alumínio começa pela mineração de bauxita, minério de interesse com altos teores de Al_2O_3 . A origem do nome deste minério está atrelada à aldeia de Les Baux de Provence (França) onde o geólogo, Pierre Berthier, identificou o mineral. A bauxita é uma rocha composta majoritariamente de aluminas tri hidratadas (Gibsita e Hidrargilita) e mono hidratadas (Diáspora e Boemita), Óxidos de ferro (Hematita, Goetita), óxidos de silício (quartzo, halloysita e caulinita), e óxidos de titânio (rutilo e anatásio). Depois de extraída, a bauxita é cominuída e, em seguida, transportada, em navios graneleiros (ou ferrovias) para a refinaria e, juntamente com soda cáustica, representa um dos principais insumos do processo de refino de alumina (RODRIGUES, 2018).

As reservas de bauxita do Brasil estão estimadas em aproximadamente 2,6 bilhões de toneladas métricas em base seca, o equivalente a aproximadamente 8,7% das reservas mundiais (Bauxite and alumina, 2018) e localizadas em alguns focos em minas gerais mas em sua maior parte no estado do Pará. Com essas reservas, o Brasil se posiciona no 4º lugar, perdendo para o Vietnã, com 3,7 bilhões, a Austrália, com 6,0 bilhões e a Guiné, com 7,4 bilhões.

Em 2015 o mundo produzia aproximadamente 57,5 Mtpa de alumínio primário (Annual Report, 2015). Foram refinados 119 milhões de toneladas de alumina de grau metalúrgico (SGA – Smelter Grade Alumina) e extraídos 262 milhões de toneladas em base seca de bauxita. No mesmo ano, o Brasil foi responsável por 34,5 milhões de toneladas de bauxita, 10,5 milhões de toneladas de alumina e 772 mil toneladas de alumínio primário.

O alumínio é um metal resistente e leve. Os usos deste material são dos mais variados possíveis; é usado em equipamentos aeroespaciais e na substituição do aço em blocos de motor e estruturas metálicas. Na indústria automotiva, a inclusão do alumínio nas estruturas metálicas e no motor contribuiu, principalmente, na redução do consumo de combustível e, conseqüentemente, na diminuição nas emissões de gases causadores do efeito estufa. Por sua vez, o óxido de alumínio (Al_2O_3) - alumina – representa a matéria prima para produção do alumínio, sendo também utilizado na composição de outros produtos, tais como: creme dental, base de catalisadores heterogêneos, pigmentos, vidro, abrasivos, entre outros (RODRIGUES, 2018).

Uma vez que o alumínio metálico não ocorre naturalmente, a primeira etapa na produção do alumínio é a extração das impurezas do minério de bauxita. Este processo

químico é conhecido como refino e a técnica praticada hoje é o Processo Bayer, patenteado em 1887 pelo austríaco Karl Joseph Bayer. São de decisiva importância neste processo não só um alto teor do minério de alumina (gibsite ou boemita), mas também uma porção mínima possível de sílica (SiO_2) e outras impurezas.

No entanto, um dos desafios encontrados no processo Bayer está no processo de autoprecipitação, ou reversão de gibsite, que se dá pela precipitação prematura da alumina. Logo, as variáveis pertinentes no fenômeno de precipitação, também influenciam a autoprecipitação. Harato et al. (1982) foram os primeiros autores a estudar o fenômeno de autoprecipitação. Os autores analisaram o problema da reversão da alumina tanto para a forma de gibsite quanto para a forma de boemita, nos casos de crostas em trocadores de calor de sistemas de aquecimento “double-stream” e nos decantadores de lama, onde, a perda de produto é considerável. Já nos trocadores de calor, o impacto real vem da perda do coeficiente de troca térmica do equipamento (RODRIGUES, 2018).

Dentro desse contexto, a lavagem cáustica é fundamental para as rotinas de uma planta Bayer, limpando equipamentos e sistemas de tubulações removendo as crostas formadas pela autoprecipitação e possibilitando a boa operacionalidade das etapas do processo. Para que isso possa acontecer, é essencial o controle da temperatura e da concentração cáustica no processo de limpeza, sendo esse o binômio que garantirá a eficiência da solução (BORGES, 2015).

2 OBJETIVOS

A fim de propor melhorias para privilegiar a cinética de dissolução da incrustação de hidrato retida no interior dos trocadores de calor e melhorar a performance da lavagem cáustica de uma planta Bayer, foram traçados os objetivos abaixo:

2.1 Objetivo geral

Avaliar a cinética do processo de remoção da incrustação de hidrato dos sistemas de troca térmica de uma planta Bayer, visando aumentar a disponibilidade e eficiência térmica dos mesmos.

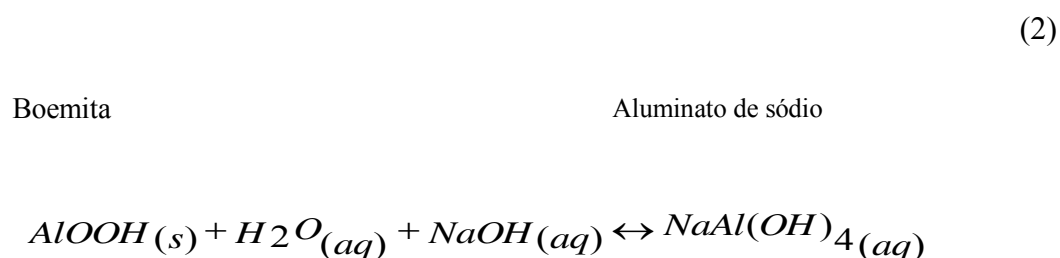
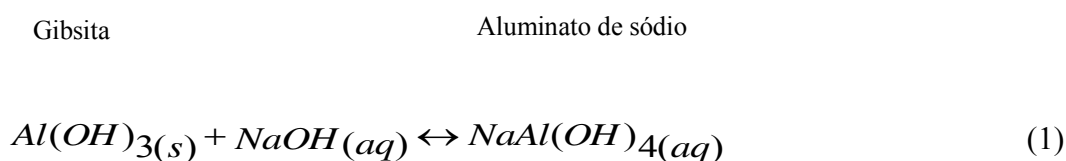
2.2 Objetivos específicos

- Fazer testes em escala laboratorial a fim de avaliar a diferença entre a cinética de um sistema de lavagem cáustica sem incrementos de soda no tempo com a cinética de um sistema contendo gluconato para manter a concentração de soda constante;
- Construir, em laboratório, as curvas de Cáustico Livre *versus* tempo para o sistema sem incrementos de soda e o sistema com gluconato;
- Ampliar o teste da escala laboratorial para o sistema de troca térmica de uma planta Bayer a fim de avaliar a cinética da lavagem cáustica e construir a curva de Cáustico livre *versus* tempo *in loco*;
- A partir das curvas construídas nos testes em laboratório obter correlações e recomendações para a manutenção da concentração do cáustico livre durante todo o processo de lavagem cáustica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

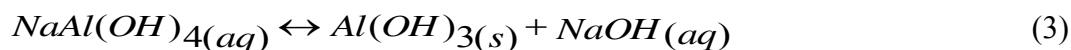
3.1 Processo Bayer

No processo Bayer, a gibsita e/ou boemita presente na bauxita moída é misturada com uma solução de soda cáustica, NaOH, e reage consoante as seguintes equações químicas (LI e ANH, 2010):



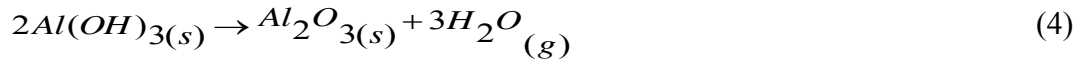
A abertura da bauxita, ou *extração*, com o intuito de dissolver o alumínio nela presente dá-se em grandes tanques chamados de digestores. Note que o alumínio não é encontrado puro na natureza, e sim combinado a outros elementos (RODRIGUES, 2018).

Através do controle da pressão e temperatura, conduz-se a reação no sentido direto (produção do aluminato – extração) ou inverso (produção do hidróxido de alumínio – recuperação). Isto porque a solubilidade do $Al(OH)_3$ em soda cáustica aumenta com a temperatura, logo, a reação pode ser facilmente reversível pelo resfriamento da solução, recuperando-se o hidróxido de alumínio. Esta reação de recuperação ocorre em precipitadores (RODRIGUES, 2018), sendo representada por:



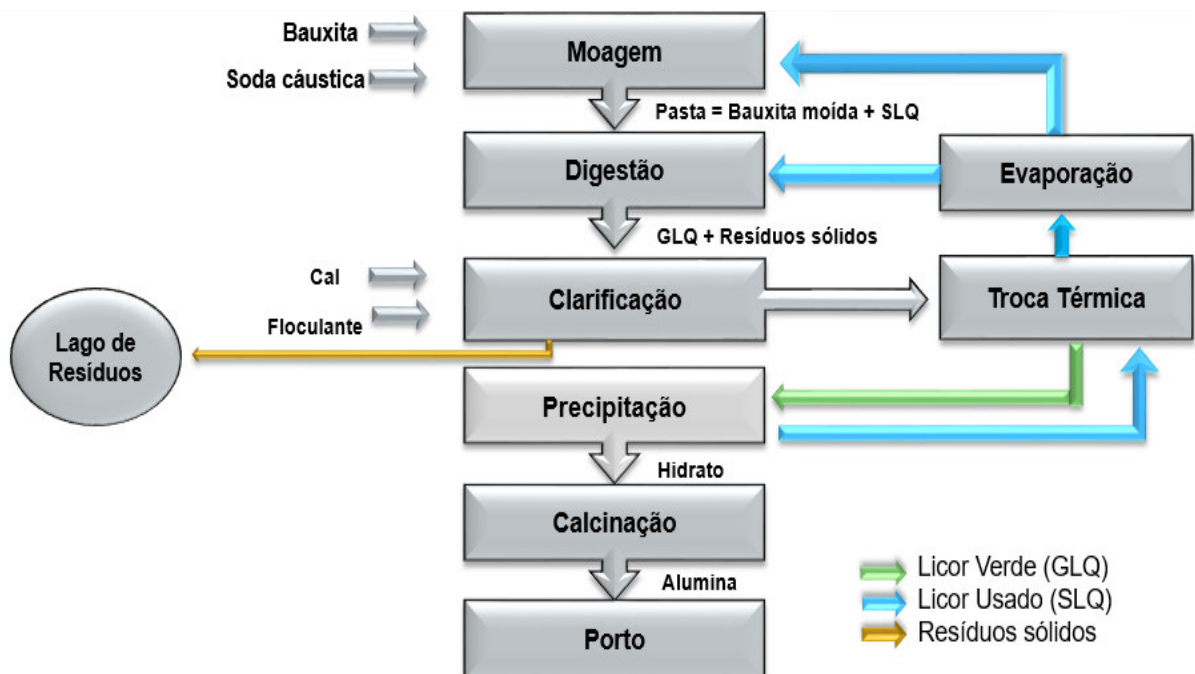
Além da reação ocorrer no sentido da formação do hidróxido de alumínio, ela também serve para recuperar a soda cáustica do processo, daí a necessidade de voltar com o licor usado para o início do processo.

