

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA VISANDO A OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

K. L. M. dos PASSOS¹, E. M. MAGALHÃES¹, E. N. MACEDO¹, SOUZA¹. J. A. S, B. M. VIEGAS¹.

¹ Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: keize.passos@hotmail.com

RESUMO: A utilização do resíduo do processo Bayer, Lama Vermelha, é devido a sua composição química e mineralógica que mostra ser um material rico em óxidos de Ferro, Titânio e Alumínio. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático que seja capaz de se adequar aos dados experimentais (conversão/extração ferro, titânio e alumínio) do processo de lixiviação com os quais será possível a obtenção dos principais parâmetros cinéticos tais como, energia de ativação e as velocidades das reações químicas, bem como a etapa que controla o referido processo. Para tal o modelo matemático desenvolvido teve como base o modelo do núcleo em diminuição.

1. INTRODUÇÃO

A unidade industrial da Alumina do Norte do Brasil S/A (Hidro-Alunorte), localizada no estado do Pará, criada para produzir e comercializar alumina, óxido de alumínio, Al_2O_3 , juntamente com a Mineradora Rio do Norte S/A (MRN), Alumínio Brasileiro S/A (ALBRAS) e Usina Hidrelétrica de Tucuruí completam o ciclo de produção do alumínio no estado e embora a produção de alumínio tenha uma grande importância socioeconômica para o estado, ela gera uma grande quantidade de resíduo sólido denominado de Lama Vermelha (LV), provocando dessa forma impactos ambientais. Segundo MAGALHÃES (2012), alguns estudos indicam que a lama vermelha pode ser utilizada como fonte de matéria-prima para a concentração e recuperação de metais valiosos, tais como o titânio, com isso, tornando-a, uma matéria-prima para a produção do mesmo. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a realização da modelagem matemática do processo de lixiviação da LV a qual possibilitará o desenvolvimento de um modelo matemático que permitirá determinar: a etapa controladora do processo de lixiviação e a obtenção de parâmetros cinéticos essenciais para o processo.

2. Modelagem Matemática do Processo de Lixiviação da Lama Vermelha

Para a realização da modelagem matemática foram feitas as seguintes suposições:

1. A modelagem matemática é realizada com base nas seguintes etapas: Fluxo do reagente A no filme líquido; Fluxo do reagente A na região $r_c < r < R$; Reação do reagente A na superfície do r_c , onde r_c é o raio do núcleo da partícula não reagido e R é o raio da partícula; 2. É

considerado que o óxido de ferro, óxido de titânio e o óxido de alumínio estão sendo extraídos da lama vermelha, 3. As principais variáveis que afetam o processo de extração são a temperatura e a concentração de ácido sulfúrico; 4. O processo de extração é governado pela etapa 3, ou seja, pela reação do fluido A (H_2SO_4) com as partículas de lama vermelha na superfície de reação;

2.1 Taxa do reagente A no filme líquido

A taxa nesta região pode ser dada pela Equação 1:

$$q_{A_{\infty-p}} = 4\pi R^2 K_m (C_{A_{\infty}} - C_{AS}) \quad (1)$$

Onde K_m é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, $C_{A_{\infty}}$ é a concentração de A distante do filme líquido e C_{AS} é a concentração de A na superfície da partícula.

2.2 Taxa do Reagente A na Região $r_i < \bar{r} < R$

O fluxo nesta região é dado pela lei de Fick da difusão definido na Equação 2:

$$N_{A_p} = D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

Com isso multiplicando a equação acima pela área da partícula consequentemente obtendo a taxa, mantendo q_{ap} constante e integrando r e C_A , temos que a taxa nesta região pode ser definida pela Equação 4:

$$q_A \Big|_{r_p} = \frac{C_{A_s} - C_{A_c}}{R_{Dif}} \quad (3)$$

Onde $q_A \Big|_{r_p}$ é a taxa de reação na superfície \bar{r}_i e R_{Dif} é a resistência ao processo de difusão, sendo esta representada pela Equação 4:

$$R_{Dif} = \frac{(1 - \frac{\bar{r}_i}{r_p})}{4\pi \bar{r}_i D_{ef}} \quad (4)$$

