



JOÃO PEDRO DIAS DINIS

Licenciado em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

# EXTRAÇÃO DE COBALTO E MANGANÊS NA SECÇÃO DE PURIFICAÇÃO DE UMA FÁBRICA DE PTA.

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

Março, 2023





# EXTRAÇÃO DE COBALTO E MANGANÊS NA SECÇÃO DE PURIFICAÇÃO DE UMA FÁBRICA DE PTA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

**JOÃO PEDRO DIAS DINIS**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Eng<sup>o</sup> Roberto Mulargiu  
Utilities Operations and Service Manager  
Indorama Ventures Portugal

**Coorientador:** Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar,  
NOVA School of Science & Technology | NOVA SST

## Júri:

**Presidente:** Doutor Pedro Miguel Calado Simões,  
Professor Associado com Agregação, FCT-NOVA

**Vogais:** Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira,  
Professor Associado com Agregação, FCT-NOVA

Eng<sup>o</sup> Roberto Mulargiu,  
Utilities Operations and Service Manager, Indorma Ventures Portugal



## **EXTRAÇÃO DE COBALTO E MANGANÊS NA SECÇÃO DE PURIFICAÇÃO DE UMA FÁBRICA DE PTA**

Copyright © João Pedro Dias Dinis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.







## AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são um meio de homenagear não só aqueles que contribuíram de forma direta na minha formação académica e no meu desenvolvimento como futuro engenheiro, mas também aqueles que me apoiaram de outras formas e que me permitiram manter motivado durante este meu percurso.

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, ao corpo técnico da Indorama Ventures, em especial ao meu orientador de estágio Eng<sup>o</sup> Roberto Mulargiu, ao Eng<sup>o</sup> Paulo Alves e à Eng<sup>a</sup> Carina Rosa pelo excelente acolhimento nas instalações da empresa e também por me terem sempre disponibilizado o devido suporte técnico que permitiu desenvolver o meu trabalho de forma adequada. O meu agradecimento também aos técnicos de laboratório, Nuno Mestre e Ana Dias, pelo seu precioso auxílio neste projeto.

Ao Prof. Doutor Mário Eusébio, presto os meus devidos agradecimentos por todo o apoio científico, sugestões e acompanhamento do trabalho que desenvolvi ao longo desta dissertação de mestrado. O meu obrigado também ao professor e ao restante corpo docente do departamento de química, por todo o conhecimento transmitido e pela exigência incutida em outras etapas do meu percurso académico, que me permitiram crescer como aluno e como futuro profissional.

Aos meus amigos, em especial aos da faculdade, obrigado por me terem acompanhado nesta jornada, por todos os bons momentos passados e por se terem mostrado sempre disponíveis para ajudar nos vários contextos vivenciados. Continuaremos juntos agora numa etapa profissional.

Por fim, o meu agradecimento à minha família, em especial aos meus pais e aos meus avós, por me sempre terem apoiado em todas as circunstâncias, o que me permitiu trilhar o meu percurso com conforto e de forma equilibrada.



“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.” (Isaac Newton)



## RESUMO

O processo de produção de PTA (ácido tereftálico purificado) usa como catalisador compostos de cobalto e manganês, na oxidação do p-xileno. Este trabalho teve como objetivo principal a recuperação destes metais, através da instalação de um sistema de remoção a instalar na secção de tratamento de Licor mãe, da unidade de purificação da fábrica.

Foram avaliados 3 processos alternativos para a recuperação do Co e Mn, tendo-se optado pelo processo Paques, que consiste numa primeira etapa de precipitação destes metais, pelo aumento do pH do Licor mãe da unidade através da adição de uma solução de soda cáustica, e uma segunda etapa de recuperação do bolo de metais por filtração, usando um filtro de prensa.

Na sequência do mesmo estudo, verificou-se que havia uma acumulação considerável de ácidos orgânicos (ácido p-toluico e PTA) nas paredes dos tubos do permutador de caixa e tubos da mesma unidade, com significativas perdas processuais e elevados custos de manutenção para a fábrica. Em consequência, foi estudada a viabilidade da substituição desse permutador de calor por um novo sistema de cristalização dos ácidos orgânicos.

Definiram-se para isso 2 cenários de estudo. O Cenário I consistiu em adicionar a unidade de extração do Co e Mn ao sistema de tratamento de licor mãe atualmente existente e o Cenário II foi composto pela mesma unidade de remoção dos metais juntamente com a secção de cristalização dos ácidos orgânicos, em substituição do permutador existente.

Através de simulações realizadas no software *Aspen Plus V11*, para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C e de ensaios laboratoriais complementares concluiu-se que a temperatura da operação que melhor otimizava o sistema foi 40 °C. Seguidamente efetuou-se um ensaio laboratorial à amostra de licor mãe, a fim de definir a zona de pH [9, 10 e 11] que permitia obter uma melhor relação entre a quantidade de precipitado de Co e Mn e o gasto de soda cáustica (NaOH), utilizado para promover a precipitação dos metais. O valor de pH que melhor otimizava as variáveis em estudo foi *pH* 10. Procedeu-se igualmente a um estudo de acidificação do caudal clarificado a fim de evitar que o pH seja crítico para as reações biológicas, que se sucedem na secção de tratamento anaeróbio. A estabilização do pH da amostra de filtrado obtida na etapa anterior para 6,7, foi realizada através da adição de uma solução de HCL 33% (w/w). Os resultados apontam para um gasto de 22,2 ton/ano de HCL 33%, com um custo associado de 2,9 mil €/ano.

Elaborou-se um estudo de viabilidade económica que teve como principal finalidade definir qual dos cenários em estudo apresentava um melhor retorno (*payback*). Essa análise teve como base as estimativas de custo dos equipamentos, custos operacionais e preço de venda do bolo de Co/Mn para cada um dos cenários em estudo.

Na sequência dessa análise, concluiu-se que o Cenário II é se apresenta como um melhor investimento para a empresa, tendo sido calculado um *payback* médio entre 6 a 8 anos e uma redução de lamas tóxicas (diminuição em 90% da concentração dos metais pesados).



## ABSTRACT

The PTA (purified terephthalic acid) production process uses cobalt and manganese compounds as a catalyst in the oxidation of p-xylene. The main objective of this work was the recovery of these metals, through the installation of a removal system to be installed in the mother liquor treatment section of the factory's purification unit.

Three alternative processes were evaluated for the recovery of Co and Mn. The chosen method was the Paques process, which consists of a first stage of precipitation of these metals, by increasing the pH of the mother liquor of the unit, through the addition of a caustic soda solution, and a second stage of recovery of the metal cake by filtration, using a plate and frame filter press.

However, it was found that there was a considerable accumulation of organic acids (p-toluic acid and PTA) on the walls of the exchanger tubes of the same unit, representing significant process losses and high maintenance costs for the plant. As a result, the viability of replacing this heat exchanger with a new crystallization system for organic acids was studied.

Two study scenarios were defined. Scenario I consisted of adding the Co and Mn extraction unit to the currently existing mother liquor treatment system and Scenario II consisted of the same metal removal unit together with a new crystallization section of organic acids, replacing the existing exchanger. Through simulations carried out in the Aspen Plus V11 software, for temperatures 40 °C, 50 °C and 60 °C and complementary laboratory tests, it was concluded that the operating temperature that is the best to optimize the system. was 40 °C. Then, a laboratory test was carried out on the mother liquor sample, in order to define the pH zone [9, 10 or 11] that allowed obtaining a better relationship between the amount of precipitated Co and Mn and the use of caustic soda (NaOH), utilized to promote the metals precipitation. The pH value that best optimized the variables under study was pH 10. An acidification study was also carried out on the clarified flow in order to prevent the pH from being critical for the biological reactions, which take place in the anaerobic treatment section. The pH stabilization of the filtrate sample obtained in the previous step to 6.7 was carried out by adding a 33% HCL solution (w/w). The results point to an expenditure of 22.2 ton/year of HCL 33%, with an associated cost of 2.9 thousand€/year.

An economic feasibility study was carried out whose main purpose was to define which of the scenarios under study presented a better return (payback). This analysis was based on estimates of the cost of equipment, operating costs and the selling price of the Co/Mn cake for each of the scenarios under study.

Following this analysis, it was concluded that Scenario II is a better investment for the company, having calculated an average payback of between 6 and 8 years and a reduction of toxic sludge (90% of heavy metals concentration reduction).



# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos e Motivação.....	1
1.2	Organização Da Dissertação .....	2
1.3	Caso de estudo .....	3
1.3.1	Resumo geral do processo de produção de PTA da Indorama Ventures, em Sines .....	3
1.3.2	Zona de Estudo.....	14
1.3.3	Caracterização da corrente em estudo .....	17
<b>2</b>	<b>ESTADO DE ARTE .....</b>	<b>19</b>
2.1	Métodos de Extração de Co e Mn Existentes.....	19
2.1.1	O Processo MPT.....	20
2.1.2	Processo Mechama .....	21
2.1.3	Processo Paques.....	25
2.1.4	Escolha do Método de Extração.....	27
2.2	Estudo do Mercado do Cobalto e Manganês (2014-2022) .....	28
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1	Casos de Estudo.....	33
3.1.1	Cenário I .....	33
3.1.2	Cenário II .....	36
3.2	Simulação da Unidade Alternativa ao E1-1607 .....	39
3.2.1	Dados e Condições Operatórias .....	39
3.3	Determinação das Curvas de solubilidade dos ácidos p-toluico, benzoico e PTA .....	41
3.4	Dimensionamento dos Equipamentos da Unidade Alternativa E1-1607.....	43
3.4.1	Dimensionamento do Flash.....	43
3.4.2	Dimensionamento do Condensador .....	46
3.4.3	Dimensionamento do Ejetor de Vapor.....	57

3.5	Estudo de Precipitação do Co e Mn numa amostra de Licor mãe através da adição de uma solução de Soda cáustica.....	60
3.6	Estudo da determinação da resistência do bolo e da resistência do filtro .....	62
3.7	Estudo de Acidificação do caudal clarificado .....	63
3.8	Dimensionamento dos Equipamentos da unidade de extração do Co e Mn.....	65
3.8.1	Dimensionamento de Tanques e Agitadores .....	65
3.8.2	Dimensionamento do Clarificador .....	70
3.8.3	Dimensionamento dos Filtros de Prensas.....	73
3.9	Instrumentação e Controlo .....	78
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....</b>	<b>85</b>
4.1	Resultados da simulação em Aspen da unidade alternativa ao E1-1615.....	85
4.2	Análise dos Resultados Laboratoriais.....	88
4.2.1	Determinação das Curvas de Solubilidade Dos Ácidos p-toluico, benzoico e PTA.....	88
4.2.2	Estudo de Precipitação do Co e Mn numa Amostra de Licor mãe através da adição de uma solução de soda caustica.....	94
4.2.3	Estudo da Resistência do bolo e da Resistência do filtro .....	98
4.2.4	Estudo de acidificação da filtração.....	100
4.3	Proposta de Dimensionamento dos Equipamentos da Unidade Alternativa ao E1-1607 ..	102
4.3.1	Flash Drum (F1-1630) .....	105
4.3.2	Condensador Vertical (E1-1631) .....	105
4.3.3	Ejetor de Vapor (H1-1632) .....	107
4.4	Proposta de Dimensionamento da Unidade de Extração de Co e Mn.....	108
4.4.1	Tanques e Agitadores .....	110
4.4.2	Clarificador Lamelar (C1-1635).....	111
4.4.3	Dimensionamento dos Filtros de Prensa.....	112
4.5	Proposta de Instrumentação e Controlo.....	114
4.5.1	Bombas e Tubagens.....	116
4.6	Análise de Viabilidade Económica.....	117
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>128</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 -Aplicações de Mercado do PTA (2017) [5] .....	3
Figura 1.2 - Diagrama de Blocos da secção de Oxidação .....	5
Figura 1.3 - Esquema Adaptado .....	6
Figura 1.4 - Diagrama de Bloco da Secção de Purificação.....	10
Figura 1.5 - Esquema da unidade de tratamento de Licor mãe .....	16
Figura 2.1 - Digrama do Processo MPT [7] .....	20
Figura 2.2 - Diagrama do processo Mechama.....	22
Figura 2.3 - Diagrama do Processo Paques BioSystems .....	25
Figura 2.4 - Distribuição das aplicações do Cobalto (2021) [16] .....	29
Figura 2.5 - Variação do Preço do cobalto por ano civil [2014; 2022] .....	30
Figura 2.6 - Distribuição das aplicações do mercado do Manganês 2021 .....	31
Figura 2.7 - Variação do Preço de mercado do Manganês por ano civil [2014;2022] .....	32
Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema de extração do Cobalto e Manganês.....	35
Figura 3.2 - Representação esquemática do Sistema alternativo ao permutador E1-1607 .....	38
Figura 3.3 - Bancada Laboratorial da Experiência .....	43
Figura 3.4 - Etapas do dimensionamento do Flash Drum [27,28].....	44
Figura 3.5 - Fluxograma de dimensionamento do condensador [28].....	49
Figura 3.6 - Disposição triangular dos tubos no interior do condensador .....	51
Figura 3.11 - Representação esquemática de um ejetor de vapor [30].....	58
Figura 3.8 - Estimativa das necessidades de vapor para os Ejetores [32].....	59
Figura 3.9 - Estabilização da amostra de An-1602/3.....	61
Figura 3.10 - Titulação da amostra da amostra An-1602/3 com uma solução de soda caustica.....	61
Figura 3.11 - Montagem do sistema para acidificação da amostra .....	65
Figura 3.12 - Diagrama de blocos do dimensionamento dos filtros de prensa .....	74
Figura 4.1 - Diagrama da unidade alternativa ao E1-1607 implementada em Aspen Plus.....	88
Figura 4.2 - Temperatura versus concentração do ácido p-toluico na amostra licor mãe (azul) e em água (laranja) .....	89
Figura 4.3 - Temperatura versus concentração do ácido Benzoico na amostra licor mãe .....	90
Figura 4.4 - Temperatura versus concentração do PTA na amostra licor mãe .....	90
Figura 4.5 - Curva de titulação da amostra de licor mãe .....	97
Figura 4.6 - Regressão linear de $(t_f/V_f)$ em função de $V_f$ para $n=12$ .....	99
Figura 4.7 - PID proposto para a unidade alternativa ao E1-1607 .....	103
Figura 4.8 - PID proposto para a unidade de extração de Co e M .....	109

Figura 4.9 - Percentagem do valor de mercado do bolo de Co/Mn versus payback (Cenário I) .....	125
Figura 4.10 - Percentagem do valor de mercado do bolo de Co/Mn versus payback (Cenário II) .....	125

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características da corrente nº64 da unidade de tratamento do Licor mãe.....	17
Tabela 3.1 - Modelos unitários do Aspen Plus V11 utilizados [25].....	40
Tabela 3.2 - Condições operatória para a simulação a 40 °C, 50 °C e 60 °C.....	41
Tabela 3.3 - Modelos de Cabeça e corpo de permutadores (adaptado de " TEMA nomenclature. © 1988 by Tubulare Exchanger Manufacturers Association").....	48
Tabela 3.4 - Constantes a utilizar na equação 3.15 [28].....	52
Tabela 3.5 - Intervalos usuais de pressão de sucção aplicados na indústria para diferentes nº de estágios. [32].....	58
Tabela 3.6 - Tempos de residência atribuídos por cada um dos tanques projetados.....	66
Tabela 3.7 - Razões (L/D) atribuídas a cada um dos tanques projetados.....	67
Tabela 3.8 - Valor de agitação adotado em cada um dos tanques.....	68
Tabela 3.9 - Parâmetros do agitador [35].....	69
Tabela 3.10 - Valores atribuídos às medidas dos pratos.....	73
Tabela 3.11 - Descrição dos tipos de natureza do bolo [41].....	75
Tabela 3.12 - Tipos de válvulas [42].....	79
Tabela 3.13 - Instrumentos de análise e controlo do sistema [44].....	80
Tabela 4.1 - Resultados da simulação em Aspen Plus da unidade alternativa para a temperatura de operação 40 °C.....	85
Tabela 4.2 - Resultados da simulação em Aspen Plus da unidade alternativa para a temperatura de operação 50 °C.....	86
Tabela 4.3 - Resultados da simulação em Aspen Plus da unidade alternativa para a temperatura de operação 60 °C.....	86
Tabela 4.4 - Valores da massa de precipitado de ácido p-toluico obtida para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C.....	92
Tabela 4.5 - Valores da massa de precipitado de ácido benzoico obtida para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C.....	92
Tabela 4.6 - Valores da massa de precipitado de PTA obtida para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C.....	92
Tabela 4.7 - Massa de Co obtida para os diferentes valores de pH em estudo.....	94
Tabela 4.8 - Massa de Mn obtida para os diferentes valores de pH em estudo.....	95
Tabela 4.9 - Estimativa de massa de NaOH gasta para promover a precipitação dos metais em cada um dos valores de pH em estudo.....	96