A última etapa do processo consiste na produção efetiva da matéria-prima do alumínio: a alumina. Para isso, o hidrato é aquecido a cerca de 1000°C em calcinadores (fornos de leito fluidizado). Essa fase é chamada de calcinação, e a reação envolvida é:



Após a calcinação, a alumina deixa a unidade da refinaria e segue para a obtenção do alumínio metálico em cubas eletrolíticas. A figura 1 traz uma representação simplificada do processo descrito.

Figura 1- Fluxograma simplificado do processo Bayer



Fonte: Próprio Autor (2019).

Alguns conceitos fundamentais ao processo Bayer, estão descritos a seguir:

- Licor: É um líquido constituído de uma solução de sais de sódio, $NaAl(OH)_4$, $NaOH$, Na_2CO_3 e impurezas que é utilizado no processo de produção da alumina;
- TA (Total Alcalino): É a concentração de soda ($NaOH$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) total presente no licor. Ela é expressa como g/L de Na_2CO_3 ;
- TC (Total Cáustico): É a concentração total de soda ($NaOH$) tanto livre como associada ao Aluminato de sódio ($NaAl(OH)_4$). Apesar de ser concentração de soda é expresso como gramas de Na_2CO_3 por litro de licor;

- FC (Cáustico Livre): É a concentração de soda livre no licor, ou seja, a que não está associada ao aluminato de sódio e é também expresso em gramas de Na_2CO_3 por litro de licor;

É calculado pela seguinte equação:

$$FC = TC - \left(\frac{106}{102}\right) * Al_2O_3 \quad (5)$$

- Na_2CO_3 : É a concentração de carbonato presente no licor. É calculada ao se subtrair o TC do TA;
- Razão A/TC: É a relação entre a concentração de Al_2O_3 e de TC no licor. Por ser uma relação de massas, é adimensional;
- Licor Verde: É o licor rico em alumina que alimenta a precipitação;
- Licor Usado: É o licor pobre em alumina que sai da precipitação;
- Alumina (Al_2O_3): É a concentração de alumina no licor. É expressa em gramas de Al_2O_3 por litro de licor, medido em g/L;

3.2 Fator de Incrustação

De acordo com Phakam et al. (2018) a incrustação de trocadores de calor é um incômodo para a indústria de cana-de-açúcar e outras indústrias alimentícias, bem como para as indústrias químicas. Essas indústrias gastam uma quantidade considerável de dinheiro e homem- horas trabalhadas para limpar os trocadores/evaporadores de calor, devido à presença de depósitos que consistem em compostos com diferentes características de solubilidade.

Cengel (2002) afirma que a performance dos trocadores de calor decai com o passar do tempo devido ao acúmulo de depósitos na superfície de transferência de calor. Esses depósitos oferecem uma resistência extra ao processo de troca térmica e uma redução da área de troca térmica. Essa resistência é representada pelo fator de incrustação R_f .

A forma mais comum de ocorrência desses depósitos é através da precipitação de sólidos contidos em um fluido que escoar por uma superfície. Além disso, a incrustação pode ocorrer pelos processos de corrosão e incrustação química, recorrentes nas indústrias químicas. As incrustações também podem causar o aumento da queda de pressão nos trocadores, o que causa redução de vazão. Então, para manter o nível de operação, um esforço maior será exigido das bombas, através do aumento na potência de bombeamento dos fluidos (SILVA, 2013).

Como trata-se de uma resistência adicional ao processo, que ocorre tanto na área de troca térmica interna e externa, o fator de incrustação é adicionado ao cálculo do coeficiente global de troca térmica (COSTA, 2018). Como apresentado na eq. (6):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} + R_f \quad (6)$$

3.3 Processo de Autoprecipitação

A alumina extraível constitui apenas 50% da bauxita seca, sendo o restante composto por impurezas como os óxidos de ferro, silício, cálcio e titânio, além de matéria orgânica. Algumas dessas impurezas, embora em pequenas quantidades, também são dissolvidas e podem precipitar sob forma de compostos complexos, em diferentes partes do processo Bayer. Esses compostos e alguns sais contidos na água industrial vão formar os diferentes tipos de crostas encontrados nas tubulações e nos tanques das fábricas de alumina. Nas tubulações, a deposição de crosta resulta na redução do diâmetro, contribuindo para aumentar o consumo de energia para bombeamento. Em trocadores de calor contribui para diminuir o coeficiente de transferência de calor, causando uma recuperação de calor pobre. Nos tanques, causa redução do volume efetivo. As fábricas gastam milhões de dólares anualmente para desincrustar equipamentos e para custear as perdas em eficiência na recuperação e transferência de calor. Em vista disso, é necessário entender bem o fenômeno do encrostamento e conhecer os meios que devem ser empregados para eliminar as crostas nos diferentes equipamentos (WHITTINGTON, 1996).

O processo de autoprecipitação, ou reversão de gibsita, é na verdade a precipitação prematura da alumina. Logo, as variáveis pertinentes no fenômeno de precipitação, também influenciam a autoprecipitação. O objetivo principal da refinaria é dissolver gibsita e separar a fase sólida da líquida e, além disso, precipitar a alumina, especificamente na seção de precipitação, em forma de gibsita, ou como é usualmente chamado, hidrato. Sendo assim, a precipitação prematura da gibsita na forma de crostas em equipamentos, ou na seção de espessamento depois da digestão, diminui a eficiência no processo (RODRIGUES, 2018).

Nessas seções do processo, o licor está a uma temperatura menor do que a da seção de digestão e provavelmente supersaturado. Contudo, ainda não incidiu a região metaestável a ponto de gerar nucleação primária. Todavia, a carga de sólidos na alimentação dos

decantadores é elevada, e o tempo de residência tanto dos sólidos quanto do licor são altos, passando de 10 horas no circuito (HARATO et al., 1982). Esses fatores favorecem a reversão da alumina solubilizada à fase sólida. Harato et al. (1982) foram os primeiros autores a estudar o fenômeno de autoprecipitação. Os autores analisaram o problema da reversão da alumina tanto para a forma de gibsite quanto para a forma de boemita, nos casos de crostas em trocadores de calor de sistemas de aquecimento “double-stream” e nos decantadores de lama, onde, a perda de produto é considerável. Já nos trocadores de calor, o impacto real vem da perda do coeficiente de troca térmica do equipamento.

De acordo com Phakam et al. (2018) os sólidos residuais que permanecem após a limpeza fornecem locais de nucleação que aceleram a deposição de incrustações no ciclo subsequente de processamento de suco, reduzindo a eficiência dos trocadores de calor. Além disso, a resistência a incrustação do depósito é alta e, mesmo com alguns microns de espessura restantes, após a limpeza química, há uma redução significativa do coeficiente de transferência de calor. Assim, para manter o fluxo constante do vapor, a partir de uma estação evaporadora, o coeficiente de transferência de calor através da estação deve estar em um valor alto e constante, para que a temperatura do fluxo de vapor de aquecimento seja adequada. Para que isso seja alcançado, os evaporadores não devem ser significativamente incrustados. Como tal, a limpeza dos evaporadores durante cada ciclo deve ser eficaz para não permitir a permanência de sólidos residuais.

3.4 Velocidade de uma Reação Química

O estudo da velocidade de reação de limpeza química de um sistema se faz extremamente importante, pois a partir do conhecimento da cinética da reação, é possível identificar a boa operacionalidade do processo.

A velocidade de reação diz quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumido para formar outra espécie química. O termo espécie química se refere a qualquer componente ou elemento químico com uma certa identidade. A identidade de uma espécie química é determinada pelo tipo, número e configuração dos átomos daquela espécie (FOGLER, 2009).

Considere a reação da forma $A + 2B \rightarrow 3C + D$, na qual em algum instante a concentração molar de um participante J é $[J]$ e o volume do sistema é constante. A taxa instantânea de consumo de um dos reagentes em um determinado momento é $-d[R]/dt$, onde

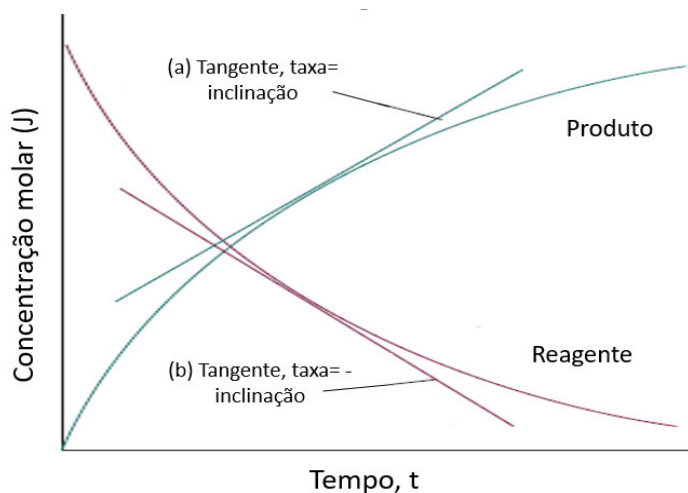
R é um dos reagentes (A ou B). A taxa de formação de um dos produtos (C ou D , que se denominamos P) é $d[P]/dt$, como ilustrado na figura 2 (ATKINS e PAULA, 2006).

Assim, resulta da estequiometria para a reação $A + 2B \rightarrow 3C + D$, que:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} \quad (7)$$

A velocidade de reação, ou lei de velocidade, é uma equação algébrica que é somente uma função das propriedades dos reagentes e das condições de reação (concentração das espécies, temperatura, pressão ou tipo de catalizador, se existir catalizador, etc.) em um ponto do sistema. A equação de velocidade é independente do tipo de reator no qual a reação ocorre (FOGLER, 2009).