2.3 Reação do Reagente A na Superfície do r_i (r_B , r_C ou r_D):

Encontramos a taxa na superfície r_i através das reações que ocorrem nesta superfície. Que são as reações do ácido sulfúrico com o Ferro (Fe_2O_3), Titânio (TiO_2) e Alumínio (Al_2O_3). Sendo que a taxa total de consumo de reação pode ser obtida através da somatória da taxa de consumo do reagente A nas superfícies r_B , r_C , r_D representado pela Equação (5):

$$-\frac{1}{S_i} \frac{dN_{A_{TOTAL}}}{dt} = R''_{A_{TOTAL}} = K_1 \frac{S_B}{S_i} C_A |r_B + K_2 \frac{S_C}{S_i} C_A |r_C + K_3 \frac{S_D}{S_i} C_A |r_D \quad (5)$$

Considerando que:

$$C_A |r_B \approx C_A |r_C \approx C_A |r_D \approx C_A |\bar{r}$$

Consequentemente a equação da taxa para o consumo de A na superfície r_c , assume a forma expressada pela Equação (6):

$$q_{A_{TOTAL}} = R''_{A_{TOTAL}} S_i = 4\pi (K_1 r_B^2 + K_2 r_C^2 + K_3 r_D^2) C_{A\bar{r}} \quad (6)$$

Multiplicando a Equação (6) por $\frac{\bar{r}^2}{r^2}$ temos que:

$$q_{A_{TOTAL}} = 4\pi \bar{r}^2 (K_1 \xi_B + K_2 \xi_C + K_3 \xi_D) C_{A\bar{r}} \quad (7)$$

Onde $\xi_B = \left(\frac{r_B}{\bar{r}}\right)^2$; $\xi_C = \left(\frac{r_C}{\bar{r}}\right)^2$; $\xi_D = \left(\frac{r_D}{\bar{r}}\right)^2$

Fazendo uma analogia elétrica a resistência total pode ser representada pela equação (8):

$$\mathbb{R}_T^* = \frac{1}{k_m} + \frac{\left(1 - \left(\frac{\bar{r}}{r_p}\right)\right) r_p}{\left(\frac{\bar{r}}{r_p}\right) Def} + \frac{1}{\left(\frac{\bar{r}}{r_p}\right)^2 (\xi k_1 + \xi k_2 + \xi k_3)} \quad (8)$$

Sendo: \mathbb{R}_T a resistência total baseada na somatória da resistência no filme líquido (1º termo), na resistência do processo de difusão (2º termo) e a resistência à reação química (3º termo) e $\bar{r} = \frac{(r_B + r_C + r_D)}{3}$.

Fazendo uma analogia elétrica, temos a equação (9):

$$q_A = U_A C_{A\infty} \quad (9)$$

Substituindo a equação (9) na equação (7), e admitindo que $U = \frac{4\pi r_p}{R_T^*}$ (m/s), chega-se a Equação (10):

$$C_{A\bar{r}} \approx \frac{C_{A\infty}}{\left(\frac{\bar{r}}{r_p}\right)^2 \mathbb{R}_T^* (K_1 \xi_B + K_2 \xi_C + \xi_D K_3)} \quad (10)$$

Segundo Balarini 2009, o estágio químico é usualmente mais sensível à temperatura do que o estágio físico; portanto, experiências a diferentes temperaturas podem facilmente distinguir entre cinza ou difusão em camada, por um lado, e reação química, por outro, como estágio controlador. Nesse caso o \mathbb{R}_T^* será resumido ao seu último termo, como é observado na Equação (11).

$$\mathbb{R}_T^* = \frac{1}{\left(\frac{\bar{r}}{r_p}\right)^2 (K_1 \xi_B + K_2 \xi_C + \xi_D K_3)} \quad (11)$$

Considerando que:

$$\mathbb{R}_T^* = \frac{1}{\left(\frac{\bar{r}}{r_p}\right)^2 W} \quad \therefore \quad (12)$$

Com isso a Equação (11) poderá ser reescrita pela equação (13):

$$C_{A\bar{r}} = C_{A\infty} \approx C_{A\infty(0)} (1 - \alpha_0 x_B - \alpha_1 x_C - \alpha_2 x_D) \quad (13)$$