Tabela 4.10 - Estimativa de balanço económico entre o preço de venda do bolo de metais e o custo da soda cáustica .....	97
Tabela 4.11 - Resultados dos ensaios de filtração da amostra de 20 mL de licor mãe An-1601/1.....	99
Tabela 4.12 - Parâmetros característicos da filtração.....	100
Tabela 4.13 - Resultados do estudo de acidificação do clarificado.....	101
Tabela 4.14 - Características específicas do Flash Drum + representação gráfica.....	105
Tabela 4.15 - Características específicas do Condensador vertical + representação gráfica.....	106
Tabela 4.16 - Características específicas do H1-1632 .....	107
Tabela 4.17 - Características específicas dos tanques .....	110
Tabela 4.18 - Características específicas dos agitadores .....	111
Tabela 4.19 - Características específicas do clarificador lamelar + Representação gráfica [22, 53]...	111
Tabela 4.20 - Resultados do dimensionamento dos filtros de Prensa .....	112
Tabela 4.21 - Características específicas do modelo dos filtros de prensa.....	113
Tabela 4.22 - Balanços mássicos Cenário II .....	115
Tabela 4.23 - Características específicas das tubagens.....	116
Tabela 4.24 - Características específicas das bombas.....	116
Tabela 4.25 - Custo base dos equipamentos para cada um dos cenários [56] .....	119
Tabela 4.26 - Custos operacionais para cada um dos cenários em estudo.....	121
Tabela 4.27 - Resultados da avaliação económica previsional para cada um dos cenários .....	123





## SIGLAS

<b>BE</b>	Balanço económico
<b>CAPEX</b>	Custos de equipamentos base
<b>CEE</b>	Comunidade Económica Europeia
<b>CTA</b>	Crude ácido tereftálico
<b>ELENRTL</b>	Electrolyte Non-Random Two Liquids
<b>ETP</b>	Estação de tratamento de resíduos processuais
<b>HP</b>	Alta pressão
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>IER</b>	Resina de permuta iónica
<b>IPA</b>	Isopropanol
<b>ISA</b>	International Society of Automation
<b>LP</b>	Baixa pressão
<b>LPE</b>	Polietileno linear
<b>MPT</b>	Mobile Process Technology
<b>NPSH</b>	Net Positive Suction Head
<b>OPEX</b>	Custos de operação
<b>PBT</b>	Polibutileno tereftalato
<b>PET</b>	Politereftalato de etileno
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>PTA</b>	Ácido Tereftálico purificado
<b>R</b>	Resina
<b>RDC</b>	República Democrática do Congo
<b>SAC</b>	Catião de ácido forte
<b>TA</b>	Ácido Tereftálico
<b>TEMA</b>	Tubular Exchanger Manufactures Association



## SÍMBOLOS E FÓRMULAS

$\alpha$	Resistência do bolo
$A_T$	Área total da superfície do clarificador
$A_S$	Área total horizontal projetada por unidade de volume de lamas
$a$	Comprimento de cada lamela do clarificador
$A_e$	Área da secção transversal
$b$	Largura de cada lamela do clarificador
Br	Bromo
Co	Cobalto
Co(OH)	Hidróxido de cobalto
Cr	Cromo
Cr(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cromo
Cu	Cobre
$C_t$	Clearance
$D_{olt}$	Diâmetro do bundle
D	Diâmetro
di	Diâmetro interno das tubagens
$d_e$	Diâmetro equivalente
$F_t$	Factor de correção
Fe	Ferro
Fe(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de ferro
Flv	Correlação fase líquida/ vapor
g	Aceleração gravítica
H <sub>2</sub>	Hidrogénio
H <sub>2</sub> O	Água
HBr	Ácido bromídrico
HCl	Ácido clorídrico
$h_L$	Altura ocupada pelo líquido no Flash Drum
$h_f$	Altura da zona de alimentação
$h_v$	Altura ocupada pelo vapor no Flash Drum
$j_h$	Fator de transferência de calor

$j_f$	Fator de fricção
KDrum	Constante empírica Flash drum
KL	Constante de condutividade térmica do líquido
KOH	Hidróxido de potássio
Ksp	Constante de equilíbrio de solubilidade
$k_s$	Condutividade térmica do corpo do condensador
$l_c$	Corte dos baffles
$l_e$	Espessura do bolo
$l_s$	Distância entre baffles adjacentes
H	Altura
mb	Massa do bolo
Mn	Manganês
Mn(OH)2	Hidróxido de manganês
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH3	Amoníaco
Ni	Níquel
Ni(OH)2	Hidróxido de níquel
$N$	Velocidade de rotação
$Nu$	Número de Nusselt
$n_l$	Número de lamelas do clarificador
$N_t$	Número de tubos do condensador
P	Potência da bomba
PH	Pressão hidrostática
Po	Pressão da Operação
PT	Pressão Total
PV	Pressão de vapor
Px	P-xileno
$P_H$	Pressão hidrostática
$Q_p$	Taxa de circulação do fluido
Qg	Caudal de gás a mover
QL	Caudal mássico de líquido na corrente
xxx	

$Q_v$	Caudal de mássico de Vapor
Re ou NRe	Número de Reynolds
$R_m$	Resistência do meio filtrante
$R_\alpha$	Razão entre a massa de vapor e a massa de gases não condensáveis
$\Gamma_v$	Taxa de enchimento dos tubos verticais do Flash Drum
$u_{perm}$	Velocidade permissível
$u_s$	Velocidade de circulação nas tubagens
$u_t$	Velocidade do fluido nos tubos do condensador
$\mu_L$	Viscosidade do líquido
$\mu_f$	Viscosidade do filtrado
$U_0$	Coefficiente geral de transferência de calor
$v_c$	Velocidade do fluido agitado
$v_s$	Velocidade de Sedimentação
$V_{gás}$	Volume de gás sugado
Vf	Volume de filtrado
VL	Volume dum líquido
$\rho_L$	Densidade do líquido
T	Temperatura
$\tau$	Tempo de residência
tf	Tempo de filtração
tl	Tempo de lavagem
td	Tempo de manutenção
Ton	Toneladas
W	Trabalho da bomba
w/w	Peso por peso
Zn	Zinco
$\rho_v$	Densidade do vapor
$Pr_c$	Número de Prandtl
X	Distância entre duas lamelas consecutivas
$\Delta P_{AC}$	Queda de pressão nos acessórios
$\Delta P_H$	Queda de pressão em altura
$\Delta P_{caixa}$	Queda de pressão na caixa do condensador
$\Delta P_f$	Queda de pressão nas tubagens

$\Delta P_{tubos}$	Queda de pressão nos tubos do condensador
$\Delta T_{lm}$	Temperatura logarítmica média
$\theta$	Angulo de inclinação das lamelas
$Co(NH_3)_6^{2+}$	Hexaminocobalto
$Mn(NH_3)_6^{2+}$	Hexaminomanganês
4-CBA	4- Carboxibenzaldeído

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Objetivos e Motivação

O PTA ou ácido tereftálico purificado é um composto orgânico com muita procura para o mercado têxtil, uma vez que é utilizado na produção do PET, um polímero termoplástico cujas suas maiores aplicações são no fabrico de fibras para peças de roupa e de embalagens para bebidas. Em 2021, o valor de produção de PTA a nível mundial fixou-se nas 90 milhões de toneladas representando um aumento na ordem das 2,8 milhões de toneladas relativamente ao valor registado em 2020 [1]. Estima-se ainda, e segundo o mesmo estudo, que em 2029 o mesmo valor ronde as 117 milhões de toneladas, o que revela um crescimento da produtividade em cerca de 23% [1]. De entre o grupo de produtores de PTA a nível mundial, destaca-se a *Indorama Ventures* que nos últimos 10 anos tem procurado expandir a capacidade neste setor, adquirindo novas unidades industriais, principalmente no território Europeu. Um dos mais recentes investimentos concretizou-se em 2017, quando adquiriu o complexo industrial de PTA da Artlant em Sines com uma capacidade anual de 700 mil toneladas.

No âmbito deste trabalho, desenvolvi um estágio curricular no complexo industrial da *Indorama*, em Sines. Com este estágio, pretendeu-se, como principal objetivo, realizar um estudo **sobre o impacto económico e processual da instalação de uma unidade de extração de cobalto e manganês na secção de purificação da fábrica.**

O cobalto e o manganês são utilizados como catalisadores na reação de oxidação do p-xileno em CTA, composto intermédio do PTA, ficando, após o seu sucedimento, dissolvidos em quase na totalidade na solução gerada (designada de solução mãe). Sendo os metais pesados uma matéria ao qual está associado um alto valor de mercado, existe um claro interesse em tornar a sua recuperação num cenário viável, permitindo assim minimizar o impacto dos custos do processo, tornando-o mais autossustentável e reduzindo o seu impacte ambiental [3]. Atualmente na Indorama, cerca de 90% da massa de catalisador utilizada é recuperada na secção de oxidação. Quanto à restante quantidade, segue para a secção de purificação, sendo numa etapa final conduzida para a ETP (Estação de tratamento de resíduos processuais), não existindo qualquer reaproveitamento desses metais.

Desta forma, a minha dissertação centra-se em projetar uma unidade de extração de cobalto e manganês que seja o mais economicamente viável para o processo, sem comprometer o bom funcionamento das restantes unidades e a qualidade final do produto. Para isso,

serão considerados e avaliados vários cenários, com o objetivo de reforçar a consistência do estudo e ajudar a definir a opção que melhor se ajusta ao objetivo primordial do trabalho.

## **1.2 Organização Da Dissertação**

A presente tese encontra-se dividida em 5 capítulos.

A sequência dos capítulos é apresentada segundo a ordem cronológica pelo qual foi desenvolvido o estudo associado, sendo o seu conteúdo descrito seguidamente:

### **Capítulo 2 – Estado de Arte**

Este capítulo corresponde ao Estado da arte do trabalho apresentado e engloba as considerações iniciais relativas ao projeto, assim como toda a pesquisa bibliográfica que antecede o seu desenvolvimento. Engloba igualmente o estudo dos métodos de extração de cobalto e manganês existentes no meio industrial, assim como uma pequena análise do seu mercado no período de (2008-2020). Inclui também informação referente às curvas de solubilidade dos compostos orgânicos presentes na corrente mãe, como o ácido p-toluico, ácido Benzoico e PTA, visto que são um fator bastante relevante na definição da temperatura de operação do processo, uma vez que a recuperação destes compostos constitui também uma mais-valia económica para a unidade projetada.

### **Capítulo 3 – Materiais e Métodos**

O capítulo 3, contempla o conjunto dos materiais e métodos aplicados na execução desta dissertação. Trata-se de uma secção de especial importância, uma vez que será a partir desta e da definição da metodologia aplicada que entidades terceiras poderão interpretar e replicar o trabalho realizado. Assim sendo, neste capítulo encontram-se expostos todos os procedimentos associados às atividades laboratoriais executadas e são apresentados os 3 casos de estudo analisados, com os modelos de simulação executados e métodos de dimensionamento associados aos equipamentos de cada uma das unidades projetadas.

### **Capítulo 4 – Apresentação e Discussão de Resultados**

Neste capítulo, é feita uma interpretação e análise aos resultados obtidos. São apresentados e discutidos os valores adquiridos laboratorialmente, são definidas as zonas de operação da unidade

em estudo e são validados os resultados obtidos na simulação e dimensionamentos dos equipamentos para cada um dos casos em análise.

## Capítulo 5 – Conclusões e Proposta de Trabalhos Futuros

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões relativas ao trabalho realizado, é feito um balanço global do estudo tendo em conta os objetivos iniciais considerados e são sugeridos alguns pontos do trabalho a ser desenvolvidos futuramente.

### 1.3 Caso de estudo

#### 1.3.1 Resumo geral do processo de produção de PTA da Indorama Ventures, em Sines

O PTA é um composto orgânico bastante valorizado na indústria química [4], uma vez que está associado a um vasto grupo de aplicações (Figura 1.1) , destacando-se o PET, um termoplástico muito requisitado no mercado, visto que representa 40% deste mercado [5].

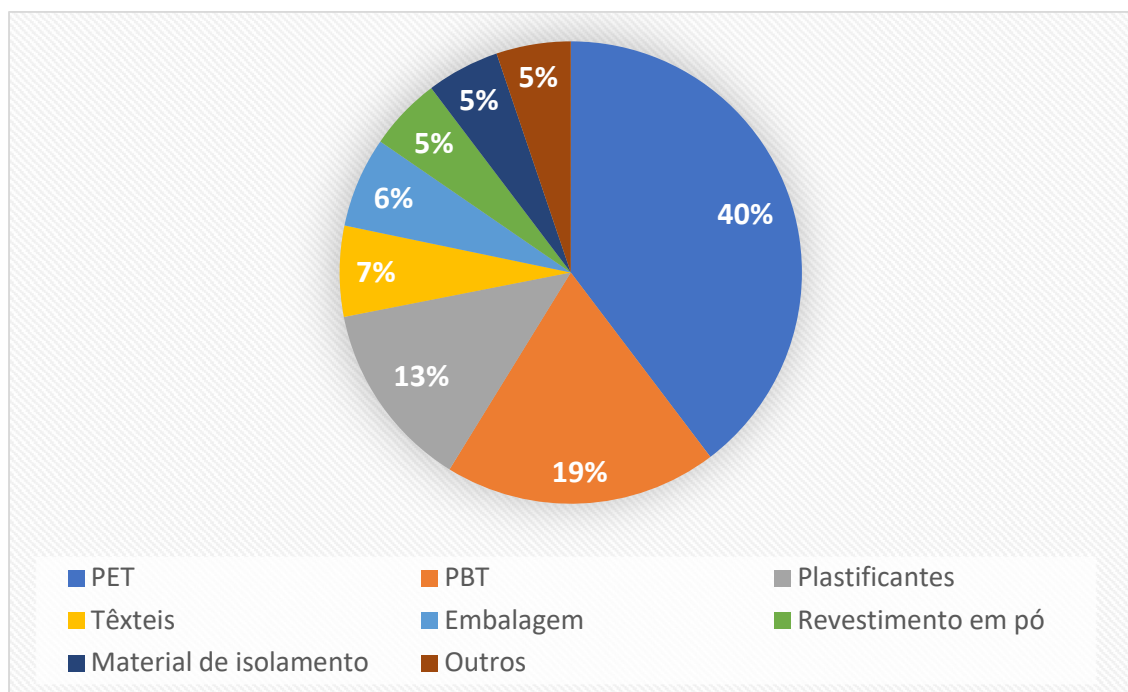


Figura 1.1 -Aplicações de Mercado do PTA (2017) [5]

Fonte: "Global Terephthalic Acid (PTA) Market Study 2016- 2032"

O processo de produção de PTA encontra-se dividido essencialmente em três etapas:

- 1) Etapa de oxidação
- 2) Etapa de purificação
- 3) Auxiliares

## Etapa de oxidação

A etapa de oxidação resume-se fundamentalmente à reação do p-xileno com o O<sub>2</sub>, obtendo-se CTA. No entanto, no meio industrial, o processo é bem mais complexo sendo constituído por 5 fases (figura 1.2):

- 1 - Reação de Oxidação
- 2 - Cristalização do CTA
- 3 - Separação e Secagem
- 4 - Preparação e Recuperação do catalisador
- 5 - Recuperação do Solvente