Figura 2- Representação das velocidades de reagentes e produtos no tempo



Fonte: adaptado do autor ATKINS e PAULA (2006).

A taxa de reação é frequentemente proporcional às concentrações de reagentes elevados a uma potência. Do exemplo acima, considerando que a reação em questão é elementar, teríamos:

$$v = k[A][B]^2 \quad (8)$$

O coeficiente k é chamado de constante da taxa para a reação. A constante da taxa é independente das concentrações mas dependente da temperatura. Uma equação experimentalmente determinada deste tipo é chamada lei da taxa da reação (ATKINS e PAULA, 2006).

3.5 Sistema de Troca Térmica

3.5.1 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Define-se **Transferência de calor** como a energia térmica em trânsito provocada por um gradiente de temperatura. Toda vez que ocorrer diferença de temperatura entre espaços ou meios, haverá transferência de calor, podendo ser sólido ou até mesmo um fluido (INCROPERA e DE WITT, 2006).

A **Condução** é a transferência de calor que se dá através de um meio estacionário, provocada por um gradiente de temperatura (INCROPERA e WITT, 2006). A lei de Fourier é a base para a transferência de calor através da condução, definida por experimentos. Ela é uma expressão vetorial que pode ser aplicada no estado sólido, líquido ou gasoso. É possível usar a lei de Fourier quando a condutividade térmica do material através da difusão é dada. Pode-se abranger diversos tipos de sistemas como, por exemplo, os sistemas cilíndricos e esféricos, assim como a forma unidimensional, bidimensional e tridimensional.

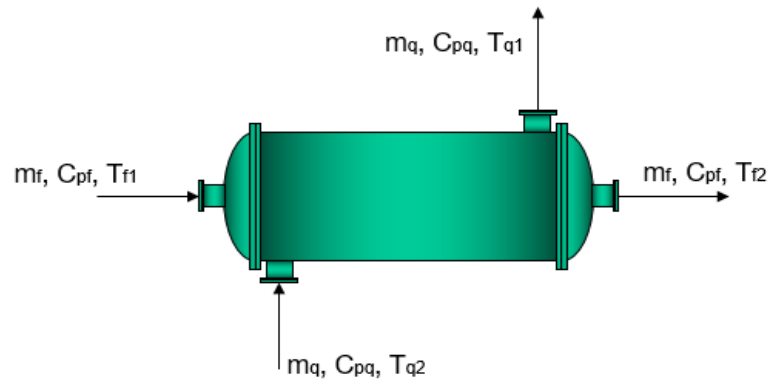
A **convecção** é a transferência de calor pelo movimento de massa de um fluido, tal como ar ou água quando aquecidos e forçados a afastar-se da fonte de calor, levando energia com ele (INCROPERA e DE WITT, 2006). Apesar de, em geral, a convecção de calor ser definida de uma forma mais abrangente, através da presença de movimento macroscópico do fluido, para que se entenda melhor este fenômeno se requer o conhecimento da dinâmica do escoamento de fluidos. O movimento pode ser provocado por agentes externos, como por exemplo, pela atuação de uma ventoinha, de um agitador ou de uma bomba centrífuga, a chamada convecção forçada, ou por diferenças de densidade resultantes do próprio aquecimento do fluido, a convecção natural ou livre (WELTY, 2008). Assim, mesmo que do ponto de vista macroscópico, para um fluido se encontre em repouso, há uma diferença de temperaturas que gera desigualdades na densidade em seu interno, e estas poderão ser suficientes para induzir um movimento ascendente do fluido mais quente (WELTY, 2008).

3.5.2 BALANÇO TÉRMICO EM TROCADORES DE CALOR

Em processos industriais existe a necessidade de aquecimento e resfriamento de fluidos a serem transportados de um equipamento para o outro. Geralmente, essa troca térmica ocorre em equipamentos chamados trocadores de calor (RAVAGNANI e SUARÉZ, 2012).

Assim, para o balanço térmico desses equipamentos, a primeira Lei da Termodinâmica exige que a taxa de transferência de calor do fluido quente seja igual à taxa de transferência de calor para o fluido frio como descrito pelas equações a seguir no exemplo do trocador de calor do tipo casco tubo apresentado na Figura 3.

Figura 3- Balanço térmico em trocador de calor casco e tubo



Fonte: Próprio Autor (2019).

$$Q_q = - m_q \cdot C_{pq} \cdot (T_{q2} - T_{q1}) \quad (10)$$

$$Q_f = m_f \cdot C_{pf} \cdot (T_{f2} - T_{f1}) \quad (9)$$

Igualando as eq. (9) e (10) tem-se:

$$- m_q \cdot C_{pq} \cdot (T_{q2} - T_{q1}) = m_f \cdot C_{pf} \cdot (T_{f2} - T_{f1}) \quad (11)$$

onde:

m - vazão mássica do fluido (Kg/s)

C_p – capacidade térmica do fluido (J/Kg/Kg°C)

T – temperatura (°C)

Os sobrescritos q e f denotam respectivamente a corrente quente e a fria e os subscritos 1 e 2, entrada e saída no equipamento.

A taxa de transferência de calor no trocador de calor também pode ser expressa na forma análoga à lei de Newton do resfriamento como:

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \Delta T \quad (12)$$

Onde:

\dot{Q} = taxa de transferência de calor transferido (W/Kg)

U = coeficiente global de transferência de calor (W/m²·°C)

A = área de troca térmica (m²)

ΔT = diferença de temperatura entre os fluidos (°C)

3.5.3 COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

O coeficiente global de transferência de calor (U) entre dois fluidos que escoam em um trocador de calor casco e tubo é função dos fatores de depósito, do diâmetro externo, espessura e material dos tubos e está relacionado com a resistência total à transferência de calor (SOUZA, 2013). A dedução para este coeficiente está descrita abaixo (VÉLEZ, 2016):

O calor trocado entre os fluidos pode ser representado pela equação (13)

$$q = \frac{\Delta T}{R_{total}} = \frac{\Delta T}{\frac{1}{h_i A_i} + R_k + \frac{1}{h_e A_e}} \quad (13)$$

Onde: h_i , h_e = coeficiente convectivo dos fluidos internos e externos, respectivamente (W/m²·°C)

A_i , A_e = áreas superficiais interna e externa dos tubos, respectivamente (m²)

R_k = resistência condutiva da parede do tubo (°C/W)

ΔT = diferença de temperatura entre os fluidos quente e frio (°C)

Considerando-se a parede de troca de calor entre os fluidos é muito fina, a resistência R_k torna-se desprezível. Multiplicando o denominador e numerador por A_e e realizando-se os arranjos matemáticos necessários, obtém-se a equação (14):

$$q = \frac{A_e \Delta T}{\frac{A_e}{h_i A_i} + \frac{1}{h_e}} \quad (14)$$

Com intuito de facilitar a troca térmica, os tubos utilizados possuem espessura fina, para diminuir a resistência, portando faz-se A_i e A_e aproximadamente iguais, resultando na equação (15):

$$q = \frac{A_e \Delta T}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e}} \quad (15)$$

Substituindo $U = \frac{q}{A_e \Delta T}$ na equação (15), tem-se que o coeficiente global de transferência de calor fica definido pela equação (16) a seguir:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} \quad (16)$$

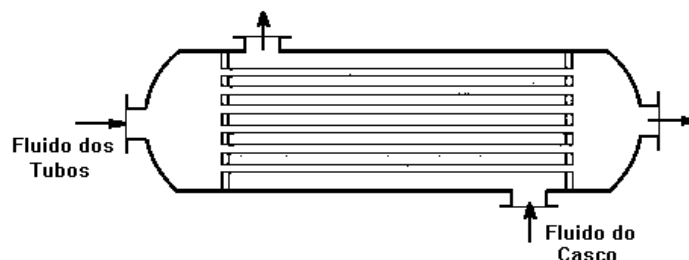
Desta forma, o coeficiente global de transferência de calor pode ser determinado a partir do conhecimento dos coeficientes de convecção nos fluidos quente e frio.

3.5.4. TROCADOR DE CALOR CASCO E TUBO

Existe uma variedade de trocadores de calor que são empregados na indústria química, mas para uma refinaria de alumina os mais relevantes são os trocadores de casco e tubo.

Os trocadores de calor multitubulares ou do tipo casco e tubo, são os equipamentos mais utilizados para realizar a troca térmica entre dois fluidos nos processos industriais. Um dos fluidos escoam no interior dos tubos, enquanto o outro fluido escoam no lado de fora dos tubos e no interior da carcaça (RAVAGNANI e SUARÉZ, 2012). A figura 4 abaixo ilustra o esquema básico de um trocador de calor multitubular.

Figura 4 – Configuração de um Trocador de calor casco e tubos



Fonte: Google imagens.

A grande utilização deste tipo de equipamento está ligada à sua construção resistente, à flexibilidade do projeto e à sua fácil adaptação às condições de operação do processo (TEMA, 1988). Conforme a figura 4, em um trocador de contracorrente, os fluidos

entram por extremidades opostas. Dessa forma, a transferência de calor passa a ser mais eficiente, a troca de calor é maior e uma maior diferença de temperaturas é atingida quando comparada à configuração em paralelo, ou seja, quando fluidos entram pela mesma extremidade do trocador.

3.5.5. DIFERENÇA DE TEMPERATURA MÉDIA LOGARÍTMICA

A metodologia mais utilizada para o projeto de trocadores de calor casco e tubo é baseada na diferença de temperaturas, que é a força motriz para a transferência de calor entre dois fluidos (RAVAGNANI e SUARÉZ, 2012).

Assim, a taxa de transferência de calor pode também ser escrita em função da diferença de temperatura média logarítmica (ΔT_{ML}) de acordo com a Equação (17).

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot \Delta T_{ML} \quad (17)$$

Para o cálculo dessa diferença de temperatura média logarítmica, considera-se, por exemplo, um trocador de calor puramente contracorrente, como representado na figura (5) abaixo:

Figura 5 – Trocador de calor com escoamento puramente contracorrente



Fonte: adaptado pelo autor de RAVAGNANI e SUARÉZ (2012).