As taxas de consumo dos reagentes B, C e D representado Fe_2O_3 , TiO_2 e Al_2O_3 respectivamente podem ser expressadas pelo seguinte sistemas de equações:

$$\frac{dx_B}{dt} = \tilde{C}_1 (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} (1 - \alpha_0 x_B - \alpha_1 x_C - \alpha_2 x_D) \quad (14)$$

$$\frac{dx_C}{dt} = \tilde{C}_2 (1 - x_C)^{\frac{2}{3}} (1 - \alpha_0 x_B - \alpha_1 x_C - \alpha_2 x_D) \quad (15)$$

$$\frac{dx_D}{dt} = \tilde{C}_3 (1 - x_D)^{\frac{2}{3}} (1 - \alpha_0 x_B - \alpha_1 x_C - \alpha_2 x_D) \quad (16)$$

$$t = 0 \Rightarrow x_B = x_C = x_D = 0$$

Sendo que:

$$\tilde{C}_1 = \frac{3bCA^\infty(0)K_1}{\rho_B r_p} \quad (17)$$

$$\tilde{C}_2 = \frac{3dCA^\infty(0)K_2}{\rho_c r_p} \quad (18)$$

$$\tilde{C}_3 = \frac{3bCA^\infty(0)K_3}{\rho_D r_p} \quad (19)$$

Para solucionar o modelo matemático representado pelas equações (14), (15) e (16) foi construído um código em linguagem FORTRAN 2003, onde se usou a rotina IVPAG do IMSL (referencia) que é apropriada para solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias com natureza “stiff” (rígidas). Este código foi executado em uma plataforma PENTIUM Intel (R) Core (TM)2 Quad de 2,66GHz. Também para a solução do sistema foram estimados os valores de K_1 , K_2 e K_3 para, posteriormente, obter C_1 , C_2 e C_3 e conseqüentemente os valores de $X_B(t)$, $X_C(t)$ e $X_D(t)$. Após esse processo os valores teóricos estimados de K_1 , K_2 e K_3 foram ajustados com os dados experimentais para posterior obtenção dos parâmetros de Arrhenius. Utilizaram-se dados experimentais obtidos do processo de lixiviação da lama vermelha calcinada a 900°C visando a extração e/ou concentração de titânio presentes no resíduo para alimentar o modelo matemático desenvolvido. O processo de lixiviação foi realizado nas temperaturas 60, 80 e 90°C utilizando como agente lixiviante o ácido sulfúrico em concentrações de 20 e 30%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1 Efeitos da Temperatura e da Concentração nas Constantes de Velocidades

Conforme se observa a tabela (1) podem-se verificar os seguintes comportamentos de K_1 em função da temperatura. Observou-se que K_1 aumenta com a temperatura e diminui com a concentração .

Tabela 1- comportamento de K_1 com a temperatura de lixiviação e concentração de ácido sulfúrico a 20% e 30% (LV 900).

T (K)	K_1 (20%) (m/s)	K_1 (m/s) (30%)
333,16	1,76E-09	1,23E-09
353,16	9,48E-09	6,32E-09
363,16	2,07E-08	9,48E-09

Observando a tabela (2) podem-se verificar os seguintes comportamentos de K_2 em função da temperatura. Observou-se que aumentando-se a temperatura ocorre o aumento de K_2 . Já o aumento na concentração ocorre a diminuição de K_2 .

Tabela 2: comportamento de K_2 e com a temperatura de lixiviação e concentração de ácido sulfúrico a 20 e 30% (LV900).

T (K)	K_2 (m/s) (20%)	K_2 (m/s) (30%)
333,16	4,32E-10	2,28E-10
353,16	7,20E-10	4,92E-10
363,16	8,88E-10	6,84E-10

Nas Figuras (1) e (2) referente ao ferro e titânio respectivamente são apresentadas as curvas de $(\ln k_1 \text{ e } k_2)$ versus $1/T$ baseados na Equação de Arrhenius para a lama vermelha nas duas concentrações de ácido estudadas. Também, nestas figuras, são apresentados os ajustes para todos os casos estudados, onde os coeficientes de determinação (de ajuste) ficaram acima de 0,98.