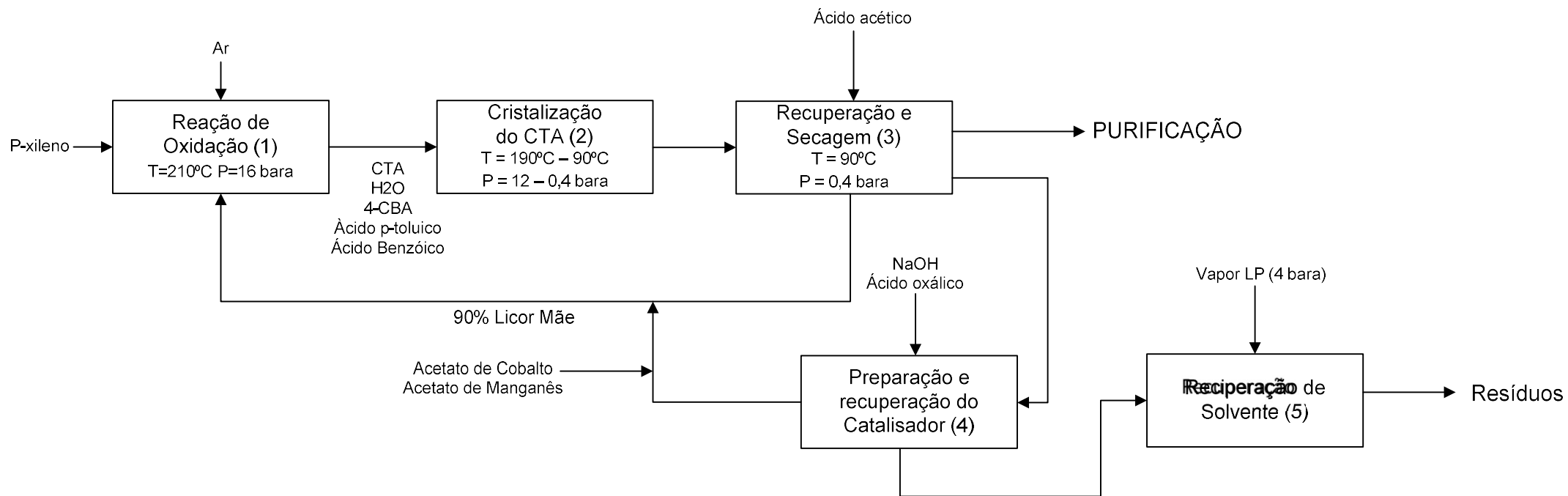


Figura 1.2 - Diagrama de Blocos da secção de Oxidação

## 1. Reação de Oxidação

O processo inicia-se com a adição do paraxileno (Px) à corrente de reciclo, composta pelo solvente licor mãe (ácido acético + solução de catalisador). O caudal gerado é conduzido ao Reator, onde reage com uma massa de ar comprimido formando o ácido tereftálico. A reação mencionada apresenta uma natureza exotérmica e sucede-se sob agitação constante, obtendo-se essencialmente TA sob forma de crude (CTA) e H<sub>2</sub>O (Figura 1.3). Ocorre também formação de impurezas em reações intermédias, como o 4-CBA, ácido p-toluico e ácido benzoico[6].

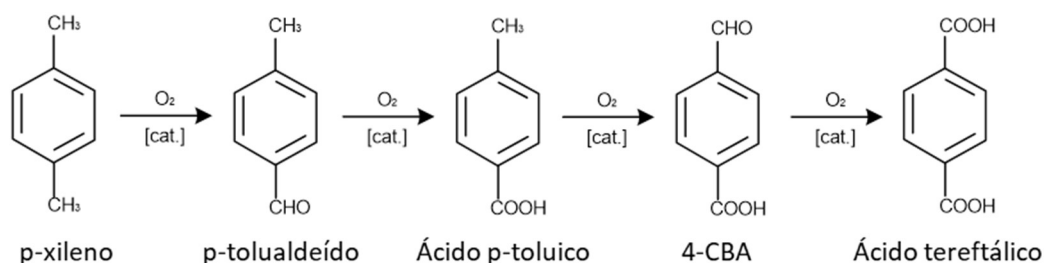


Figura 1.3 - Esquema Adaptado<sup>1</sup>

O caudal de ar comprimido utilizado nesta unidade é obtido da atmosfera. Antes de ser introduzido no reator, é filtrado e posteriormente comprimido, na secção de compressão de ar. Este processo é acionado por uma turbina de condensação de vapor, um motor elétrico e expensor de gases de escape (gastos no tratamento da corrente gasosa do reator de oxidação). O excesso de energia gerada é transferido para a rede processual através do gerador.

Já relativamente à dinâmica de refrigeração do reator, procede-se a partir da corrente de vapor ventilada, que é parcialmente condensada em 4 condensadores suspensos, dimensionados para esse propósito, sendo o condensado gerado reconduzido para a Shellside (corpo) do reator, permitindo assim efetuar o controlo da temperatura de operação do equipamento. Já relativamente aos gases não condensáveis juntamente com uma pequena fração de vapor, são enviados para uma secção de tratamento composta primeiro por uma coluna de absorção de alta pressão e posteriormente por um combustor catalítico de leito fixo, onde são queimados a partir da utilização de uma solução de

<sup>1</sup> Tomas, Rogerio A. F.; Bordado, Joao C. M.; Gomes, Joao F. P. (2013). "p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development". *Chemical Reviews*. **113** (10): 7421–69. [doi:10.1021/cr300298j](https://doi.org/10.1021/cr300298j).

metanol. Essa fração de ar resultante da combustão, é seguidamente conduzida para a unidade de compressão de ar, mais especificamente para a unidade de expansão, onde será libertado para a atmosfera após *scrubbing*.

## **2. Cristalização do CTA**

Nesta secção, o caudal de crude obtido no reator é despressurizado e arrefecido numa unidade composta por 3 cristalizadores distribuídos em série e sob agitação.

No primeiro cristalizador, uma pequena quantidade de ar comprimido é adicionada de forma a completar a reação. O ar/vapor gasto é arrefecido num condensador suspenso, comprimido e reaproveitado no sistema de refrigeração do reator.

No segundo cristalizador, o vapor gasto é enviado diretamente para a coluna de fracionamento, enquanto o vapor gasto do terceiro cristalizador é enviado para um *scrubber* antes de ser libertado para a atmosfera.

## **3. Separação e Secagem**

Na secção de Separação e Secagem, o precipitado é recuperado através de um processo de filtração contínua que decorre em 2 filtros a vácuo, que incorporam uma fase de lavagem com solvente. Uma porção de licor mãe gerado nesta fase é purgado para a secção de recuperação de catalisador, enquanto a restante fração retorna ao reator através do tambor de alimentação do licor mãe (cerca de 90%).

O solvente, ácido acético, residual no bolo filtrado é removido num secador rotativo sob condições inertes. O caudal resultante é posteriormente lavado num *scrubber*, de forma a recuperar o ácido acético e reutilizá-lo no secador.

O produto resultante é transportado para uma estação de armazenamento intermediário na unidade de purificação.

## **4. Preparação e Recuperação de Catalisador**

Parte do catalisador (cerca de 90%) é recuperado da purga de licor mãe na secção de separação e secagem. Tendo em vista esse objetivo, uma pequena solução de hidróxido de sódio (solução de soda cáustica) juntamente com uma solução de ácido oxálico é adicionada ao caudal de purga, fazendo precipitar os oxalatos de cobalto e manganês.

Esses oxalatos são removidos da corrente purgada por centrifugação. A lama formada com os concentrados de oxalatos é adicionada ao caudal de licor mãe e novamente enviada para o reator. Já relativamente à restante corrente de purga, é conduzida para a secção de recuperação de solvente.

A composição da mistura de catalisador na corrente de alimentação do reator é ajustada com a adição de uma solução de acetato de cobalto, acetato de manganês e ácido brómico. O volume de caudal adicionado é irregular, uma vez que está dependente da quantidade de catalisador que é recuperado da purga.

## **5. Recuperação de solvente**

Nesta secção, o ácido acético recuperado nas unidades de reação, cristalização e recuperação de catalisador, é processado de forma a se proceder à sua recuperação juntamente com a água dos subprodutos com maior ponto de ebulição.

A primeira parte da secção, é composta por uma unidade de extração, constituída por uma caldeira de recirculação forçada (onde se pretende concentrar os sólidos e precipitar os compostos com maior ponto de ebulição) e por um evaporador de filme descendente (que tem por intuito purgar a fração de sólidos na corrente).

A corrente purgada, composta pelos subprodutos com um alto ponto de ebulição, é refrigerada em água e a lama resultante é neutralizada com uma solução de soda cáustica, antes de ser direcionada para a unidade de tratamento de efluentes.

Já relativamente ao caudal composto pelos solventes, água e ácido acético, é conduzido para a segunda parte da secção, composta por uma coluna de destilação fracionada, onde ocorre a remoção das impurezas com um baixo ponto de ebulição. Desta forma, produz-se uma fração composta por ácido acético purificado, em condições de ser reutilizado no reator, e uma outra fração composta por água ligeiramente contaminada que é enviada para a Estação de tratamento de efluentes.

## Etapa de Purificação

Na etapa de purificação, o CTA produzido possui impurezas que necessitam de ser removidas, uma vez que podem ser nocivas ao produto final, impossibilitando-o de ser utilizado na produção de poliésteres.

Esta é uma unidade que opera em regime contínuo e é, à semelhança da unidade de oxidação, composta por 5 fases:

6 - Preparação do Licor de Alimentação

7 - Reação de Purificação

8- Cristalização de PTA

9 - Separação e Secagem

10 - Tratamento do licor de mãe



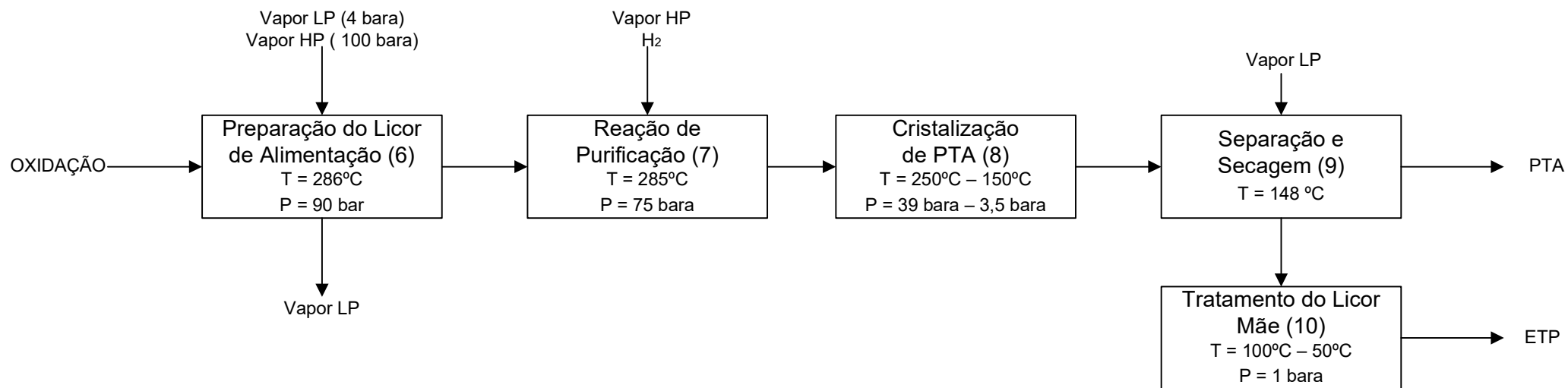


Figura 1.4 - Diagrama de Bloco da Secção de Purificação



## **6. Preparação do Licor de Alimentação**

O pó de CTA que se encontrava na secção de armazenamento intermediário, é alimentado a um tambor de alimentação juntamente com a corrente de reciclo de água, formando assim uma pasta uniforme.

A solução obtida é, em seguida, submetida a uma primeira fase de aquecimento, composta por um permutador de calor, um injetor de vapor e um injetor de vapor condensado. Todo o vapor utilizado nos equipamentos mencionados, é reutilizado de outras secções do processo. Posteriormente, o caudal é sujeito à ação de bombas de alta pressão, uma vez que se pretende alimentar ao reator uma pasta de alta pressão.

A segunda fase de aquecimento, é constituída por um sistema de 4 permutadores dispostos em série, em que os 3 primeiros utilizam, como utilidade, vapor LP e o quarto vapor HP, produzido nas caldeiras da secção adjacente dos auxiliares. A temperatura do caudal ascende então até aos 286°C antes de entrar no reator, ocorrendo dissolução da pasta numa solução homogénea de CTA.

## **7. Reação de Purificação**

O caudal que se encontra sob altas condições de pressão e temperaturas, é alimentado ao reator juntamente com uma corrente gasosa de hidrogénio comprimido. Sucede-se uma reação de hidrogenação catalítica em leito fixo, promovida por catalisador de paládio em carvão ativado, onde a principal impureza, o 4-CBA, é hidrogenado em ácido p-toluico.

## **8. Cristalização de PTA**

A solução resultante da etapa de hidrogenação, é alimentado a uma unidade de cristalização composta por 5 cristalizadores flash dispostos em série a operarem sob agitação contínua. Cada cristalizador opera a uma pressão diferente, gerando vapor LP que é reutilizado no aquecimento dos permutadores de calor. Esta secção tem por objetivo primordial diminuir a fração de água, fazendo precipitar grande parte do conteúdo de ácido tereftálico.

## **9. Separação e Secagem**

O PTA cristalizado é recuperado através de um processo que inclui uma separação sólido/líquido e passos de secagem. Já relativamente ao ácido p-toluico, como é mais solúvel em água que o ácido tereftálico, permanece na solução aquosa durante as etapas de cristalização e recuperação do produto.

A pasta formada na secção anterior, abandona o 5º cristizador e é enviada para uma unidade composta por 3 centrífugas distribuídas paralelamente e a operar sob pressão constante. Nesta unidade, a quase totalidade de cristais de PTA é separada do restante licor mãe, sendo este enviado para a secção de tratamento destinada.

Posteriormente, a fração de cristalizado extraída, é novamente transformada em pasta, após a adição de uma solução de água desmineralizada a pressão atmosférica. O novo caudal formado é conduzido novamente para uma unidade composta por 3 centrífugas dispostas em paralelo, onde mais uma vez é separado do solvente aquoso. Esta etapa corresponde a uma segunda fase de lavagem dos cristais, oferecendo assim uma maior garantia de qualidade do futuro produto. O caudal de água residual obtido é enviado para o vent scrubber, sendo posteriormente reciclado para a secção 6.

Por fim, a solução de cristais húmidos é transportada para um secador rotativo, onde ocorre a evaporação do restante conteúdo aquoso. O pó de PTA obtido, é conduzido para uma primeira estação de armazenamento, composta por 2 silos, onde é sujeito a um período de controlo de qualidade. Assim que a qualidade do produto tenha sido certificada é novamente transportado para outro silo, aguardando acondicionamento.

## **10. Tratamento do licor mãe**

O caudal de licor mãe recuperado nas centrífugas, contém grande parte do ácido p-toluico dissolvido. Antes de se enviar enviado para a secção de tratamento de efluentes, a corrente é conduzida a um permutador, que arrefece a temperatura da solução dos 70 °C para os 50 °C, fazendo precipitar grande parte do p-toluico e restante quantidade de PTA.

A lama formada é filtrada num filtro de velas, sendo o filtrado enviado para a Estação de tratamento de efluentes. Já o relativamente ao bolo filtrado, constituído por p-toluico e PTA, é seco dentro do filtro e, em seguida, dissolvido em ácido acético. A nova solução é reintroduzida no reator, o que

permite aumentar o rendimento do processo e minimizar os custos associados às perdas de matéria-prima.

## Auxiliares

A secção dos auxiliares serve de suporte às outras duas etapas já apresentadas, uma vez que engloba todo o conjunto de operações não processuais necessárias para que se possa obter um produto qualificado, sem comprometer a segurança da instalação industrial. É composta por 3 unidades:

11- Auxiliares Adjacentes

12 - Auxiliares Internas

13 - Acondicionamento e carregamento

### **11. Auxiliares Adjacentes**

Esta unidade é responsável pela distribuição às 2 etapas processuais, Oxidação e Purificação, das utilidades fornecidas por entidades externas, como o vapor de alta pressão, água desmineralizada, ar, hidrogénio gasoso comprimido, tratamento de efluentes e azoto gasoso quando necessário.