Chama-se terminal quente o terminal no qual entra a corrente quente e sai a corrente fria aquecida. A diferença de temperatura entre estas duas correntes será dita θ_1 , ou seja, diferença de temperaturas no terminal quente, dada por:

$$\theta_1 = T_{qentra} - T_{fsaí} \quad (18)$$

No outro extremo do trocador está o terminal frio, no qual entra a corrente fria e sai a corrente quente resfriada. A diferença de temperaturas entre estas duas correntes, no terminal frio será dita θ_2 , e é dada por:

$$(19)$$

$$\theta_2 = T_{qsai} - T_{fentra}$$

A integração entre as equações de projeto se faz de forma que a transferência de calor esteja relacionada com a média logarítmica das diferenças de temperaturas (ΔT_{ML}), utilizando-se as diferenças temperatura nos extremos do trocador, θ_1 e θ_2 , dada, por:

$$\Delta T_{ML} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\ln \frac{\theta_1}{\theta_2}} \quad (20)$$

O uso da ΔT_{ML} , é restrito a trocadores com fluxo contracorrente ou paralelo onde há apenas um passe de fluido pelo casco e um passe de fluido pelos tubos. No caso de outras configurações de trocador, faz-se necessário multiplicar o valor da ΔT_{ML} pelo fator de correção da temperatura F_t .

3.6 Importância do sistema de troca térmica em uma refinaria de alumina

A capacidade de monitorar o desempenho térmico dos trocadores de calor e de suas redes é de fundamental importância para o sucesso econômico de uma refinaria. Métodos de monitoramento simples e seguros permitem que a performance atual dos equipamentos sejam conhecidas e o momento ideal para limpeza do trocadores de calor seja estabelecido (TONIN e NEGRÃO, 2003).

A boa operacionalidade do sistema de troca térmica é uma prática essencial para qualquer indústria. Isso porque grande parte dos processos industriais gera e/ou absorve calor em suas atividades, sendo necessário realizar a gestão da temperatura tanto para evitar danos para o processo, como para reduzir custos. Sendo assim, um sistema de troca térmica bem operado e controlado garante o aproveitamento máximo de energia, melhora a produtividade e reduz custos operacionais (Departamento de Tecnologia e Processos, 2014).

Em uma planta Bayer o sistema de troca térmica têm a função de abaixar a temperatura do licor rico (rico em alumina solubilizada, que vai da clarificação para a precipitação), visando aumentar a sua instabilidade termodinâmica de modo a permitir elevadas taxas de precipitação induzida pela inoculação de sementes de gibbsita, e ao mesmo tempo aumentar a temperatura do licor pobre (pobre em alumina solubilizada, que está voltando da precipitação para a digestão) de sorte a garantir que essa corrente retorne para a digestão à temperatura adequada ao processo de extração de alumina da bauxita (Departamento de Tecnologia e Processos, 2014). Sendo assim, sem um sistema de troca térmica eficiente o licor rico

chegaria à precipitação a uma temperatura muito mais alta do que a necessária para que a precipitação ocorresse de forma eficiente. Por outro lado, o licor pobre chegaria a digestão a uma temperatura muito mais baixa do que a requerida para o processo.

Assim, a cristalização ocorre por meio do resfriamento e da reação química. Na reação química ocorre a formação de um produto de baixa solubilidade a partir de soluções com concentrações elevadas. Como a solubilidade é facilmente excedida, a solução atinge a supersaturação e o material cristaliza. Esse processo é acelerado pelo resfriamento, já que a solubilidade do licor cáustico diminui com a redução de temperatura (COSTA e GIULIETTI, 2010). Para realização dessa etapa, utiliza-se trocadores de calor, nos quais o licor é resfriado por contado indireto com a água.

3.7 Limpeza Cáustica do sistema de troca térmica

O processo mais recomendado para remoção das incrustações é estabelecer uma frequência de lavagem dos equipamentos. Essa limpeza pode ser realizada através de soluções químicas, normalmente soluções alcalis ou soluções ácidas apropriadas (necessário uso de inibidor) ou limpezas mecânicas de grande intensidade, como hidrojateamento a altas pressões, martelletes, impactos direto com ferramentas e entre outros (TROVATI, 2017).

Assim, em uma refinaria de alumina a soda cáustica possui, principalmente, duas funções: como matéria-prima, dissolvendo o hidróxido de alumínio presente na bauxita (fase de extração) e lavagem cáustica removendo as incrustações de linhas e equipamentos.

De acordo com Borges (2015) a lavagem cáustica é de significativa importância em diversas rotinas de uma planta Bayer como, por exemplo, tanques, tubulações, trocadores de calor, filtros de hidrato, filtros de lama, medidores de vazão, etc. Além disso, Phakam et al. (2018) em seu estudo sobre melhoramento na limpeza de trocadores de uma fábrica de açúcar afirmaram que as limpezas cáusticas e ácidas são geralmente usados para remover depósitos de incrustações compostas das fábricas de cana-de-açúcar.

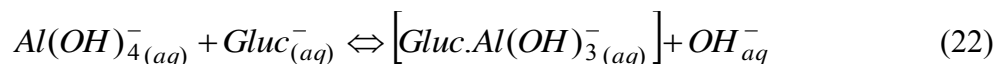
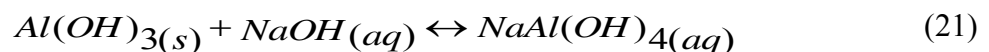
No processo de lavagem cáustica de um sistema de troca térmica, a solução é preparada em um tanque até teor cáustico de aproximadamente 400 g/L. A solução é aquecida e recircula passando por um trocador de calor e voltando para o tanque pulmão até atingir a temperatura de 100°C. Após aquecida a solução é bombeada para o sistema de troca térmica composto por vasos flash e trocadores de calor. Durante a lavagem, a solução, continuamente, passa pelos vasos flash, nos cascos e tubos dos trocadores de calor e retorna ao tanque pulmão

a fim de ser avaliada e corrigida caso haja necessidade. Esse processo dura em média 80 horas, no prédio de troca térmica, e 6 horas nos trocadores da precipitação, até a saturação completa da solução pela incrustação presente no sistema, ou seja, até que não haja mais aumento na relação A/TC.

3.8 Utilização do gluconato de sódio para manter o íon hidróxido constante na reação de formação do aluminato.

O gluconato de sódio é um composto químico de fórmula $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$, sendo um sal de sódio obtido a partir do ácido glucônico. O gluconato de sódio é amplamente utilizado na indústria. Na construção é utilizado na impressão têxtil, tingimento e tratamento de superfície metálica. Já nas indústrias de tratamento de água, o mesmo é utilizado como agente quelante eficiente.

Além disso, em reações com formação do íon aluminato, a partir da reação de hidróxido de alumínio com soda cáustica, o gluconato de sódio pode ser um agente capaz de liberar o hidróxido de sódio retido no complexo (aluminato), uma vez que o íon aluminato é menos estável que o complexo formado com o gluconato, mantendo assim a hidroxila livre para fazer subsequentes ataques ao hidróxido de alumínio. De maneira simplificada, esse processo pode ser representado pelas equações a seguir:



A constante de equilíbrio da reação está representada na equação (23) a seguir:

$$K_e = \frac{[\text{Gluc}.\text{Al}(\text{OH})_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-][\text{Gluc}^-]} \quad (23)$$

Assim, o sistema descrito acima pode ser utilizado para representar a reação de consumo de hidrato pela soda à concentração de hidróxido de sódio e velocidade de reação constante.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Testes em laboratório

4.1.1 TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO GLUCONATO DE SÓDIO PARA SIMULAR A REAÇÃO DE REMOÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE HIDRATO À CONCENTRAÇÃO DE CÁUSTICO LIVRE CONSTANTE

Estes testes tiveram por objetivo simular em laboratório a cinética da reação de remoção da incrustação de hidrato mantendo a concentração de hidróxido de sódio livre constante, a fim de manter a velocidade da reação em seu valor máximo. Os materiais e procedimentos experimentais utilizados serão descritos a seguir.

4.1.1.1 Material

Para simular a reação de remoção do scale de gipsita com a soda, utilizou-se hidrato ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pulverizado que foi previamente preparado nas mesmas condições que o mesmo é formado no processo. Com o intuito de dissolver o hidrato utilizou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50%.

Para provocar a decomposição do íon aluminato e liberar o íon hidróxido, mantendo constante a sua concentração utilizou-se o reagente gluconato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$), isso é possível porque o íon aluminato é menos estável que o complexo formado com o gluconato.

4.1.1.2 Métodos

Para avaliar o efeito da correção da concentração de cáustico livre pelo gluconato de sódio sobre a cinética da dissolução da incrustação de hidrato, realizou-se um experimento em laboratório onde foi possível observar as alterações na velocidade da reação provocadas pela presença do gluconato na solução cáustica.

A figura 6 mostra o kit experimental utilizado no teste. O referido experimento foi conduzido em um sistema com refluxo para minimizar a perda de água por evaporação de modo a não provocar aumento do TC por volatilização.

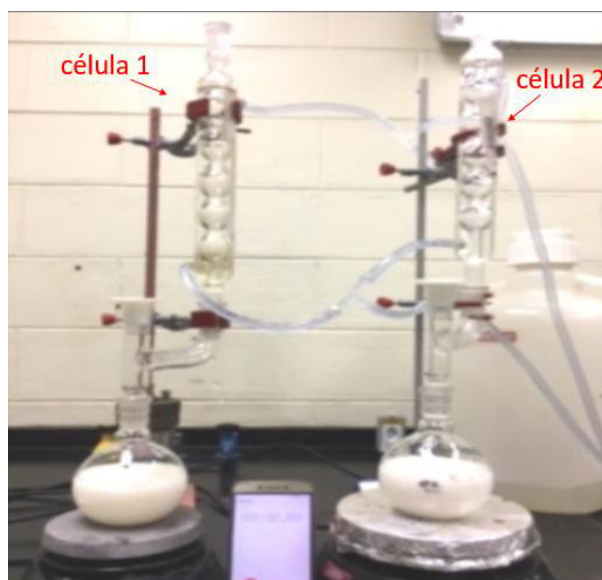
Assim, a fim de comparar dois sistemas, um com cáustico livre variável (sem

gluconato, célula 2 à direita) e um com cáustico livre constante (com gluconato, célula 1 à esquerda), montou-se o experimento descrito na tabela 1 e ilustrado na figura 6 apresentados a seguir.