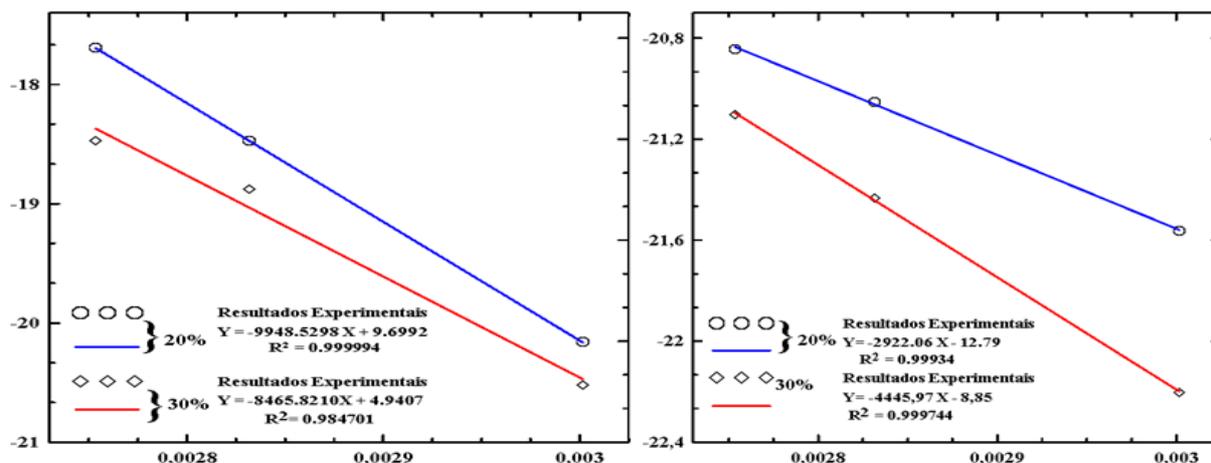


Figura 1 e 2 - Obtenção de Parâmetros da Equação de Arrhenius

Na Tabela (1) e observa-se os valores dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius para o ferro obtidos a partir das Figuras (1) e (2). Os valores das energias de ativação comprovam que para a reação com óxido de ferro a cinética de lixiviação é controlada pela reação química.

Na Tabela (2) nota-se que para a reação com o óxido de titânio, os valores de energia de ativação estão abaixo 25 para a concentração de 20% de ácido sulfúrico sugerindo que o transporte de massa é a etapa controladora do processo.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius para o Ferro

% de H ₂ SO ₄	E (KJ/mol)	K ₀ (m/s)
20	82,7122	16305,2
30	70,3848	139,06

Tabela 2: Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius para o Titânio

% de H ₂ SO ₄	E (KJ/mol)	K ₀ (m/s)
20	24,2937	2,79273E-06
30	36,96378	0,0001429

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo matemático baseado na resistência total a transferência de massa no processo de lixiviação. O modelo foi desenvolvido em linguagem FORTRAN 2003 que resolveu com êxito o sistema de equações diferenciais ordinárias (14), (15) e (16) para um tempo de 30 minutos fornecendo os parâmetros cinéticos que é um dos principais focos deste trabalho. Também foi possível estimar as constantes de velocidades das reações entre compostos de Ferro e Titânio com a solução. Observou-se que com aumento na concentração de ácido sulfúrico para as temperaturas de 60, 80 e 90°C há a diminuição de k_1 e k_2 sugerindo que o mecanismo da reação sofreu interferência do efeito do íon comum devido a dissociação iônica do ácido sulfúrico deslocando a reação sentido de formação do reagente e conseqüentemente diminuindo a taxa de conversão. Nota-se também que a energia de ativação para a reação com ferro é acima de 40 KJ/MOL, que, segundo a literatura, valores acima deste demonstram que a reação química é a etapa controladora do processo. Para reações com o óxido de titânio observou-se que os valores para energia de ativação estão abaixo de 25 KJ/MOL para a concentração a 20% de ácido sulfúrico, propondo, de acordo com PROSSER (1996) o transporte de massa é a etapa controladora do processo.

5. NOMENCLATURA

a, b e d coeficientes estequiométricos

r_B, r_C, r_D raio das partículas B (Fe_2O_3), C (TiO_2) e D (Al_2O_3)

R_c raio do núcleo não reagido

R_A'' Taxa de consumo de A

S_i a somatória das áreas S_A, S_B e S_C

$X_B, X_C,$ e X_D conversão fracionaria dos reagentes B, C e D

6. REFERÊNCIAS

BALARINI, J.C. “Estudo Cinético do Ustulado de Zinco da Votorantim Metais: Mecanismo não Catalítico Associado à Caracterização e à Determinação de Tempos de Residência”. Tese de Doutorado, UFMG, 2009.

MAGALHÃS, E. M. **Estudos da extração se compostos de ferro da Lama Vermelha visando a concentração e/ou extração de compostos de titânio.** Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

PROSSER, A, P., – **Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data.** Hydrometallurgy. Vol. 41, p.119 – 153. 1996.