### **12. Auxiliares Internas**

É representada pelo conjunto de utilidades que são produzidas internamente, ou cujo tratamento é efetuado por equipamentos da fábrica, como por exemplo: Torres de refrigeração e distribuição de água, caldeiras de vapor de água e o próprio sistema que permite reutilizar utilidades processuais.

### **13. Acondicionamento e Carregamento**

Nesta unidade, o PTA armazenado nos silos é carregado para três contentores revestidos internamente por um forro de plástico, que impede a dispersão e perda de produto. Os contentores são posteriormente transportados para o porto de Sines, onde ficam a aguardar exportação.

O PTA também pode ser embalado em grandes volumes (*big-bags*) de 1 Ton numa máquina de enchimento, que recebe o produto diretamente dos silos. Os *big bags* são armazenados num pequeno armazém, antes de serem carregados para contentores de embarque.

### 1.3.2. Zona de Estudo

Como já foi referido anteriormente nesta dissertação, o objetivo primordial deste trabalho passa por projetar uma unidade que permita recuperar a totalidade, ou a quase totalidade da fração de catalisador (no caso cobalto e manganês) presente no licor mãe da secção de purificação. Tendo em vista esse objetivo, identificou-se, logo numa primeira fase, e de forma a ir ao encontro dos interesses da empresa, a secção de “tratamento de licor mãe” (**Figura 2**) como a unidade indicada para acolher o projeto.

A secção é essencialmente composta por 4 equipamentos:

- 1) *Flash Drum*
- 2) Permutador de caixa e tubos
- 3) Filtro de Mangas
- 4) Recetor de Lamas

1 - O **Flash Drum**, também designado por F1-1601 (segundo a nomenclatura da empresa), é um vaso vertical agitado e corresponde ao primeiro equipamento desta unidade. Recebe o licor mãe oriundo das centrífugas da secção de “Separação e Secagem”, a cerca de 148 °C e 3,5 bar, e tem como função arrefecer/despressurizar a corrente até cerca de 100 °C e 1 bar, fazendo precipitar uma pequena fração do PTA e ácido p-toluico (1% w/w) e produzindo um caudal de vapor em cerca de 11 ton/h, que será, numa primeira fase, purificado no Vent Scrubber e posteriormente reutilizado no processo

2 - O equipamento seguinte é um **permutador de caixa e tubos**, denominado por E1-1607. O E1-1607 possui 4 passagens e foi concebido, tal como já foi referido no capítulo anterior, para arrefecer a corrente dos 70 °C para os 50 °C, utilizando água de refrigeração. Este arrefecimento origina a precipitação de uma boa parte do ácido p-toluico (cerca de 40% w/w) e da quase totalidade do PTA dissolvidos na corrente (95% w/w). De reparar que a corrente de licor mãe à entrada do permutador se encontra

cerca 30 °C abaixo do valor verificado à saída do F1-1601, este arrefecimento deve-se ao facto do processo possuir uma linha de adição de água processual no sistema de tubagens que liga os 2 equipamentos. É ainda necessário referir que, em virtude da cristalização dos orgânicos, o E1-1607 apresenta uma elevada taxa de acumulação de sólidos nas paredes dos tubos, sendo necessário recorrer com bastante recorrência a lavagens periódicas. Em média são feitas 8 lavagens diárias, que consistem na adição de soda cáustica diluída (5% w/w) a 80 °C e representam um enorme prejuízo para empresa, não só porque exigem um gasto avultado de NaOH, mas também porque implicam perda de orgânicos com um considerável valor processual.

3 - Já relativamente ao **filtro de mangas** (ou M-1603), corresponde a um vaso vertical pressurizado com múltiplos elementos filtrantes, que opera ciclicamente, sendo que cada ciclo dura em média 60 minutos. Como também já foi mencionado no subcapítulo do “tratamento do licor mãe”, o M1-1603 tem como função recuperar a fração de sólidos, no caso PTA e ácido p-toluico, da corrente de licor mãe antes da transferência desta para a ETP. Sendo esta recuperação feita com o objetivo de reutilizar os orgânicos na secção de oxidação, é necessário antecipadamente, em ordem a permitir o seu reprocessamento, homogeneizar a solução numa pasta. Essa pasta é processada ainda dentro do filtro, através da adição de um caudal de solvente ácido acético (95% w/w) em contracorrente com os elementos filtrantes, efetuando uma lavagem rápida e efetiva.

4 - O último equipamento desta unidade é o **recetor de lamas**, designado por F1-1604. É, à semelhança do F1-1601, um vaso vertical agitado e atua, como o próprio nome indica, como uma estação que acolhe temporariamente as lamas antes de as reciclar para a secção de oxidação, nomeadamente para o reator e para o primeiro cristalizador. Relativamente à agitação do equipamento, permite uniformizar a pasta formada.

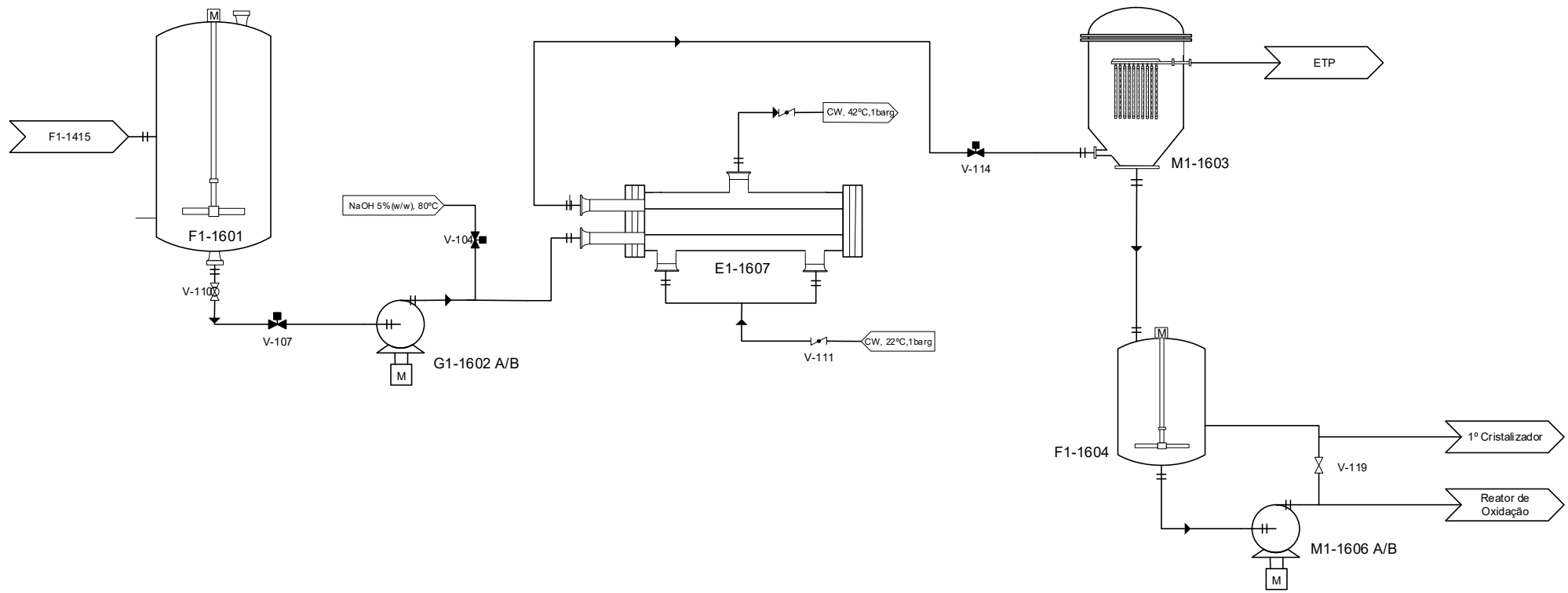


Figura 1.5 - Esquema da unidade de tratamento de Licor mãe

### 1.3.3. Caracterização da corrente em estudo

Antes de se iniciar o estudo relativo aos métodos mais eficazes a aplicar no projeto, é necessário, numa primeira fase, analisar e conhecer pormenorizadamente as características do meio de trabalho. Assim sendo, um dos primeiros passos consistiu em identificar e caracterizar a corrente de estudo.

A corrente que se definiu para objeto de estudo desta dissertação, foi a corrente nº 64 da, já descrita, unidade de “Tratamento de Licor Mãe”. Consiste no caudal de descarga do F1-1601 e encontra-se a 100 °C e 1 bar.

Tabela 1.1 - Características da corrente nº64 da unidade de tratamento do Licor mãe

Componentes	Corrente nº 64 (Kg/hr)
Água	150078
Ácido p-toluico	192,96
Ácido Acético	76,5
PTA	255,22
4-CBA	1,4
Cobalto	2,1
Manganês	2,1
Brometo	3,8
Ácido Benzoico	17,9
TA sólido	2,58
p-toluico sólido	1,95
<b>TOTAL</b>	<b>150 634,41</b>
T (°C)	100
P (bar)	1,08

Como pode ser consultado na Tabela 1.1 , o caudal é na sua maioria líquido, apresentando apenas uma pequena fração de p-toluico e Ácido tereftálico sólido (1% w/w), e constitui, em quantidade mássica, 150 634,41 (Kg/hr), cerca de 157 (m<sup>3</sup>/hr). É composto na quase totalidade por água (99% w/w), no entanto apresenta uma quantidade considerável de ácido p-toluico e PTA cuja recuperação é de especial interesse para o processo de fabrico. Relativamente aos metais pesados, cobalto e manganês, representam apenas 4,2 (kg/hr) da corrente de licor mãe, sendo a sua extração também uma mais-valia para o processo.



## 2 ESTADO DE ARTE

### 2.1 Métodos de Extração de Co e Mn Existentes

Nesta secção são apresentadas soluções para recuperar o cobalto e o manganês existentes na corrente em estudo, que passam pelos seguintes processos:

- **Processo *Mobile Process Technology (MPT)***; consiste num método melhorado para a purificação de águas residuais derivadas da produção de ácidos aromáticos. Inclui etapas de filtração para recuperar os ácidos aromáticos insolúveis, um sistema de permuta iônica para recuperar e purificar o catalisador de oxidação de metais pesados e um sistema de osmose reversa para recuperar a água para futura reutilização. [7]
- **Processo *Mechama***; consiste num método para recuperar PTA da corrente de licor mãe, bem como para purificar e regenerar o catalisador do processo. O licor mãe do PTA gerado pela reação de hidrogenação é recuperado pela ação de um sistema de recuperação de licor mãe de PTA que produz um caudal contendo cobalto, manganês e uma solução de ácidos inorgânicos, sendo na fase seguinte conduzido ao sistema de purificação/regeneração de catalisador onde através da ação do eletrólise, produz metal cobalto e manganês em condições de serem convertidos novamente em catalisador. [8]
- **Processo *Pasques***; consiste num processo de tratamento de efluentes processuais, que contêm espécies de metais pesados, onde a fração dos metais é promovida a precipitar através da adição de uma solução de hidróxidos. A massa de precipitado é recuperada numa etapa de filtração, que decorre num filtro dinâmico de areia, onde as partículas de areia retêm as espécies metálicas, isolando-as do restante efluente. [9]

### 2.1.1 O Processo MPT

A tecnologia MPT está descrita na patente US/5980750. Esta patente foi desenvolvida em 1999 por Michael D. Kelly, propõem a recuperação e purificação de um catalisador metálico de Co/Mn derivado de uma corrente de efluente de um processo de produção de um ácido aromático, a partir do método de permuta iônica [7].

O Processo da MPT encontra-se dividido em 4 etapas (Figura 2.1):

- **Remoção dos aromáticos**
- **Ação da resina SAC**
- **Precipitação dos metais pesados**
- **Extração do Co/Mn por permuta iônica**

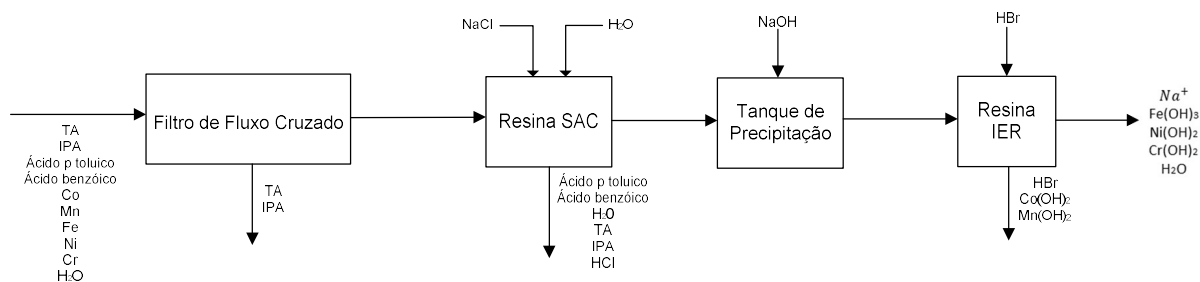


Figura 2.1 - Digrama do Processo MPT [7]

Na primeira etapa, a corrente de *wastewater* resultante da secção de purificação, além de ser composta pelos metais pesados e por água processual, é também constituída por uma quantidade considerável de ácidos aromáticos (TA e IPA na sua maioria), sendo necessário proceder à sua remoção. Esta recuperação é de interesse económico para o processo, mas também permite remover o caudal de efluente permitindo uma maior eficiência de filtração dos metais numa futura etapa. Os compostos aromáticos são então recuperados por filtração de fluxo cruzado, uma vez que o tipo de filtro utilizado neste método é muito eficiente na remoção de partículas finas sob severas condições de temperatura e pressão.

Numa segunda etapa, o filtrado obtido no passo anterior é submetido à ação de uma Resina Catiônica de Ácido Forte (SAC) com o intuito de isolar o concentrado de metais pesados (constituídos pelo catalisador de Co/Mn e por impurezas metálicas ferro, níquel e Crómio). O SAC é um polímero de

poliestireno que possui uma enorme eficiência de remoção de cátions na presença de íons de hidrogênio. Devido à presença de ácidos orgânicos, o permeado contém uma quantidade significativa de íons de hidrogênio, desta forma a resina atua trocando os cátions base (que normalmente são  $\text{Na}^+$ , uma vez que é utilizada uma solução acidificada de cloreto de sódio) pelos metais pesados. A resina é posteriormente regenerada e lavada com água, retornando à atividade. Relativamente à solução resultante do processo de regeneração, é conduzida para a 3ª etapa do processo.

Nesta fase do processo, é pretendida a precipitação dos metais pesados. Para que esse fenômeno se proceda, é efetuado um ajuste ao pH da corrente regenerada através da adição de uma solução de NaOH. Para isso, é adicionada uma quantidade suficiente da solução básica até o caudal da solução regenerada atingir um valor de pH 6-7.