Tabela 1- Reagentes utilizados no teste em escala laboratorial

Reagente	Célula 1	Célula 2
Solução de hidróxido de sódio 50%.	300 ml (TC=400 g/L)	300 ml (TC=400 g/L)
Hidrato	35,5g	35,5g
Gluconato de sódio	99 g	Sem gluconato

Figura 6– Sistema com gluconato de sódio (célula 1) e sem gluconato (célula 2).



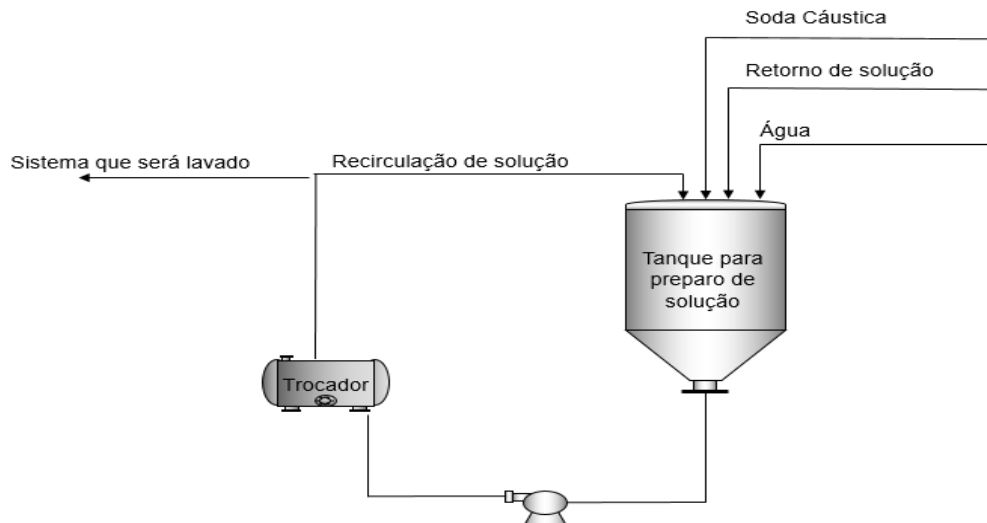
Fonte: Próprio autor (2019).

Após atingida a temperatura de 85 °C em ambos os balões que estavam sob aquecimento e agitação, acrescentou-se o hidrato em cada célula (uma com a solução de soda e gluconato e outra apenas com a solução de soda), dando início à contagem do tempo de reação. Com base em análises prévios, a cada 15 minutos, durante 65 minutos, retirou-se, ao mesmo tempo, alíquotas das duas células e submeteu-se as mesmas à análises de FFT (Titrimetria de neutralização livre de fluoreto) para medição de Al, Razão A/TC, TA e TC. Na análise de FFT utiliza-se para titulação do licor gluconato de sódio e HCl, a fim de quantificar o hidróxido livre e o combinado e também a quantidade de carbonato presente no licor (RUSSO, 2000).

4.2 Testes *in loco*: lavagem cáustica em etapas do processo Bayer.

Para verificar a atual eficiência da lavagem cáustica nos sistemas de uma refinaria de Alumina, e propor um controle da concentração de cáustico livre durante o processo de lavagem, foram realizadas amostragens de solução cáustica durante intervalos de tempo definidos, para a construção das curvas de FC versus Tempo. A amostragem foi feita a cada 2 horas para o prédio de troca térmica e a cada 30 minutos no estágio de resfriamento da precipitação, sendo a coleta realizada no dreno de saída do tanque de preparo de solução. As análises de TC, TA e Al foram realizadas logo após as coletas visando preservar as condições de temperatura do processo. A figura 7 a seguir ilustra o sistema de lavagem cáustica de uma refinaria de Alumina. O sistema de lavagem cáustica opera em circuito fechado com o sistema que será lavado, sendo possível fazer correções na solução sempre que a mesma retornar ao tanque de preparo de solução. Os testes foram realizados no Prédio de troca térmica de licor verde e licor usado, e em trocadores de calor de resfriamento de licor verde na área da precipitação (Interstages Coolers).

Figura 7- Sistema de lavagem Cáustica de uma planta Bayer



Fonte: Próprio autor (2019).

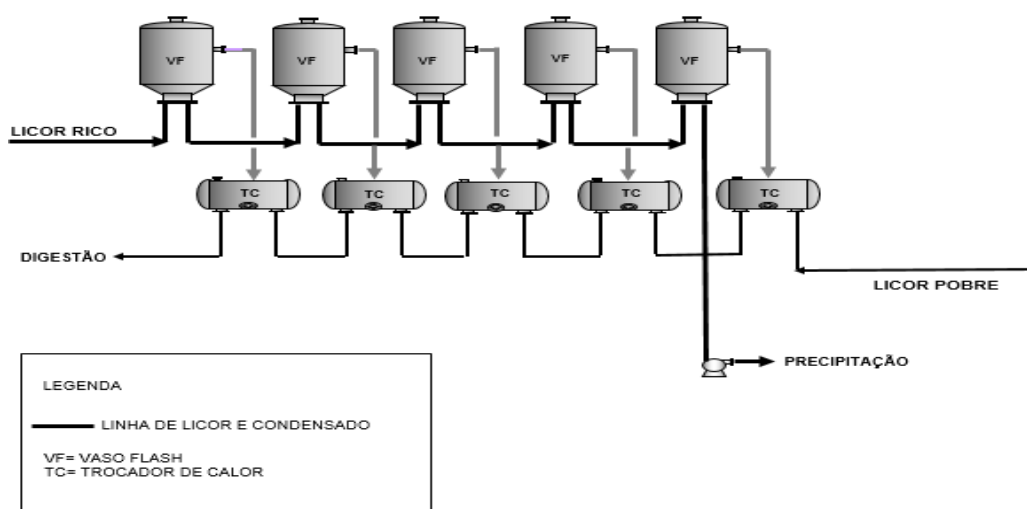
4.2.1 TESTES NO PRÉDIO DE TROCA TÉRMICA

Seguindo a rotina de lavagem cáustica do prédio de troca térmica, o tanque de preparo de solução foi completamente drenado para o início da preparação da solução cáustica, isso foi feito a fim de garantir que não houvesse resíduo, para que o mesmo não influenciasse na análise dos resultados. Assim, foi feita uma solução com TC de

aproximadamente 400 g/L, composta por 40% de soda e 60% de água. O trocador de calor utilizado para aquecimento da solução manteve-se à temperatura de 100°C. As coletas foram feitas após duas horas de início de lavagem e seguiram a cada duas horas até o fim da lavagem que durou aproximadamente 80 horas.

Para garantir a confiabilidade das amostras, durante as coletas de solução cáustica não houve nenhuma adição de incrementos de hidróxido de sódio ou água, o que possibilitou o acompanhamento da queda natural do cáustico livre durante o intervalo de tempo do teste. O layout do prédio de troca térmica está ilustrado na figura 8.

Figura 8- Configuração básica de um sistema de troca térmica em uma refinaria de alumina



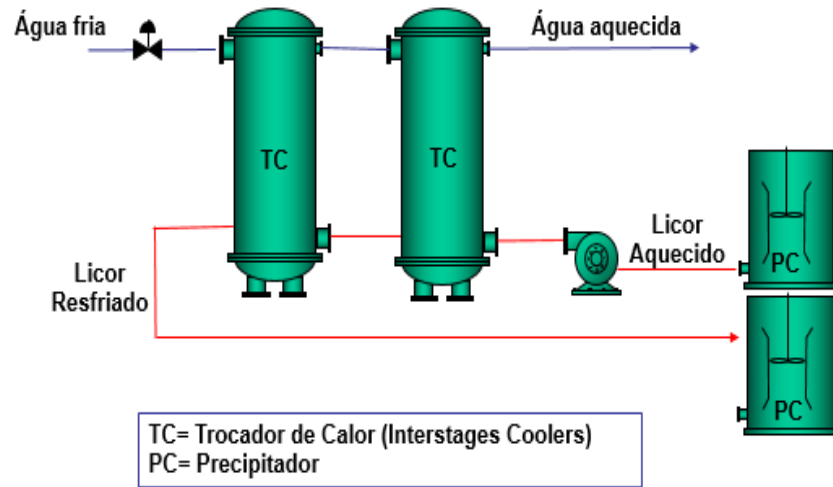
Fonte: Próprio Autor (2019).

4.2.2 TESTES EM TROCADORES DA ÁREA DA PRECIPITAÇÃO

No sistema de resfriamento da precipitação, os trocadores de calor de casco e tubo trabalham em série onde cada conjunto de dois trocadores é chamado de estágio. Assim, para a realização dos testes na referida área escolheu-se um estágio de resfriamento que estivesse com baixa performance para a melhor aplicabilidade da curva que seria obtida. O layout do estágio está representado na figura 9.

Assim, o tanque de preparo de solução foi completamente drenado para a realização de uma solução com TC de 400 g/L, composta por 40% de soda e 60% de água. O trocador de calor também manteve-se à temperatura de 100°C. As coletas foram feitas a cada 15 minutos nas duas horas iniciais e depois a cada 1 hora até o fim da lavagem, que durou aproximadamente 6 horas.

Figura 9- Configuração básica de um estágio de resfriamento na área da precipitação



Fonte: Próprio Autor (2019).

4.3 Análises estatísticas e procedimentos de cálculo

Os dados experimentais foram ajustados com o auxílio do software Microsoft Excel e do Origin. Foram utilizados como critério de determinação de melhor ajuste das curvas aos dados experimentais o coeficiente de determinação (R^2).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

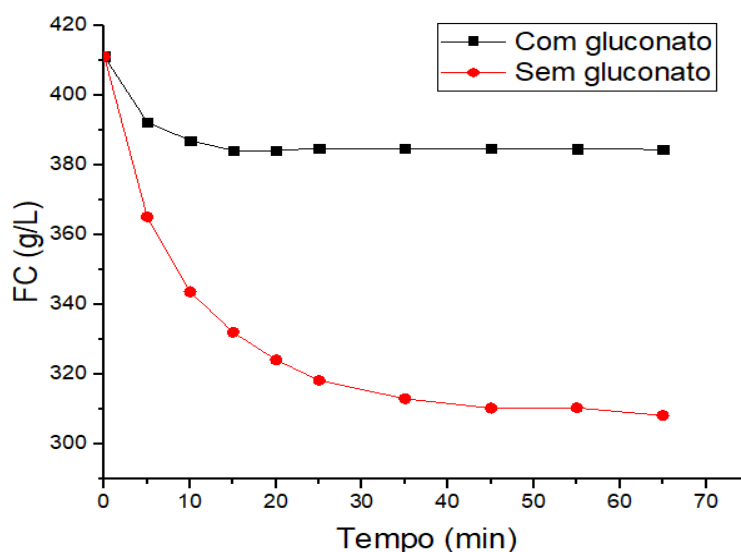
Os resultados obtidos nos experimentos foram divididos em resultados dos testes laboratoriais e *in loco*.