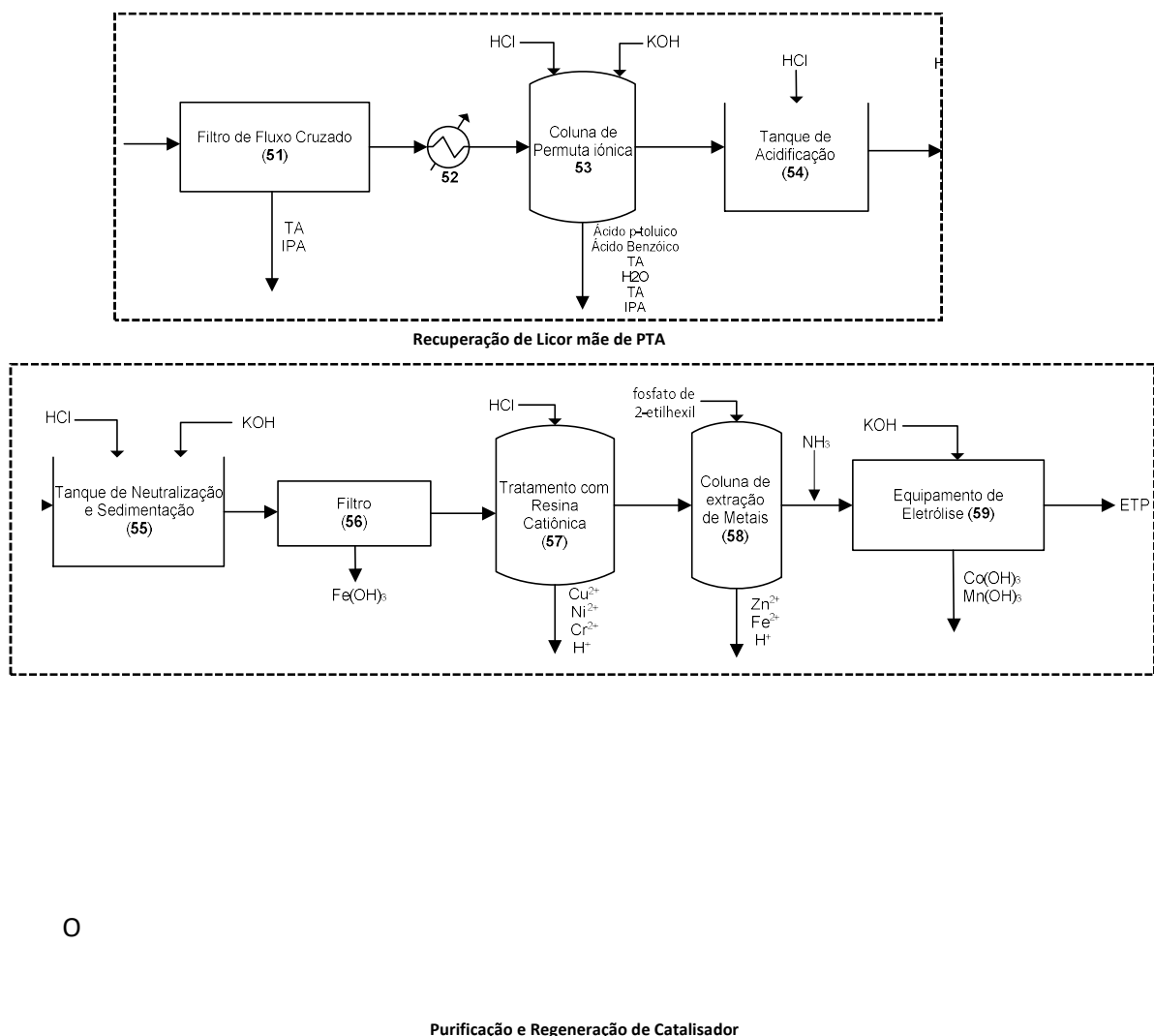
Por fim, na 4ª e última etapa procede-se à remoção do Co/Mn. Numa primeira fase, a corrente gerada é conduzida a uma coluna que contém uma resina de permuta iônica (IER). A IER é essencialmente composta por grupos funcionais como o aminodiacético, aminofosfônico e ácido poliacrílico, permitindo captar seletivamente os íons de cobalto e manganês, quando na presença de sódio. Os metais removidos são depois recuperados após lavagem da resina IER com uma solução de ácido hidrobromídrico (HBr) (25%-45% w/w). A solução de Co/Mn e HBr obtida encontra-se em condições de concentração e pureza aceitáveis para ser reciclada novamente para o processo [7].

### **2.1.2 Processo Mechama**

Outro processo que suscitou interesse de análise foi o da Mechama Chemicals. A Mechama é uma empresa que atua no mercado da indústria química, mais especificamente no segmento de produção de produtos à base de cobalto e manganês. A empresa é responsável pela produção de substâncias como o acetato de cobalto e acetato de manganês, que são utilizadas como catalisadores de vários processos petroquímicos. O processo Mechama descrito na patente US/7314954 propõe um "Sistema e Método de Recuperação de Líquido Mãe de PTA/ Purificação e Regeneração do Catalisador" [8].

O Processo mencionado encontra-se dividido em duas fases (Figura 2.2):

- **Recuperação de Licor Mãe de PTA**
- **Purificação e Regeneração do Catalisador**



O

Figura 2.2 - Diagrama do processo Mechama

O sistema de recuperação do Licor Mãe tem como principal finalidade converter a corrente de resíduos resultante da etapa de hidrogenação do CTA em PTA numa solução de ácido inorgânico que contém íons metálicos, como o Co e o Mn.

Esta fase inicia-se com uma etapa de filtração, onde a corrente proveniente a etapa de hidrogenação é conduzida a um filtro de fluxo cruzado (representado por 51 na figura 2.2), com o intuito de se removerem os sólidos orgânicos presentes na solução. Desta forma pretende-se evitar a

entrada de sólidos na coluna de permuta iônica, uma vez que a sua acumulação poderia causar o entupimento das tubagens de acesso ou do próprio tanque, podendo comprometer o funcionamento do restante processo.

O líquido filtrado é seguidamente aquecido num permutador de calor aumentando a temperatura da corrente em cerca de 5 °C - 10 °C. Desta forma pretende-se aumentar a solubilidade dos orgânicos, evitando assim a formação de cristais na corrente antes de entrar na coluna de permuta iônica [8].

Na coluna de permuta iônica, os iões metálicos (de entre os quais Co e Mn) são absorvidos numa resina de permuta de aniões de ácido forte. O ácido forte que é normalmente utilizado é o clorídrico e a etapa sucede-se até a resina estar completamente saturada.

Quando a resina atinge o seu ponto máximo de saturação, é, numa primeira fase, lavada com uma solução de orgânica alcalina (usualmente KOH), de forma a remover os grânulos que possam ter ficado associados à sua superfície. Numa segunda fase, adiciona-se ácido clorídrico que irá reagir com os iões metálicos presentes na resina, formando assim uma nova solução.

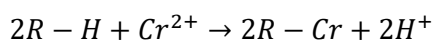
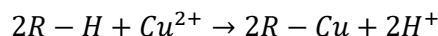
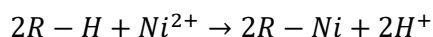
Relativamente à fase de **Purificação e Regeneração do Catalisador**, esta encontra-se dividida nas 5 etapas apresentadas em seguida [8]:

1. Acidificação da solução
2. Neutralização e Sedimentação
3. Tratamento com Resina
4. Extração do Metal
5. Eletrólise

1 - A etapa de **acidificação** do metal tem como intuito dissolver a total quantidade dos metais presentes na corrente através de uma nova adição de HCl. Esta reação permite gerar uma resposta direta nas propriedades físicas da solução, uma vez que se irá verificar um aumento da temperatura para valores que se aproximam dos 95 °C e uma diminuição do valor de pH para os 0,3. Esta é etapa relevante, uma vez que permite contribuir para o aumento da eficiência do processo.

2 - No passo seguinte tem-se por objetivo remover os iões de ferro. Desta forma, é adicionado à corrente acidificada um agente oxidante (normalmente é utilizado peróxido de hidrogénio ou ácido clorídrico), com o intuito de se oxidar os catiões  $Fe^{2+}$  em  $Fe^{3+}$ . Esta adição justifica-se como um ganho para o processo, uma vez que após a **neutralização** do efluente com KOH, verifica-se que o  $K_{sp}$  do hidróxido de ferro (III) é inferior ao  $K_{sp}$  do hidróxido de Ferro (II) ( $k_{sp}_{[Fe(OH)_3]} = 6 \times 10^{-3} < 8 \times 10^{-16} = k_{sp}_{[Fe(OH)_2]}$ ), ocorrendo uma maior formação de precipitado. A massa formada é posteriormente removida em mais uma etapa de filtração.

3 - Na etapa de **tratamento com resina (R)**, a corrente de filtrado obtida no passo anterior, é conduzida a uma coluna que possui uma resina catiónica, previamente adicionada, com a finalidade de se removerem os iões de Cobre, Níquel e Crómio. As reações apresentadas nas equações em baixo, representam o processo de adsorção dos iões [8].



À semelhança de etapas anteriores, é novamente utilizada uma solução de ácido clorídrico na regeneração da resina catiónica.

3 - A fase seguinte corresponde à “**extração do metal**”. Pretende-se nesta etapa remover mais uma fração de impurezas metálicas presentes no licor mãe, através da adição de um extrator orgânico (fosfato de 2-etilhexil). O agente adicionado capta os iões de  $Fe^{3+}$  e  $Zn^{2+}$ , numa operação semelhante ao método demonstrado na (...). À semelhança das outras etapas de remoção de impurezas, é mais novamente adicionada uma solução de HCl para efeitos de regeneração.

4 - Por fim, a última etapa do processo descrito corresponde à **eletrólise**. Esta fase inicia-se com a adição de um sal de  $NH_3$  em cerca de 3% (w/w) à corrente obtida no passo anterior. Desta forma, pretende-se formar iões hexaminocobalto ( $Co(NH_3)_6^{2+}$ ) e hexaminomangânês ( $Mn(NH_3)_6^{2+}$ ), que são naturalmente mais complexos que iões de cobalto e manganês, permitindo prevenir que ocorra uma possível sedimentação dos metais, antes da sua entrada no tanque de eletrólise. Durante a eletrólise, o ânodo irá acidificar, sendo necessário efetuar

um controlo recorrente dos níveis de pH da corrente, de forma a evitar futuras resoluções no cobalto eletrolisado. Este ajuste dos valores de pH é efetuado através da adição de KOH numa proporção necessária que permita estabilizar os valores entre os 3-6. A voltagem aplicada durante este processo situa-se entre os 3V-5V e a corrente gerada deve ser <8000A. Quando o conteúdo de Co e Mn na solução eletrolisada for inferior a 10ppm, o caudal é conduzido para uma estação de tratamento de águas.

Já relativamente à solução obtida, apresenta metal cobalto e metal manganês em condições de alta pureza e uma quase total ausência de impurezas, encontrando-se em condições de ser novamente convertida em catalisador e reutilizada no processo de fabrico de PTA.

### 2.1.3 Processo Paques

O “Processo Paques” (Figura 2.3) descrito na patente US/6630071 foi concebido para o tratamento de caudais de águas residuais que possuem uma concentração de metais pesados >100 ppm [9].

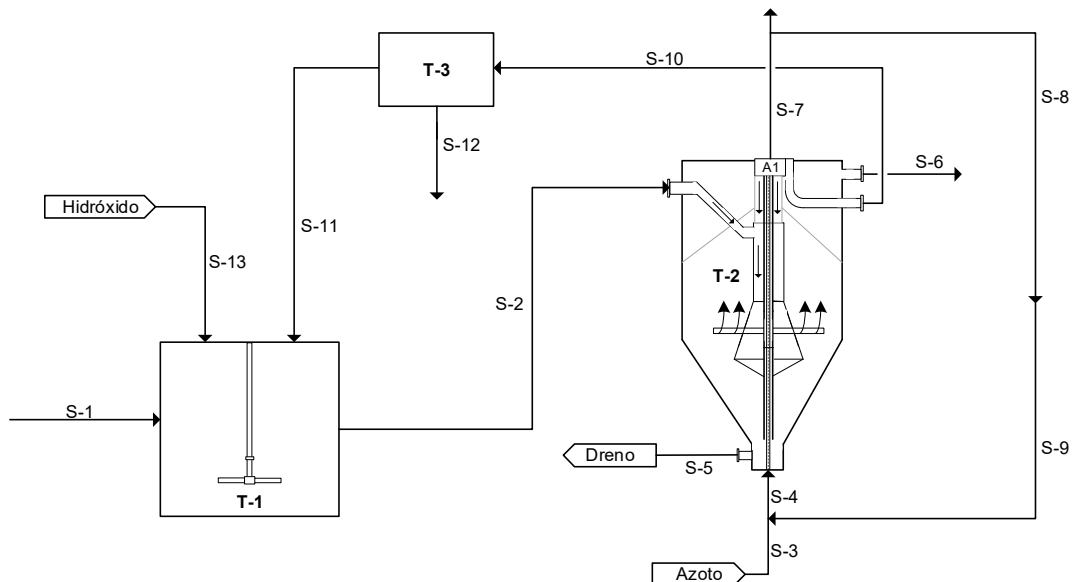


Figura 2.3 - Diagrama do Processo Paques BioSystems

Apresenta numa primeira fase, a etapa de precipitação dos metais. Esta precipitação é normalmente promovida a partir da injeção de aniões (como carbonatos, hidróxidos e sulfatos), na corrente de *wastewater* (águas residuais), permitindo assim um aumento de pH e a formação de uma massa de precipitado insolúvel, que pode ser removido por filtração. A espécie de anião adicionado ao caudal de efluente, depende do tipo de metal pesado que se pretende extrair. A partir de antigos contactos da empresa com o licenciador em questão, aferiu-se que para a corrente de *waste water* em estudo, contendo Co e Mn, se ajusta melhor a adição de um hidróxido. Esta etapa decorre dentro de um tanque agitado, tendo por objetivo a obtenção da massa de precipitado dos hidróxidos de metais pesados.

A segunda etapa do Processo da Paques corresponde a uma filtração. Nesta fase, pretende-se extrair a massa de hidróxidos formada no passo anterior, com esse intuito a corrente obtida é conduzida a um filtro dinâmico de areia. O filtro é composto essencialmente por uma densa cama de areia, que se caracteriza por estar constantemente em movimento, o que permite simultaneamente extrair o precipitado da corrente de *waste water* e separar o precipitado de metais dos grãos de areia. Essa dinâmica que se verifica na cama de areia é promovida a partir da adição de um caudal de gás (normalmente é utilizado azoto), que funciona quase como uma bomba, uma vez que permite continuamente arrastar as partículas de areia presentes na base do filtro para a parte superior. O precipitado de metais capturado, é conduzido através da tubagem central do filtro para um pequeno compartimento do equipamento onde se sucede a separação do conteúdo metálico da areia. Durante esse período de ascensão pelo filtro, já ocorre uma dissociação do precipitado metálico das partículas de areia devido à turbulência no tubo, no entanto a separação efetiva só ocorre na divisão **A1** usando o princípio da diferença de velocidades de sedimentação, onde as maiores partículas de areia retornam para a cama de areia por gravidade. As partículas metálicas são removidas através de uma lavagem com uma corrente de água e seguem para o separador de fases líquido-sólido **T-3**. No **T-3**, o precipitado de Co e Mn é separado da corrente aquosa, saindo pela base do equipamento, encontrando-se em condições de ser purificado e reutilizado como catalisador num processo de oxidação. Já relativamente ao fluxo aquoso, é reaproveitado para o tanque de agitação **T-1**

## 2.1.4 Escolha do Método de Extração

Após a concretização de uma análise aos 3 métodos de extração já descritos, conclui-se que aquele que apresenta melhor garantias de investimento é o da *Paques ByoSistems*.

O processo da MPT, apesar de ser um método bastante interessante, uma vez que permite reduzir de forma significativa o consumo de catalisador (entre 98%) [8,10,11], apresenta alguns constrangimentos, nomeadamente relativas ao uso do HBr (ácido Hidrobrômico) como solução da lavagem da resina. A quantidade de ácido hidrobrômico adicionada é superior à necessária na etapa de catalisação, representando um excesso que a unidade não consegue absorver. A única solução viável seria remover o HBr da solução reciclada, o que representaria um maior investimento no projeto, tornando-o menos sustentável [10].

Relativamente ao processo da Mechama, optou-se por não o selecionar, uma vez que, além de exigir elevado investimento financeiro (9,8 Milhões \$US)<sup>2</sup>, nomeadamente na aquisição de vários novos equipamentos para a unidade, é também um método pouco otimizado, representando um enorme consumo de substâncias químicas (essencialmente HCl e hidróxidos), utilizadas nas várias etapas de regeneração e lavagem. Agregado a estes dois pontos, apresenta-se ainda como, de entre os métodos em estudo, aquele regista um menor rendimento (cerca de 90%) [8], o que torna o *payback* (retorno) pouco atrativo.

Assim sendo, o método de extração aplicado será o da Paques, visto que é o processo menos complexo, representando à partida um menor investimento, uma vez que é apenas constituído por 2 fases: A fase de adição da solução cáustica, que irá promover a precipitação dos metais pesados; e a fase de filtração, onde será feita a preparação e remoção do bolo de Co/Mn. É também dos métodos em estudo o mais eficiente, visto que permite precipitar cerca de 99% do cobalto e manganês em solução.

---

<sup>2</sup> Comunicação pessoal da empresa

## **2.2 Estudo do Mercado do Cobalto e Manganês (2014-2022)**

Um dos principais critérios que permite validar a viabilidade de investimento num projeto é precisamente a componente económica, nomeadamente as questões de mercado. Nesse sentido, foi necessário verificar, antes de se iniciar o estudo, se a recuperação do bolo de cobalto e manganês para venda externa seria um cenário que justificasse despende tempo de avaliação/análise. Assim sendo, elaborou-se uma análise de mercado isoladamente ao Co e Mn, tendo como base os preços spot registados no período compreendido entre 2014 e 2022. [13,14]

### **Análise de mercado do Cobalto**

O Cobalto é um metal com bastante procura no mercado global. Em 2021, o seu mercado apresentou uma dimensão global de 8,7 mil milhões de dólares, tendo sido a América do Norte a região que registou maior consumo deste metal (55%), seguida da Europa (21%) e da Ásia-Pacífico (10%) [15]. Relativamente ao conjunto de fornecedores de cobalto, a República Democrática do Congo (RDC) destaca-se, uma vez que representa 74% do fornecimento mundial deste metal [16].

No que corresponde à secção das aplicações do mercado do cobalto, nos últimos anos tem-se verificado uma grande procura deste metal para construção de baterias de óxido de lítio cobalto, bastante utilizadas no setor dos automóveis elétricos, devido às novas políticas de transições energéticas. Segundo dados de 2021 (figura 2.4), o setor dos veículos elétricos lidera já o grupo das aplicações do cobalto (34%), seguido das restantes aplicações para baterias (31%) e a da indústria do metal (14%), responsável essencialmente pela construção do material de estrutura de equipamentos [16].

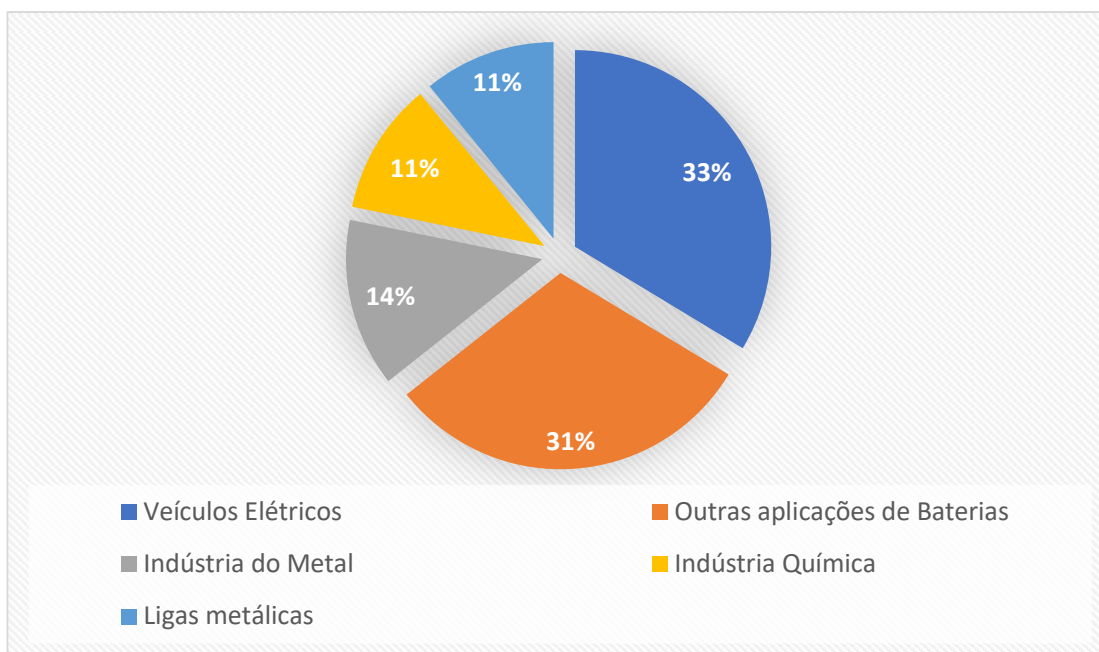


Figura 2.4 - Distribuição das aplicações do Cobalto (2021) [16]

Na Figura 2.5, encontram-se representados o valor mais alto e mais baixo do preço de mercado do cobalto registado em cada ano civil, assim como a respetiva média anual associada a cada período. Como podemos observar, o preço do cobalto no mercado, tem apresentado grandes flutuações nos últimos 8 anos.

No período de [2014-2016], o valor médio verificado estabilizou-se nos 28 000,0 €/Ton, no entanto, no intervalo seguinte ]2016,-2018] registou-se um aumento acentuado do preço do cobalto (cerca de 3x mais), tendo sido atingido um valor médio de 70269,5 €. No mesmo período, mais especificamente em março de 2018, registou-se ainda o preço mais alto observado para o período compreendido entre 2014 e 2022 (90 090,0 €/Ton) [13]. Este aumento foi basicamente influenciado pela crescente procura no mercado, de baterias recarregáveis, bastante requisitadas pelo mercado automobilístico [17,18].

Em contrapartida, no período ]2018-2019], observa-se uma queda abrupta do preço do cobalto (quebra do valor do preço médio de mercado em cerca de 2,5 vezes), com o valor médio a cair para os 29 907,8 €/Ton. Esta descida deveu-se essencialmente ao aumento da oferta do produto no setor industrial e artesanal na República Democrática do Congo (maior fornecedor de derivados de cobalto à escala global) e da excedência de stock de baterias recarregáveis, que incorporam na sua constituição químicos de Co, no mercado chinês (principal consumidor mundial) [18].

Por fim, no último período considerado ([2019,2022]), volta-se a verificar uma subida média dos preços do cobalto, embora menos acentuada que a anterior, encontrando-se atualmente o valor médio nos 62 993,2 €. É ainda de notar que o valor mais alto registado neste intervalo (78 031,8 €), corresponde a abril de 2022, que coincide precisamente com o período em que este trabalho de dissertação está a ser elaborado, sendo este um acréscimo na motivação para desenvolver o trabalho proposto.

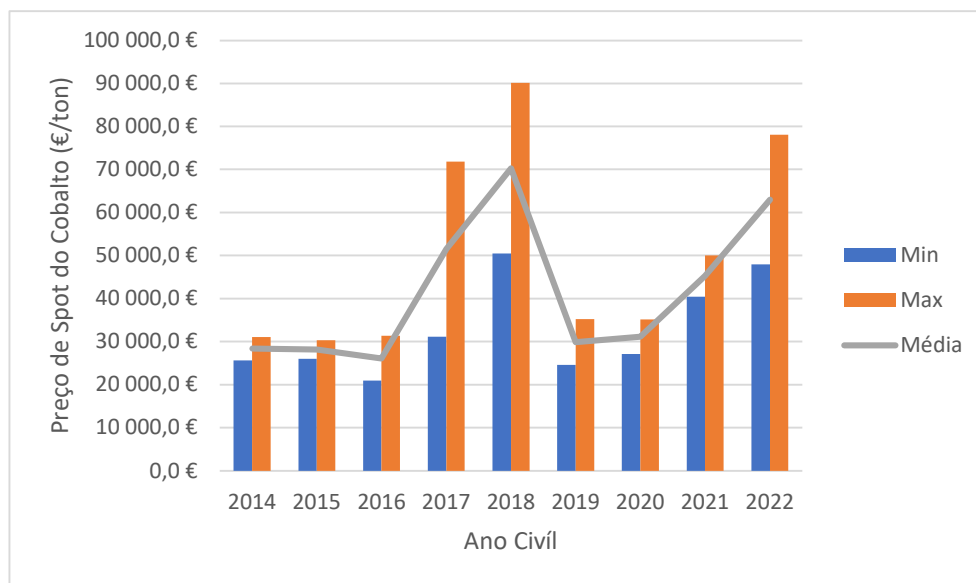


Figura 2.5 - Variação do Preço do cobalto por ano civil [2014; 2022][13]

## Análise de Mercado do Manganês

O mercado do Manganês, em 2021 apresentou uma dimensão global na ordem dos 26 mil milhões de dólares, tendo sido a China a região que mais contribui para este mercado (representando cerca de 67%), seguida da restante Ásia desenvolvida (13%)[19].

Na figura 2.6, encontram-se quantificadas as aplicações de mercado do manganês relativas ao ano de 2021. O mercado da construção domina a procura por este metal (45%), seguida do mercado industrial (35%) e do mercado de armazenamento energético (15%), que tem apresentado nos últimos anos uma maior procura por baterias de lítio-manganês, nomeadamente devido a uma crescente afirmação dos carros elétricos no setor automobilístico [20].

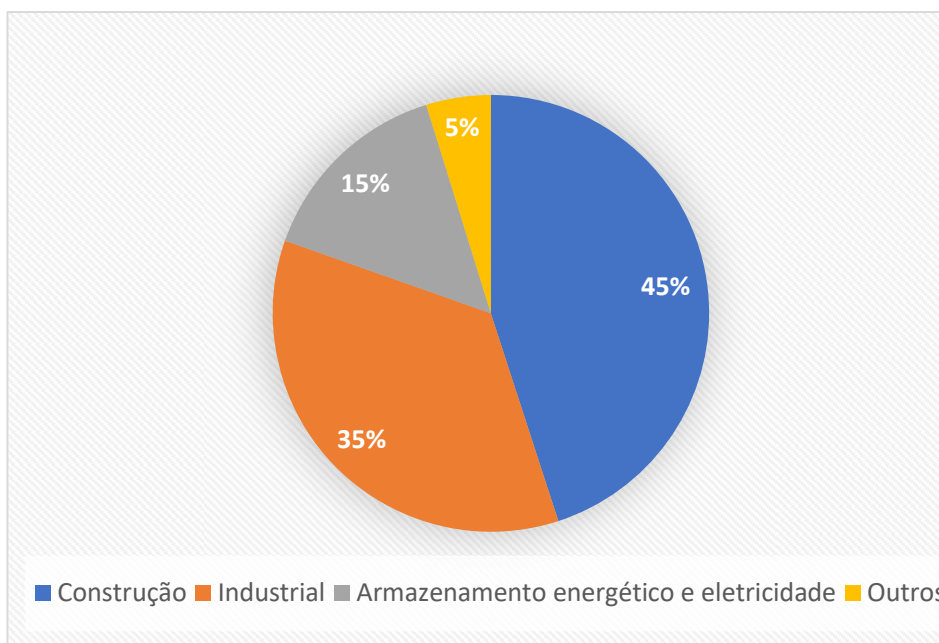


Figura 2.6 - Distribuição das aplicações do mercado do Manganês 2021

Relativamente aos valores relativos ao preço spot dos últimos 8 anos podem ser consultados na Figura 2.7. Não foi possível reunir informação para todos os anos compreendidos entre 2014 e 2022 devido a inconsistência dos dados encontrados, no entanto os anos aqui representados, demonstram também de forma clara o comportamento do mercado no período considerado.

Como se pode observar no gráfico, os preços médios anuais do manganês apresentam uma tendência de estabilidade, com valores compreendidos no intervalo do [2 000,00 €;2 500,00 €], excetuando o período [2016,2017], onde se verificou uma ligeira queda, tendo o valor médio de mercado por tonelada se fixado nos 1 618,57 €. Esta queda foi motivada pelo excedente de stocks retidos deliberadamente pelo mercado chinês, que fez diminuir a procura por este metal. A tendência dos preços foi restabelecida por volta do ano de 2018, resultado dos cortes de produção implementados pelos produtores [21]. Atualmente (figura 2,5), o mercado apresenta uma pequena tendência de crescimento, encontrando-se o valor máximo registado nos 2 561,00 €/Ton. [14]

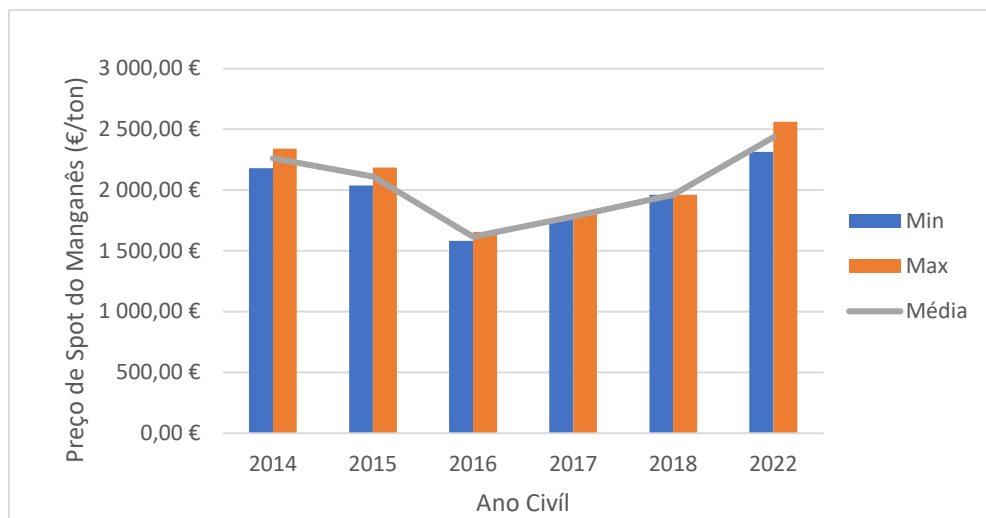


Figura 2.7 - Variação do Preço de mercado do Manganês por ano civil [2014;2022] [14]

De forma geral, fazendo uma análise conjunta da Figuras 2.4 e 2.5, podemos aferir que o valor de mercado do bolo que pretendemos obter com este projeto, será mais sensível ao preço do cobalto, uma vez que o custo deste mercado é, em média, cerca de 20 a 25 vezes superior ao do manganês.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Casos de Estudo

Foram estudados dois cenários (Cenário I, Cenário II) que utilizam a mesma tecnologia de remoção dos metais pesados, mas que diferem entre si nas condições operatórias (temperatura e pressão), volume do caudal de efluente, nº de equipamentos e utilidades despendidas. Nos subcapítulos seguintes, explicitam-se as metodologias definidas para cada um dos cenários em estudo, assim como os critérios utilizados na sua definição.

#### 3.1.1 Cenário I

O cenário 1 é, dos dois casos considerados, o menos complexo. É constituído pelos equipamentos que operam atualmente na unidade (F1-1601, E1-1607, M1-1603, F1-1604) (figura 1.5) e pela secção de remoção do bolo da Paques. Como podemos observar na Figura 3.1, o sistema de extração dos metais, baseado no modelo da Paques, é essencialmente composto por 5 equipamentos: Tanque de adição de Soda Cáustica, Clarificador, Filtro de Prensa, Tanque de pré armazenamento de clarificado e Tanque de pré-armazenamento de filtrado.

O tanque de adição de soda caustica, ou T1-1634, corresponde a um vaso vertical agitado que irá receber o caudal filtrado do M1-1603 e, por sua vez, terá como principal objetivo promover a precipitação do cobalto e manganês a partir da adição de uma solução de NaOH (50% w/w). A reação da Soda com os metais origina os cristais de hidróxidos  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Mn(OH)}_2$ , que, juntamente com o restante caudal, serão conduzidos para a etapa seguinte.

Na fase seguinte, existe a necessidade de se extrair a massa de hidróxidos obtida anteriormente. Como a concentração dos sólidos é muito baixa (<100 ppm) e o caudal de efluente relativamente elevado, uma simples operação de filtração não será suficientemente eficiente para corresponder aos requisitos de clareza do filtrado. Desta forma, surgiu então a necessidade de encontrar uma solução que permitisse separar previamente a massa de hidróxidos da restante pasta, de forma económica e pouco recursiva. Optou-se então pela utilização de um clarificador lamelar, designado por C1-1635,

por ser bastante eficiente na remoção de sólidos com características semelhantes às do precipitado obtido. O equipamento consiste num tanque composto por uma série de pratos inclinados, normalmente dispostos a 60º, no quais os sólidos se depositam por gravidade e vão deslizando lentamente até à base onde se acumulam, formando a pasta desejada. Relativamente ao restante caudal, fração já clarificada, sai pelo topo do equipamento sendo, posteriormente, enviada para a ETP. Associado ao clarificador, encontra-se o tanque de floculação, que irá receber previamente a corrente de licor mãe e terá como função melhorar a eficiência de sedimentação do precipitado, uma vez que a ação do agente floculante promove a aglomeração dos sólidos suspensos em partículas maiores facilitando a sua deposição [22].