5.1 Resultados dos Testes laboratoriais

5.1.1 TESTES DE LAVAGEM CÁUSTICA UTILIZANDO GLUCONATO DE SÓDIO PARA SIMULAR A REAÇÃO DE REMOÇÃO DA INCRUSTAÇÃO DE HIDRATO À CONCENTRAÇÃO DE CÁUSTICO LIVRE CONSTANTE

A partir dos dados obtidos de *FC* (cáustico livre) para o sistema com a presença de gluconato e o sistema sem adição de gluconato plotou-se o gráfico da figura 10.

Figura 10 – Variação da concentração de cáustico livre ao longo do tempo para o sistema com e sem gluconato.



Fonte: Próprio autor (2019).

A partir das curvas obtidas é possível perceber a queda acentuada do FC no decorrer do tempo no sistema sem adição de gluconato, pois o hidróxido de sódio é continuamente consumido na formação do íon aluminato, como mostra a equação (21). Tal situação configura um problema no referido processo de limpeza química dos trocadores de calor, uma vez que no decorrer do tempo a solução perde seu potencial de limpeza ao ser convertida da

forma de hidróxido para a forma de aluminato, pois apesar do seu TC (que é a soma do cáustico livre com o cáustico combinado) permanecer virtualmente constante, a concentração do cáustico livre diminui continuamente, reduzindo assim a velocidade efetiva da reação.

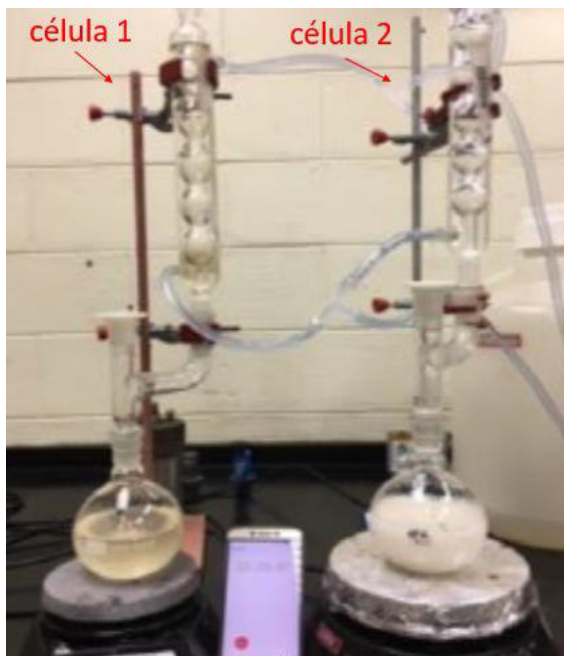
Assim, para contornar a queda do cáustico livre no decorrer do processo de lavagem cáustica, a velocidade da reação de dissolução da gibbsita deve ser mantida constante e, para tanto, a concentração de hidróxido de sódio livre na solução deve ser mantida constante ao longo do tempo.

Sabendo-se que o gluconato de sódio tem o potencial para provocar a decomposição do íon aluminato e liberar o íon hidróxido, o gluconato foi adicionado ao sistema visando manter a concentração de hidróxido constante e assim manter também a velocidade da reação de dissolução da gibbsita constante.

Pela curva obtida no sistema com gluconato, descrita na figura 10, é possível observar a reposição contínua do íon hidróxido pela reação do gluconato com o íon aluminato, pois a velocidade da reação se manteve aproximadamente constante e num patamar muito mais alto que o sistema sem adição de gluconato. Na reação com gluconato de sódio, no entanto, é verificado uma pequena queda do cáustico livre logo no início do experimento. Tal queda pode ser explicada pela reação expansiva de dissolução do hidrato, sendo que esse fenômeno é observado também na solução que não contém gluconato de sódio e nesse caso, a diminuição da concentração de cáustico livre é uma consequência do seu consumo pela gibbsita e pela expansão do volume causado por esse processo.

Conforme mostrado pela figura 6, no início da reação, os cristais de hidrato provocam o aparecimento de uma forte opalescência, cujo desaparecimento serviu como indicador do momento da solubilização total dos cristais. Assim, ao longo do desenvolvimento do experimento ficou evidenciado uma maior taxa de solubilização dos cristais na solução cáustica contendo gluconato de sódio. A figura 11 mostra o sistema reacional aos 23 minutos. Nele é possível perceber a quase completa solubilização do hidrato na célula contendo gluconato em comparação com a célula sem gluconato.

Figura 11 – Solubilização do sistema com gluconato de sódio (célula 1) aos 23 minutos de reação, evidenciado pela transparência da solução em comparação com o sistema sem gluconato (célula 2).



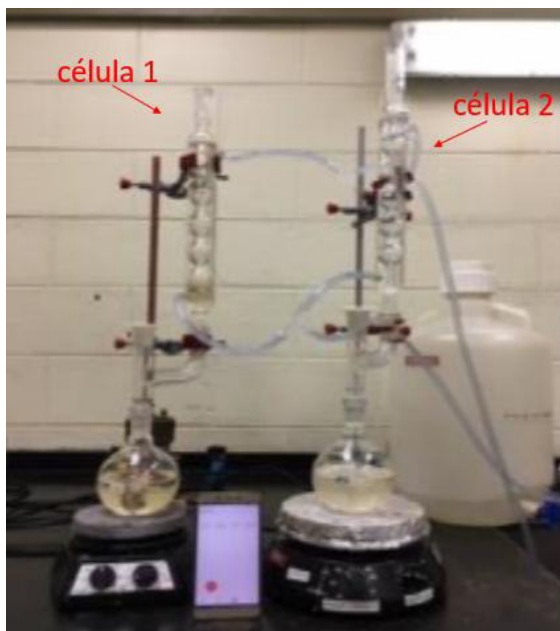
Fonte: Próprio autor (2019).

Pela observação da figura 11 é relevante ressaltar ainda que apenas uma pequena diminuição da opalescência da solução sem gluconato (célula 2) foi observada até aquele momento, indicando ainda a presença de grande quantidade de cristais de gibbsita em suspensão, que desapareceram somente após 63 minutos do início do experimento. Na figura 12 é possível observar ambos os sistemas após solubilização do hidrato.

Sendo assim, a equação (22) representa o processo de reversão do cáustico combinado, formado pelo ataque da gibbsita pelo hidróxido de sódio em cáustico livre, e essa conversibilidade é responsável por manter a velocidade da reação constante em presença do gluconato de sódio.

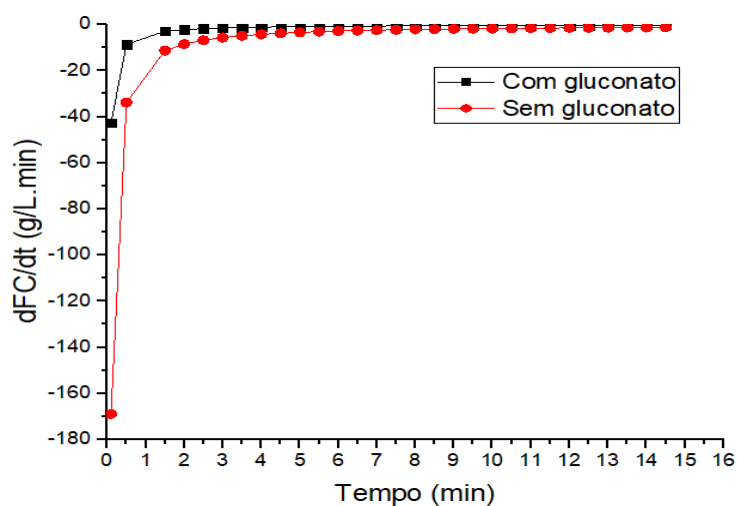
A partir do cálculo da derivada das curvas obtidas foi possível encontrar as equações de velocidade para ambos os sistemas como mostra o gráfico da figura 13. As curvas de velocidade mostram a diferença das velocidades de reação nos dois processos. A partir das curvas é possível perceber a menor variação de velocidade de reação do sistema com gluconato.

Figura 12 – Solubilização completa do sistema sem gluconato de sódio (célula 2) aos 63 minutos de reação, evidenciado pela transparência da solução.



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 13 – Velocidade de diminuição da concentração do cáustico livre.



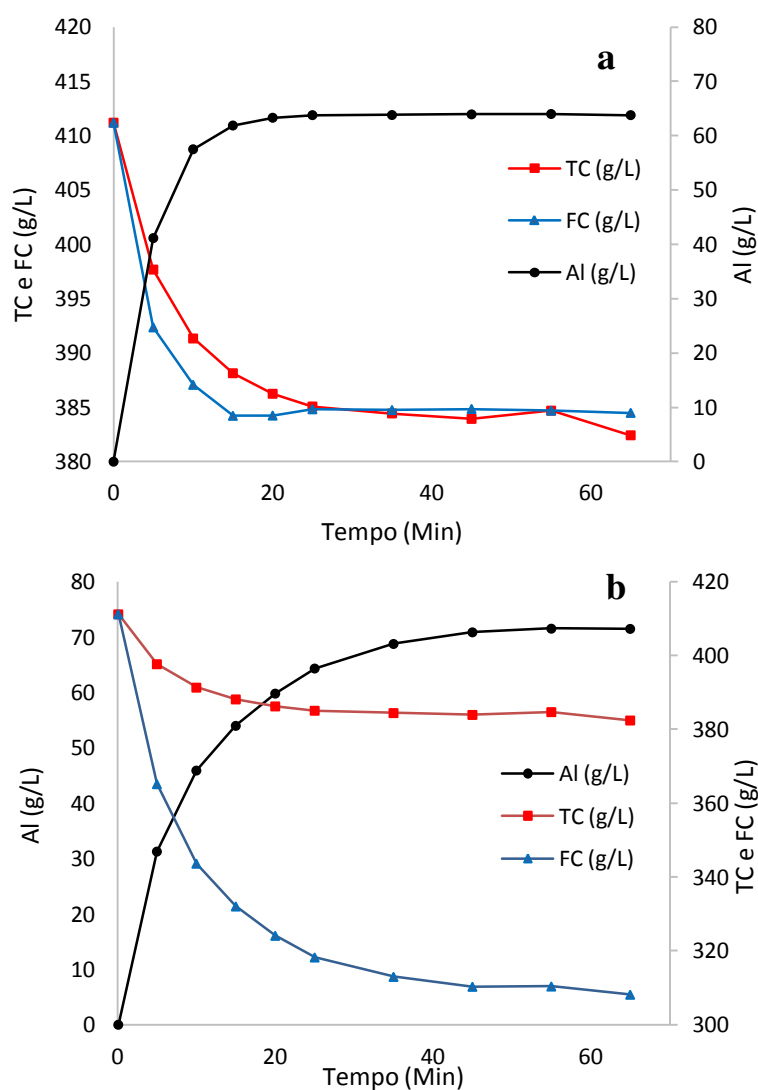
Fonte: Próprio autor (2019)

Segundo Fogler (2009) a velocidade de uma reação é uma equação algébrica que é somente uma função das propriedades dos reagentes e das condições de reação. Sendo assim, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura pois mostram que o sistema com reposição de um dos principais reagentes permite que a reação de dissolução do hidrato se desenvolva com velocidade constante, ao contrário do que ocorre no sistema sem gluconato

de sódio, onde a concentração de cáustico livre diminui continuamente, causando assim a diminuição da velocidade da reação.