A pasta recolhida da base do C1-1635, é posteriormente conduzida até à divisão de filtração, que é essencialmente composta por dois de filtro prensa e por um tanque de recolha do bolo. Optou-se pela utilização da filtro prensa como elemento de filtração, pelo facto de ser um dispositivo bastante eficiente na captura de sólidos, que requer baixos consumos de energia, permite processar caudais relativamente volumosos e possui um sistema de manutenção relativamente simples. É geralmente utilizado em processos onde se pretende obter um bolo com um baixo teor de humidade (>35%), que é precisamente o caso do projeto em estudo [22].

Relativamente à escolha de se possuir duas filtro prensas na divisão, deve-se ao facto de existir uma necessidade de se operar em regime contínuo, uma vez que, desta forma, é possível maximizar a quantidade de bolo obtida. Assim sendo, o mecanismo de operação dos filtros de prensa sucede-se de forma alternada, ou seja, quando uma está em funcionamento, a outra encontra-se fora de atividade, sendo geralmente estas pausas aproveitadas para períodos de limpeza e manutenção. Tendo em vista o objetivo de rentabilizar a totalidade do cobalto e do manganês presentes no efluente, existiu a preocupação de dimensionar um sistema que permitisse reutilizar o filtrado, minimizando assim possíveis perdas de metais pesados. Desta forma, projetaram-se mais 2 equipamentos: o T1-1640, que consiste num vaso vertical despressurizado e irá acolher a corrente de filtrado obtida nos filtros de prensa; e a bomba centrífuga G1-1641, que terá como função bombear o conteúdo armazenado no T1-1640 até ao primeiro tanque de floculação, fechando assim esse ciclo de reaproveitamento de filtrado.

Relativamente ao bolo formado é, no final de cada ciclo de operação, descarregado para o contentor indicado na figura. Quando o contentor estiver cheio, será substituído e enviado para o cliente.

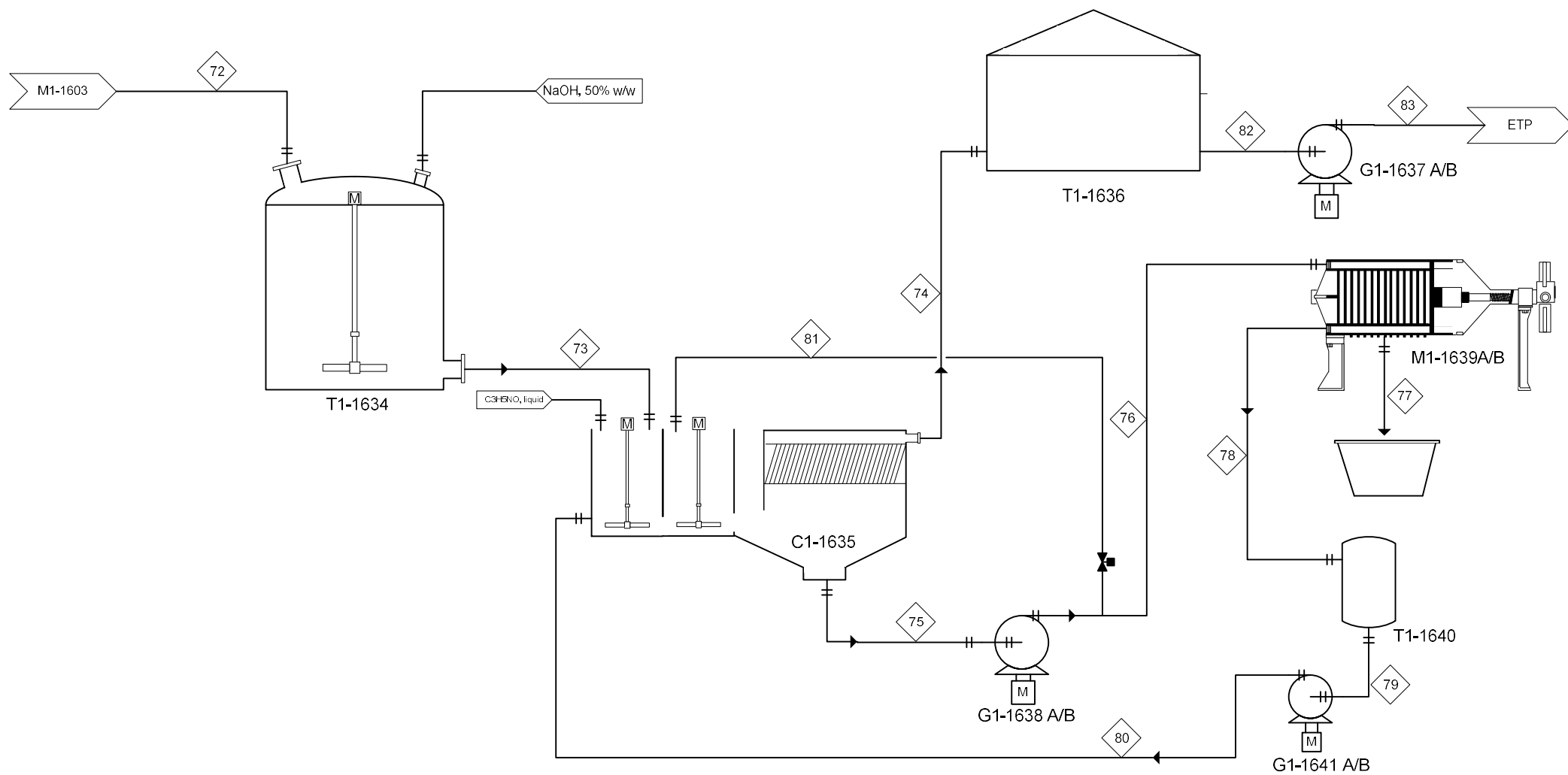


Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema de extração do Cobalto e Manganês

### 3.1.2 Cenário II

Relativamente ao Cenário 2, possui o sistema de extração de cobalto e manganês representado na Figura 3.1, no entanto apresenta uma profunda alteração no que corresponde à dinâmica processual da subsecção atualmente em funcionamento. Como já foi mencionado anteriormente no capítulo 2.3.2, um dos grandes problemas da unidade de tratamento de licor mãe envolve o permutador E1-1607. O E1-1607, pelo facto de ser utilizado para promover a precipitação de p-toluico e TA na corrente de efluente, apresenta, com bastante recorrência acumulação de sólidos nas paredes dos tubos, sendo necessário periodicamente efetuar lavagens ao equipamento. Em média, são realizadas cerca de 8 lavagens por dia, o que representa, num universo anual, considerando as 8262 horas de operação, 2754 lavagens. Cada lavagem consiste em preencher a totalidade dos tubos com uma solução aquosa de NaOH (5% w/w) a 80 °C, deixar a solução atuar durante cerca de 15 minutos e no final descarregar a solução para buffers. Através da informação disponibilizada pela empresa, foi possível calcular que por dia são gastas cerca de 21 toneladas de soda cáustica só neste permutador (7 207 Ton/ano), o que, no final de um ano de atividade, representa um prejuízo que ronda os 252 mil €. Se acrescentarmos a este valor, o impacto causado pela perda dos orgânicos por consequência da lavagem do equipamento (cerca de 0,022 kg p-xileno/ Ton de PTA), o prejuízo acresce em mais 15 325,72 € por ano.

Assim sendo, surgiu o interesse em projetar um sistema que permitisse desempenhar a mesma função que o permutador de forma substancialmente menos dispendiosa, mas, ao mesmo tempo, mais eficiente. A solução passa por integrar na unidade, o sistema representado na Figura 3.2 pelos equipamentos (F1-1630, E1-1631, H1-1632, G1-1633 A/B).

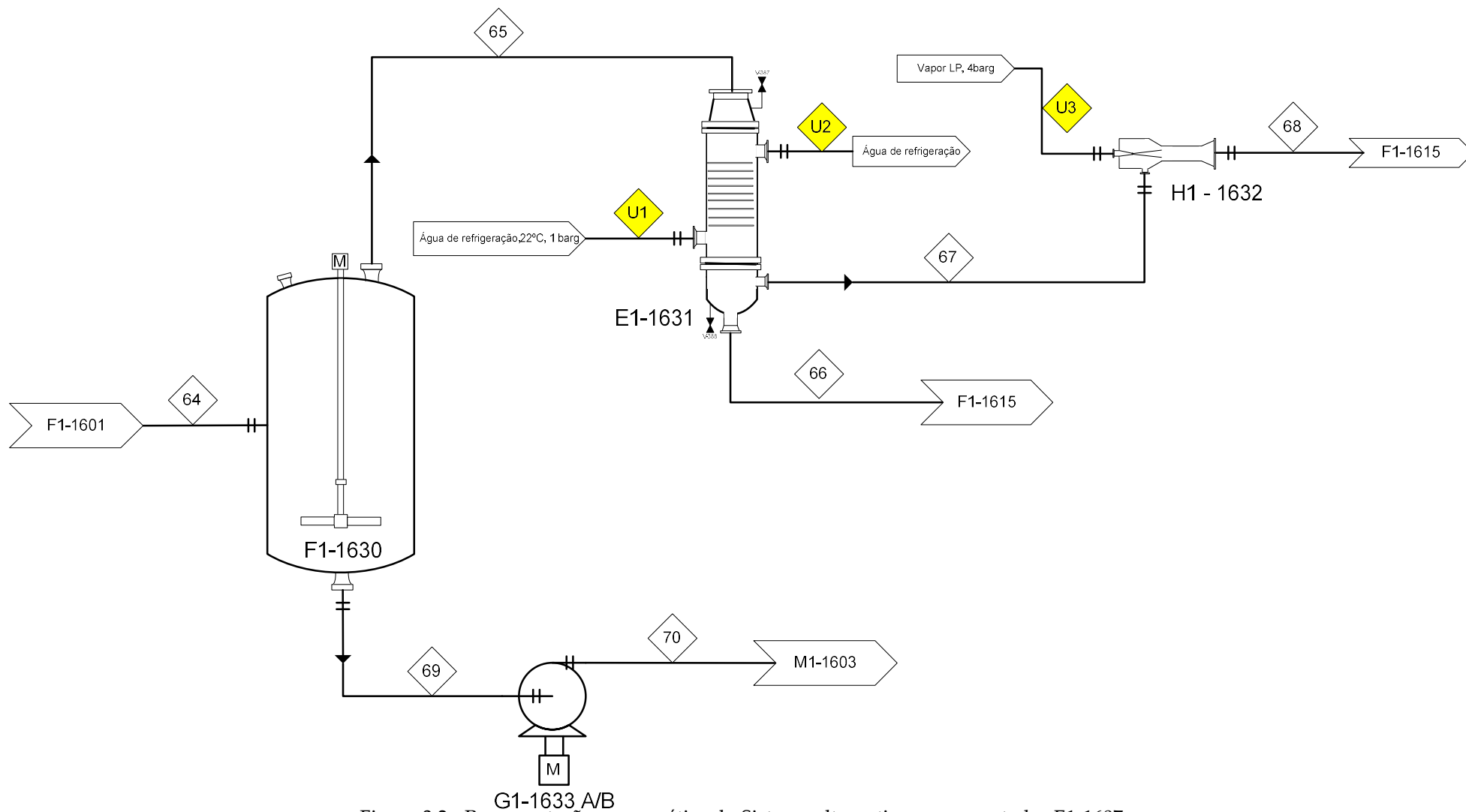
O primeiro equipamento, o F1-1630, corresponde a um Flash Drum com características bastante semelhantes ao F1-1601, nomeadamente na medida que é também um vaso vertical sob agitação, no entanto contrasta em parâmetros como a gama de condições operatórias em que atua, uma vez que está programado para trabalhar a temperaturas mais baixas (entre 40 °C a 60 °C) e sob condições de vácuo. O F1-1630 irá então receber o caudal de licor mãe proveniente do F1-1601 e terá como função reduzir uma boa fração do conteúdo de solvente, no caso H<sub>2</sub>O e ácido acético, o que irá provocar a sobressaturação dos orgânicos (TA e p-toluico) e, conseqüentemente, a precipitação dos mesmos.

A corrente com os cristais de orgânicos, flui da base do equipamento até à bomba centrífuga, G1-1633 A/B, que, por sua vez, irá impulsionar o caudal mãe até ao filtro de mangas, M1-1603, onde se procede à extração do PTA e do p-toluico, como já foi descrito anteriormente. De referir ainda que as letras A e B representam cada, uma bomba com as mesmas características, que operam alternadamente sobre o mesmo caudal, o que permite evitar interrupções no processo, em possíveis casos de avaria ou quando existe necessidade de se proceder à manutenção de um dos equipamentos.

Relativamente à fração de vapor que sai pelo topo do F1-1630, será, na fase seguinte, conduzida até ao equipamento designado por E1-1631. O E1-1631 é um condensador vertical de caixa e tubos que será dimensionado para condensar a quase totalidade do caudal gasoso. A corrente condensada irá posteriormente ser conduzida para o Vent scrubber (F1-1615) já existente na unidade, onde será efetuada a regeneração da água processual, a partir da neutralização de ácidos e de outras substâncias indesejadas [23].

O restante caudal de vapor, composto essencialmente pelos não condensáveis, é transportado para o equipamento que falta descrever deste sistema, o H1-1632. O H1-1632 corresponde a um ejetor de vapor e optou-se pela sua inclusão neste mecanismo processual, precisamente por ser uma opção simples e económica de produzir vácuo. Juntamente com a corrente de não condensáveis, entra também no equipamento um caudal de vapor de baixa pressão (4 barg), que, por consequência de etapas de compressão e expansão consecutivas é introduzido no equipamento a velocidade supersónica, gerando o vácuo mencionado. As duas correntes são então misturadas num compartimento específico do ejetor, sendo, na fase seguinte, derivado de uma nova etapa de expansão, projetadas para o exterior do equipamento, de onde seguem para o vent scrubber. No F1-1615, à semelhança do que sucedeu com o caudal de condensado, será efetuada uma limpeza às substâncias não desejadas, no caso, à fração não condensável.[23]

No capítulo seguinte desta dissertação, poderão ser verificados os métodos e valores obtidos para as diferentes simulações efetuadas do modelo projetado, que tiveram um papel crucial na definição das condições ótimas de operação do sistema.



G1-1633 A/B  
 Figura 3.2 - Representação esquemática do Sistema alternativo ao permutador E1-1607

## 3.2 Simulação da Unidade Alternativa ao E1-1607

Recorrendo ao programa *Aspen Plus V11*, procedeu-se à realização de um conjunto de 3 simulações do sistema alternativo ao permutador E1-1607, descrito para o cenário 2 às temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C (tabela 3.2).

Optou-se pela utilização do método ELECNRTL (Electrolyte NRTL), uma vez que a corrente de estudo é maioritariamente aquosa, cerca de 99%, e possui eletrólitos. A lista de compostos inserida assim como a sua respetiva composição mássica pode ser consultada na tabela 1.1 [24].


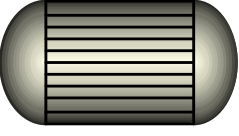
### 3.2.1 Dados e Condições Operatórias

Com a escolha do modelo já definida e com os componentes já inseridos no simulador, avançou-se para a fase seguinte, que corresponde à montagem da unidade no programa.

Esta etapa passa, num primeiro passo, por esquematizar o processo num diagrama, que envolve a seleção dos modelos unitários pré-programados pelo software que melhor representem os comportamentos reais dos equipamentos indicados e por definir a dinâmica processual da unidade em questão.

Na Tabela 3.1, encontram-se representados os modelos unitários escolhidos para a simulação da unidade alternativa ao E1-1607 do Cenário 2.