Os gráfico da figura 14 a seguir, mostram as variações dos principais parâmetros de interesse das soluções do sistema sem e com gluconato respectivamente.

Figura 14 – Variação da concentração de FC (cáustico livre), Al (Alumina) e TC (Total Cáustico) ao longo do tempo para o sistema com (a) e sem gluconato (b).



Fonte: Próprio autor (2019).

É importante destacar que a utilização do gluconato de sódio no processo de lavagem cáustica em uma planta não é aconselhável devido à inserção de carbono orgânico (TOC) no licor. Entretanto, como ficou evidenciado nesse experimento, para manter uma cinética favorável ao processo de lavagem, a concentração de cáustico livre deve ser mantida

constante, e isso pode ser realizado se fazendo a dosagem de solução de hidróxido de sódio 50% à solução cáustica de forma a compensar a queda da sua concentração durante o processo de lavagem.

5.2 Resultados dos testes *in loco*

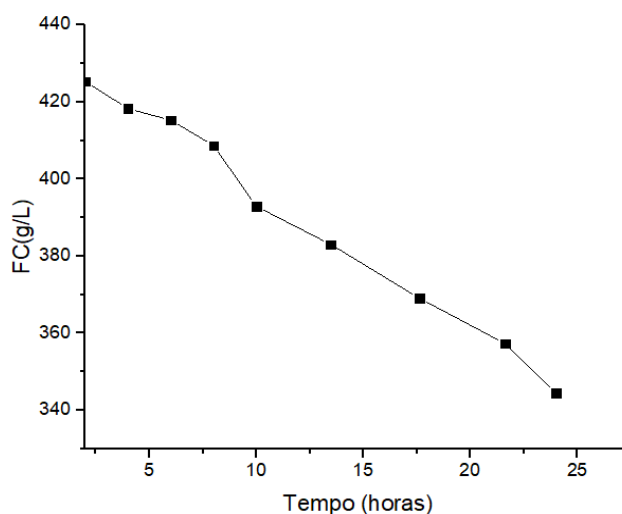
Os testes de amostragem da solução de lavagem cáustica na planta tiveram como objetivo geral a construção das curvas de FC versus t, a fim de propor uma modelagem para a manutenção do cáustico livre durante todo o processo de lavagem. Os mesmos foram realizados no prédio de troca térmica e em um estágio de resfriamento da precipitação de uma refinaria de alumina.

5.2.1 CURVAS DE FC *VERSUS* TEMPO E CÁLCULO DAS VELOCIDADES DE REAÇÃO

Para uma análise adequada do fenômeno do ponto de vista cinético definiu-se os perfis das curvas e a forma matemática destas. Assim, de posse dos dados de TC e Al, a partir da equação (5) calculou-se a concentração de cáustico livre nas amostras coletadas durante os testes.

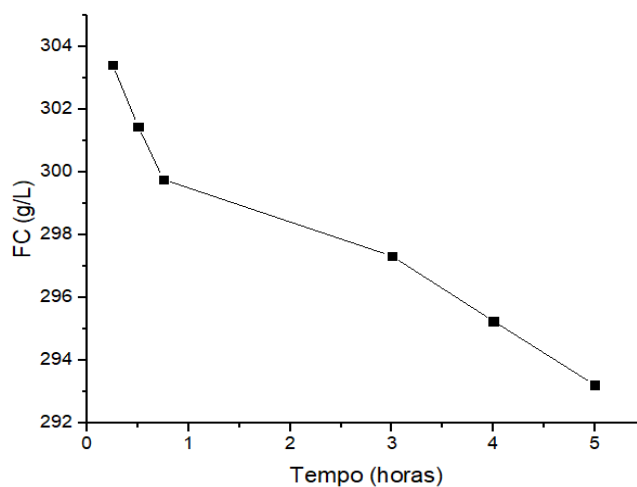
As figuras 15 e 16 mostram as curvas de FC versus tempo obtidas para os testes realizados no prédio de troca térmica e em um estágio de resfriamento da precipitação, respectivamente.

Figura 15- Curva de FC versus tempo obtida para o prédio de troca térmica



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 16- Curva de FC versus tempo obtida para um estágio de resfriamento da precipitação



Fonte: Próprio autor (2019).

A partir das curvas obtidas, a concentração do cáustico livre (FC) em função do tempo de lavagem foi dada por uma equação cinética de primeira ordem, como descrita abaixo, para ambos os sistemas:

$$FC = C_0 e^{-kt} \quad (24)$$

Onde:

$[FC]$ = Concentração de cáustico livre na solução (kg Na₂CO₃/kL)

t = tempo de lavagem (h)

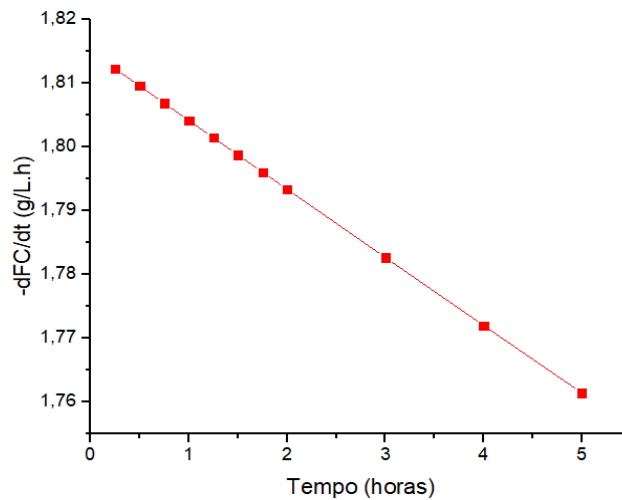
C_0 = Concentração inicial (kg/kL) do cáustico livre da solução ($t = 0$)

Derivando as funções obtidas pelos gráficos das figuras 15 e 16, em relação ao tempo, tem-se as velocidades de dissolução da incrustação de hidrato nos trocadores de calor em estudo, representadas em termos gráficos nas figuras 17 e 18, e numericamente na tabela 2.

A partir dos gráficos das figuras 17 e 18 é possível perceber que como a velocidade da reação é função da concentração do cáustico livre, à medida que o tempo de lavagem avança, a concentração do cáustico livre diminui e conseqüentemente a velocidade de dissolução da incrustação de hidrato também diminui, podendo atingir o ponto em que o processo passa a não ser mais viável com aquela cinética, levando então, à interrupção da operação antes da total remoção da incrustação de hidrato (OLIVEIRA et al., 2019). Dessa forma, para manter a velocidade no valor máximo faz-se necessário a reposição do reagente soda cáustica durante a lavagem até a completa remoção das incrustações.

De forma resumida as curvas e as equações de velocidade obtidas nos testes estão descritas na tabela 2.

Figura 17- Velocidade de consumo do FC ao longo do tempo na lavagem de um estágio de resfriamento da precipitação



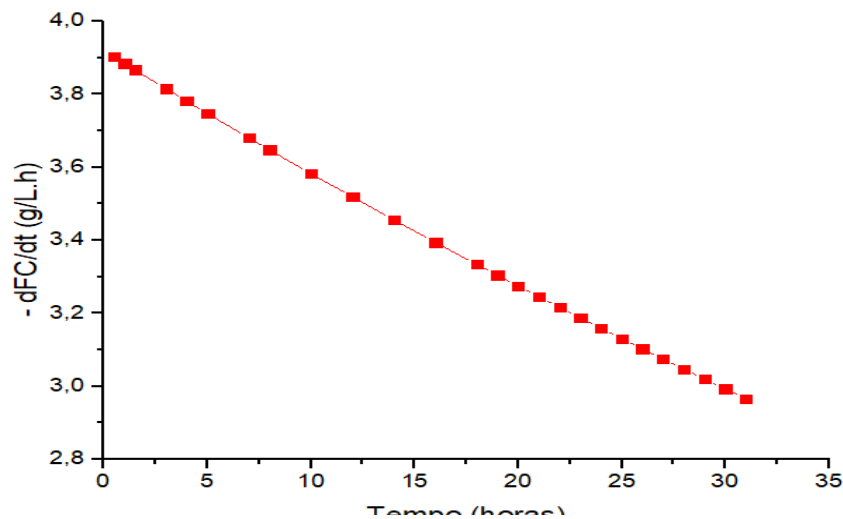
Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 2- Curva, equação de velocidade e R^2 , obtidos para o Prédio de Troca térmica e para um estágio de resfriamento da precipitação.

Parâmetro	Prédio de Troca Térmica	Estágio de Resfriamento da precipitação
Curva	$FC = 432e^{-0,0089t}$	$FC = 302,59e^{-0,006t}$
Velocidade	$-dFC/dt = 3,85e^{-0,0089t}$	$-dFC/dt = 1,82e^{-0,006t}$
R^2	0,998	0,949

Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 18- Velocidade de consumo do FC ao longo do tempo na lavagem do Prédio de troca térmica



Fonte: Próprio autor (2019).

5.2.2 MODELAGEM PARA A MANUTENÇÃO DO CÁUSTICO LIVRE

De acordo com Oliveira et al. (2019) essa vulnerabilidade do processo de lavagem cáustica pode ser contornada fazendo-se a manutenção da concentração do cáustico livre da solução, tendo como objetivo a manutenção da velocidade inicial do processo, o que certamente contemplará a redução do tempo de lavagem com a total remoção da incrustação de hidrato.

Deve ser salientado, entretanto, que apesar da cinética de dissolução do hidrato ser beneficiada pelo aumento da concentração de cáustico livre na solução de lavagem, o aumento de sua concentração deve ser feita de modo controlado para que não se instalem processos corrosivos na estrutura metálica do sistema que entra em contato com essa solução, sendo esse o motivo pelo qual explora-se a real cinética do processo de lavagem (OLIVEIRA et al., 2019).

O aumento da velocidade da reação de dissolução da incrustação de hidrato pode ser feito de modo seguro e controlado através da equação de velocidade ao manter-se a velocidade da reação sempre próxima à velocidade inicial ($t = 0$), o que pode ser feito como segue:

Fazendo-se $t = 0$ nas equação da velocidade para ambos os sistemas tem-se que:

Para o prédio de troca térmica, a velocidade inicial da reação é:

$$-dFC/dt = 3,85 \text{ g / L.h} \quad (25)$$

Ao passo que a velocidade inicial de reação para o estágio de resfriamento da precipitação é:

$$-dFC/dt = 1,82 \text{ g / L.h} \quad (26)$$

Assim, percebe-se que se adições controladas de solução de hidróxido de sódio forem realizadas periodicamente (em incrementos de tempo que levem em consideração as possibilidades do sistema e que sejam os menores possíveis para se ter pequenas flutuações de concentração da solução em torno do valor inicial) é possível compensar a perda relativa da velocidade, trazendo sempre a velocidade de reação para o valor inicial.

O cálculo para a realização de tais adições inicia-se pelo balanço de massa do sistema considerando os incrementos de soda no tempo, assim temos:

$$\frac{FC_t * V_{sol} + 993,7 * X}{V_{sol} + X} = FC_i \quad (27)$$

Isolando X na equação (27) temos que:

$$X = \frac{(FC_i - FC_t) * V_{sol}}{993,7 - FC_i} \quad (28)$$

Onde:

FC_t = Cáustico livre da solução de lavagem (Kg/kL), calculado após decorrido o intervalo de tempo escolhido para fazer as correções, definido pela equação (24).

FC_i = Cáustico livre inicial da solução de lavagem (kg/kL).

X = Volume (kL) de solução de hidróxido de sódio a 50% m/m que deverá ser adicionado ao sistema.

V_{sol} = Volume (kL) total de solução de lavagem cáustica existente no sistema no momento da adição da solução de hidróxido de sódio, ou seja, será igual ao volume inicial da solução no processo, somada a todos os incrementos de volume de solução concentrada de hidróxido de sódio utilizados nas correções anteriores aquele momento.

Concentração da solução de hidróxido de sódio a 50% m/m ($\text{kgNa}_2\text{CO}_3/\text{kL}$) = 993,7

Assim, a equação (28) calcula o incremento de volume de solução de hidróxido de sódio a ser adicionado no sistema no intervalo de tempo que a operação julgar factível para o processo. Observa-se ainda que a mesma se aplica a quaisquer valores iniciais de FC da solução de lavagem, desde que estejam dentro da faixa considerada adequada a esse processo. A implementação de tais equações, no controle de processo de lavagem cáustica da referida indústria de alumina, já está em desenvolvimento, a fim de avaliar o comportamento real dos sistemas quando submetidos a dosagens periódicas de soda cáustica.

6 CONCLUSÃO

Sabe-se que a lavagem cáustica é de significativa importância em diversas rotinas de uma planta Bayer, pois a mesma é o processo mais recomendado para remoção das incrustações em equipamentos. Assim, o estudo da cinética da reação de lavagem cáustica faz-se indispensável para o sucesso do referido processo de limpeza química.

Os resultados laboratoriais com o reagente gluconato de sódio possibilitaram avaliar a diferença nas velocidades de reação de um sistema com e sem reposição de soda cáustica. Os principais resultados mostraram que em um sistema com reposição de soda cáustica no tempo a velocidade da reação mantém-se aproximadamente constante em seu valor inicial, corroborando com a literatura que diz que a velocidade de reação é uma função das propriedades dos reagentes e das condições de reação.

Os testes *in loco* nos prédios de troca térmica e em um estágio de resfriamento da precipitação possibilitaram a construção e análise das curvas de velocidade e de FC *versus* tempo de lavagem. Tais curvas mostraram que a medida que o tempo de lavagem avança, a concentração do cáustico livre diminui e conseqüentemente a velocidade de dissolução do scale de hidrato também diminui, podendo atingir o ponto em que o processo passa a não ser mais viável com tal cinética. Tais curvas podem ser representadas por uma equação cinética de primeira ordem, com a forma geral de $FC = C_0 e^{-kt}$, com um $R^2 > 0,94$ para ambos os sistemas.

A partir do conhecimento da cinética do processo, foi possível propor uma modelagem para a manutenção do cáustico livre durante todo o processo de lavagem cáustica. Tal modelagem resulta na adição periódica de solução concentrada de soda cáustica, de modo a sempre trazer a velocidade de reação para os valores iniciais. Assim, as equações (24) e (28) que representam as curvas obtidas para ambos os sistemas e o balanço de massa que considera a reposição de soda cáustica no tempo, respectivamente, estão sendo implementadas de forma segura no controle de lavagem cáustica de ambos os sistemas em estudo na referida indústria de alumina, a fim de avaliar o comportamento real dos sistemas quando submetidos a dosagens periódicas de soda cáustica.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma sugestão para continuidade do trabalho seria avaliar o intervalo ótimo para as dosagens. Assim, seriam necessários testes em diferentes intervalos de tempo para a dosagem automática de soda durante a lavagem cáustica, o qual não deve ser tão grande a ponto de causar uma queda brusca na velocidade da reação, e também não deve ser tão pequeno a ponto de se tornar extremamente oneroso para o processo.

A análise do intervalo ótimo de dosagem pode ser feita avaliando-se o comportamento dos parâmetros de eficiência de troca térmica dos sistemas (como fator U e queda de pressão) para cada lavagem no intervalo de tempo a ser testado.

A partir da determinação do intervalo ótimo é possível aumentar a eficiência de troca térmica dos sistemas em estudo. Além disso, com base na análise do ratio A/TC, uma vez que a queda do ratio pode ser utilizada como critério de parada do processo de lavagem, é possível otimizar o atual tempo de lavagem e assim aumentar a disponibilidade dos sistemas de troca térmica.

Além disso, o estudo do FC com a temperatura e o tempo de exposição à soda deve ser feito a fim de avaliar o estresse corrosivo nos equipamentos.

REFERÊNCIAS

RUSSO, A. **Service Procedures for Metrohm Fluoride Free Titration System – AWA Operations**. Standard Work Instruction. 2000.

Annual Report. Norsk Hydro. [S.l.]. 2015.

ATKINS, P; PAULA, J. **Physical Chemistry**. Eighth Edition. 2006.

Bauxite and alumina. United States Geological Survey. [S.l.]. 2018.

BORGES, A. J. P. **Dissertação de Mestrado: Qualidade da lavagem cáustica: condição crucial para o aumento da disponibilidade do sistema em uma planta Bayer**. Belém, 2015.

CENGEL, Y. A. **Heat transfer – a practical approach**. 2^a ed. USA: McGraw-Hill Companies, 2002.

COSTA, C. B. B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização – princípios e aplicações**. São Carlos: EdUFSCar, 2010.

COSTA, G. L. **Simulação de comparação de um sistema de resfriamento de licor cáustico em uma refinaria de alumina**. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

Departamento de Tecnologia e Processos. **Descritivo do processo Bayer**. Refinaria Alumar, 2014.

FOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4^a Edição. 2009.

HARATO, T.; ISHIDA, T.; YAMADA, K. **Autoprecipitation of gibbsite and boehmite. Proceedings of the TMS**. Dallas: [s.n.]. 1982.

INCROPERA F. P., DEWITT. D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Livros técnicas e Científicos Editora, 2006.

LI, B.; ANH, V. N. **Developing a physically consistent model for gibbsite leaching kinetics**.

Hydrometallurgy, p. 86-98, 2010.

OLIVEIRA, U. J; BORGES, F. S.; COSTA, R.C. **Manutenção da concentração de cáustico livre durante a lavagem cáustica**. São Luís- MA, 2019.

PHAKAM, B.; MOGHADDAM, L.; WELLARD, M.; DOHERTY, W.O.S. **The effect of cleaning agents on the structural features of heat exchanger deposits from sugar factories**. Elsevier, 2018.

RAVAGNANI, M. A. S. S; SUARÉZ, J. A. C. **Redes de Trocadores de Calor**. Maringá, 2012.

RODRIGUES, D. A. C. **Modelagem do processo de autoprecipitação de gibsite em decantadores do processo Bayer**. Natal, 2018.

SILVA, V. L. C. M. **Predição da incrustação em um trocador de calor baseada em redes neurais artificiais**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

SOUZA, S. M. **Análise térmica de um trocador de calor do tipo casco e tubos para resfriamento do resíduo de uma unidade de destilação atmosférica**. Escola Politécnica/UFRJ. Agosto, 2013.

TEMA-Tubular Exchanger Manufacturers Association. **Standards of the Tubular Exchangers Manufactures Association**. 7th ed. New York, 1988.

TROVATI, J. **Tratamento de água para geração de vapor: caldeiras**. Curso online. 2017. Disponível em: <http://www.snatural.com.br/PDF_arquivos/Torre-Caldeira-Tratamento-Agua-Caldeira.pdf>. Acessado em outubro de 2019.

TONIN, P. C; NEGRÃO, C. O. R. **Monitoramento da performance térmica de trocadores e redes de trocadores de calor**. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR, 2003.

WELTY J. R., WICKS C. E., RORRER G. L., WILSON R.E. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer**, 5^a ed. Nova Iorque, NY. EUA. 2008.

WHITTINGTON, B. I. e CARDILE, C. M. **The Chemistry of Tricalcium Aluminate Hexahydrate Relating to the Bayer Industry**, *Int. J. Miner. Process*, 1996.