Tabela 3.1 - Modelos unitários do Aspes Plus V11 utilizados [25]

Modelo	Descrição
	<p>O <i>Flash2</i> é um modelo utilizado quando se pretende executar uma separação de fases (Vapor-Líquido). Produz uma corrente de vapor, uma corrente líquida e um fluxo de decantação de água opcional. É utilizado quando se tem por objetivo representar equipamentos com uma única etapa de separação, como: Separadores Flash e Evaporadores</p>
	<p>O <i>HeatX</i> permite executar um cálculo geral, ou mais detalhado dos valores para a maioria dos permutadores de calor de 2 correntes. Neste modelo, é possível especificar o tipo de equipamento de permuta desejado (caixa e tubos, pratos, caldeira Kettle, Termossifão...) e definir valores específicos em adição aos gerais (definição de uma condição da corrente de saída), como de resistências ao fouling. Num modo genérico, o programa retorna os valores do coeficiente geral de transferência e das restantes condições de saída para cada uma das correntes. Nos casos em que se opta pelo modo mais detalhado, o software gera uma folha de especificação TEMA para o equipamento.</p>

O segundo passo desta etapa, que é preponderante para que se possa correr o programa sem erros, corresponde à introdução das composições mássicas dos componentes da corrente de alimentação e à definição das condições operatória referentes ao mesmo caudal e aos restantes equipamentos da unidade simulada.

Como já foi mencionado anteriormente, a corrente de estudo para o cenário 2 corresponde à nº 64, tendo os valores alusivos à composição mássica, pressão e temperatura sido retirados da folha de balanços mássicos disponibilizada pela empresa. As mesmas informações podem ser consultadas na Tabela 1.1, presente no capítulo 1.

Relativamente aos restantes equipamentos da unidade, como se pretende analisar e otimizar o comportamento da dinâmica processual com a sua introdução no sistema, o estudo passa por se efetuarem várias simulações, no qual se vão variando os valores de temperatura dentro um intervalo

definido. Na tabela 3.2 são apresentados os dados de condições operatórias utilizados para cada uma das simulações.

Tabela 3.2 - Condições operatória para a simulação a 40 °C, 50 °C e 60 °C

	Simulação 1		Simulação 2		Simulação 3	
	Flash Drum (F1-1630)	Condensador (E1-1631)	Flash Drum (F1-1630)	Condensador (E1-1631)	Flash Drum (F1-1630)	Condensador (E1-1631)
Temperatura (°C)	40	-	50	-	60	-
Pressão (bar)	1,01	-	1,01	-	1,01	-
Heat Duty (KW)	0	-	0	0	0	-
Fração de Vapor	-	0,02	-	0,02	-	0,02

### 3.3 Determinação das Curvas de solubilidade dos ácidos p-toluico, benzoico e PTA

Sendo também um dos grandes desafios deste projeto otimizar o processo de recuperação do p-toluico e do PTA, através da adição desta nova unidade alternativa ao permutador E1-1607, procedeu-se ao estudo das curvas de solubilidade dos orgânicos. A determinação deste parâmetro tem uma enorme relevância para o processo, uma vez que permite efetuar uma previsão da fração de precipitado existente para uma determinada temperatura de operação do sistema, sendo um fator crucial na escolha da mesma para o projeto em estudo.

O primeiro passo consistiu em analisar as curvas de solubilidade calculadas pelo programa *Aspen Plus V11* para os compostos indicados. Como já foi referido no subcapítulo 3.2, o *Aspen* foi o software escolhido para fazer a simulação da unidade de cristalização alternativa ao E1-1607, havendo, dessa forma, a necessidade de perceber se o programa será capaz de prever a precipitação dos orgânicos para o intervalo de temperatura definido. Com essa finalidade, recorreu-se à ferramenta *Solubility* da secção de *Analysis*, tendo-se definido a água como solvente, com o caudal indicado (150078 Kg/hr) que corresponde ao caudal médio histórico da zona de estudo, e como soluto os compostos: ácido p-toluico, PTA e ácido benzoico. Existiu a necessidade de adicionar o ácido Benzoico ao grupo de

soluções a analisar, uma vez que se pretende estudar o comportamento para o intervalo de temperatura considerado, visto que não existe qualquer interesse na sua recuperação, podendo esta ser até nociva para o processo em geral.

Efetuaram-se então 3 análises, uma para cada um dos compostos considerados.

De um modo geral, as análises de solubilidade efetuadas no Aspen apresentaram-se pouco fiáveis, o que levou a que se fizesse um estudo mais cuidado e mais preciso deste parâmetro. Dessa forma, optou-se por se realizar uma análise laboratorial nas instalações da empresa a uma amostra de licor mãe do An-1601/1, que corresponde a um ponto de recolha situado na corrente nº64. No estudo elaborado optou-se por recorrer à tecnologia HPLC, High Performance Liquid Chromatography por ser um método analítico bastante preciso na identificação e quantificação de compostos em soluções de mistura, ou seja, por outras palavras, permite determinar a quantidade de cada composto em solução possibilitando assim perceber a fração que precipitou. [26]

A experiência laboratorial realizou-se no dia 25/07/2022, segundo o protocolo seguinte:

- 1) Recolher 200 ml da amostra de licor mãe (An-1601/1) para um gobelet
- 2) Termostatar a solução até à temperatura indicada numa manta de aquecimento e sob agitação constante.
- 3) Após a solução estabilizar na temperatura desejada, submetemos a fase líquida ao HPLC. Esta etapa é composta por 2 fases, sendo que a primeira consiste na calibração do equipamento para os compostos de interesse, que se efetua a partir de uma primeira leitura com uma amostra standard, no qual se tem por objetivo determinar os tempos de retenção associados a cada uma das moléculas. A segunda fase corresponde então em pipetar 20 µL da solução para o vial e esperar que o aparelho efetue a leitura.
- 4) Após se efetuar o registo dos valores da solução, é feita uma limpeza ao equipamento, sendo posteriormente repetidos os passos do 2-4 para as restantes temperaturas em análise.

De referir ainda que, a leitura das amostras foi feita segundo um padrão decrescente da sua temperatura, ou seja, da mais quente para mais fria, de modo a seguir um padrão de análise progressivo.

Na figura 3.3, encontra-se representada a montagem do processo descrita no procedimento



Figura 3.3 - Bancada Laboratorial da Experiência

## 3.4 Dimensionamento dos Equipamentos da Unidade Alternativa E1-1607

### 3.4.1 Dimensionamento do Flash

O *Flash Drum* é, seguindo a dinâmica processual, o primeiro equipamento da unidade. Assim sendo, optou-se por iniciar por aqui a linha de dimensionamentos, visto que os restantes equipamentos da unidade estão dependentes das características do modelo a definir para o *Flash Drum*.

O método relativo ao dimensionamento do *Flash Drum* foi dividido em 4 passos, tal como está esquematizado na figura 3.4 [27,28].

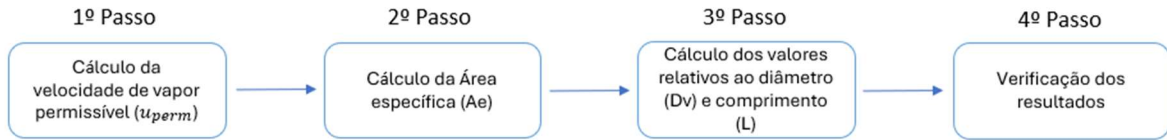


Figura 3.4 - Etapas do dimensionamento do Flash Drum [27,28]

O primeiro passo do dimensionamento corresponde então ao cálculo do  $u_{perm}$  (velocidade permissível). Para que seja possível estimar a velocidade permissível, é antes necessário fazer o levantamento de parâmetros como os caudais de líquido e vapor ( $Q_L$ ,  $Q_V$ ), das densidades líquido e vapor ( $\rho_L$ ,  $\rho_V$ ) e da viscosidade do líquido ( $\mu_L$ ). Os dados mencionados serão obtidos no âmbito da simulação efetuada para a unidade no *Aspen plus*, uma vez que estão dependentes da temperatura de operação do equipamento, que será definida na sequência desse estudo.

Começou-se por calcular o  $F_{lv}$  através da equação 3.1. O  $F_{lv}$  representa uma correlação entre a fase líquida e a fase de vapor e é uma variável determinante para que se possa efetuar o cálculo do parâmetro seguinte, o  $K_{Drum}$ .

$$F_{lv} = \frac{Q_L}{Q_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad (3.1)$$

O  $K_{Drum}$  é uma constante empírica e obtêm-se efetuando-se o cálculo exibido na equação 3.2. As letras A, B, C, D e E representam valores padrão associados dimensionamento do Flash, estando estes representados na *tabela x*, que pode ser consulta em anexo.

$$K_{Drum} = e^{A(LnF_{lv})^0 + B(LnF_{lv})^1 + C(LnF_{lv})^2 + D(LnF_{lv})^3 + E(Ln_{lv})^4} \quad (3.2)$$

Após ter sido obtido o valor referente ao  $K_{Drum}$ , estão reunidas as condições para se proceder ao cálculo do  $u_{perm}$ . A velocidade permissível é descrita como a velocidade máxima que um fluido pode circular sem provocar erosão no equipamento, sendo que a equação 3.3 designa o método utilizado para estimar o seu valor.

$$u_{perm} = K_{Drum} \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_V)}{\rho_V}} \quad (3.3)$$

Já tendo obtido o valor da velocidade permissível, podemos prosseguir com o cálculo das especificações do tanque. O passo seguinte passou por determinar a dimensão da área da secção transversal do tanque. A  $A_e$  corresponde à área que se obtém quando se corta perpendicularmente um objeto tridimensional num determinado ponto com um plano axial. No caso específico, sendo o Flash Drum um vaso cilíndrico, obtém-se uma área circular. Como se pode verificar na equação 3.4, calcula-se partindo da divisão do caudal de vapor ( $Q_V$ ) pelo denominador composto pela multiplicação entre a velocidade permissiva e a densidade do vapor. Aparece ainda associado à parcela o 3600 para ajuste de unidades, uma vez que se pretende efetuar o cálculo em horas.

$$A_e = \frac{Q_V}{3600 \times u_{perm} \times \rho_V} \quad (3.4)$$

Com o valor da  $A_e$  já definido, é possível progredir para o passo seguinte, que corresponde ao cálculo das dimensões específicas do Flash. Nesta etapa começa-se por calcular o diâmetro do equipamento através da equação 3.5, que corresponde a uma transformação da clássica fórmula da área do círculo.

$$D = \sqrt{\frac{A_e \times 4}{\pi}} \quad (3.5)$$

A partir desta variável, estão reunidas as condições para que se possa estimar a altura do tanque. A fórmula geral que define este parâmetro encontra-se representada na equação 3.6, sendo esta essencialmente composta pela soma de 3 componentes ( $h_v, h_f, h_L$ )

$$H = h_v + h_f + h_L + 0,4 \quad (3.6)$$

O  $h_L$  corresponde ao valor da altura média da fase líquida dentro do Flash. O seu cálculo encontra-se dividido em 2 fases, sendo estas representadas pelas equações 3.7 e 3.8. A primeira fase, tal como está descrito na equação 3.7, consiste no cálculo do Volume do líquido ( $V_L$ ). Para este efeito, foram considerados os parâmetros caudal da fase líquida ( $Q_L$ ), densidade do líquido ( $\rho_L$ ) e tempo de residência ( $\tau$ ).

$$V_L = \left(\frac{Q_L}{\rho_L}\right) \times \tau \quad (3.7)$$

Relativamente à segunda fase, corresponde ao cálculo efetivo do hl. Recorreu-se à fórmula do volume do cilindro, de forma a retirar o valor da altura do líquido. A equação mencionada encontra-se representada em baixo.

$$h_L = \frac{V_L}{A_e} \quad (3.8)$$

O  $h_f$  representa a altura relativa à zona de alimentação. Normalmente, esta secção é descrita como uma margem de segurança para o volume de líquido, garantindo condições de segurança de operação para um possível caso de alteração de fluxo. Na equação 3.9, encontra-se explícito o cálculo efetuado para este parâmetro, no qual se considera o seu valor como sendo metade do valor estimado para o diâmetro do equipamento ( $D$ ).

$$h_f = \frac{D}{2} \quad (3.9)$$

Por fim, o  $h_v$  corresponde à altura que se estima que a massa de vapor ocupe dentro do Flash Drum. Considera-se o seu valor seja igual valor do diâmetro calculado, tal como está demonstrado na equação 3.10. Relativamente à constante 0,4, representa o valor base atribuído à *Demister pad*. A *Demister pad* ou, traduzindo para o português, almofada do desembaciador, é, como o próprio nome indica, um cobertor poroso que tem como função filtrar as partículas suspensas que são arrastadas pela massa de vapor.

$$h_v = D \quad (3.10)$$

O 4º e último passo consiste em verificar e validar os resultados obtidos. O método utilizado para se obter essa validação dos parâmetros calculados faz-se estimando a razão entre os valores do diâmetro e da altura obtidos  $\left(\frac{L}{D}\right)$  e comparando-a com o intervalo padrão aplicado, situado entre os 3 – 5.

$$5 > \frac{H}{D} > 3$$

### 3.4.2 Dimensionamento do Condensador

O equipamento que se segue ao Flash Drum é o condensador. Consiste num tipo de permutador de calor que tem como função condensar o caudal de vapor produzido na etapa anterior através

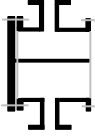
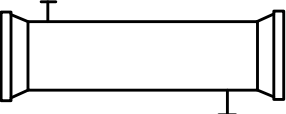
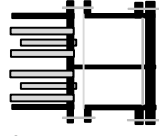
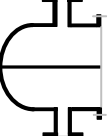
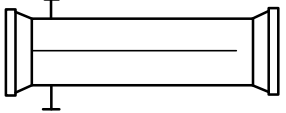
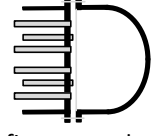
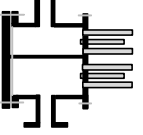
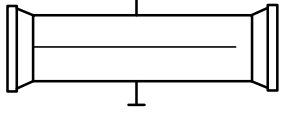
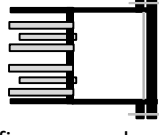
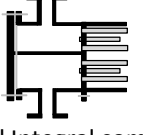
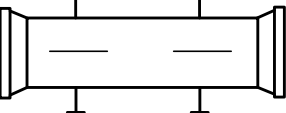
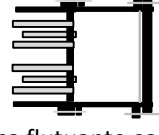
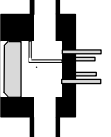
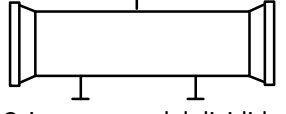

do processo de transferência de energia gerado pela adição de uma corrente de utilidade mais fria. Normalmente é utilizada água de refrigeração a cerca de 22 °C e 1 barg.

Relativamente à constituição do condensador, optou-se pela seleção da geometria de caixa e tubos, por ser um modelo pouco dispendioso, eficiente na transferência de calor, bastante acessível para operações de manutenção e reparação e que permite manter as perdas de pressão em valores mínimos, o que é bastante relevante para um processo de condensação. Dentro do modelo escolhido (caixa e tubos), existem vários tipos de designs que podem ser adotados, que variam consoante o tipo de função para o qual se projeta o permutador.

Na tabela 3.3, encontram-se representados os vários moldes de estrutura existentes para este tipo de equipamento. Cada coluna representa uma divisão do permutador e cada célula está identificada por uma letra. O método de seleção do design de um permutador é muito simples, uma vez que consiste em escolher de cada uma das colunas a letra que represente o protótipo desejado, formando no final uma sigla, que será usada para identificação ao fornecedor.

Assim sendo, o primeiro passo tendo em vista o dimensionamento do futuro condensador passou por definir o design a adotar. Nos critérios utilizados, optou-se pela escolha do modelo BEM por ser uma das opções mais económicas e mais versáteis dentro do mercado dos permutadores. É composto por uma cabeça frontal estacionária do tipo *Bonnet*, representada na tabela 3.3, pela letra B, por ser a solução menos dispendiosa dentro da categoria no qual está inserida. Relativamente ao tipo de corpo, apresenta tubos estreitos de uma passagem (categoria E), visto que é uma opção mais flexível, quando comparada com os restantes designs de estrutura, nomeadamente na medida que permite executar um mecanismo de fluxo de contracorrente puro. Por fim, no que corresponde ao design escolhido para a cabeça traseira, é bastante semelhante ao do tipo B, no sentido que também apresenta uma geometria meio circular, no entanto contrariamente à parte superior, tem incorporado um defletor que está projetado para evitar que o fluxo de condensado se associe à fração gasosa que será ventilada [29].

Tabela 3.3 - Modelos de Cabeça e corpo de permutadores (adaptado de "TEMA nomenclature. © 1988 by Tubulare Exchanger Manufacturers Association")

	Tipos de cabeças estacionárias		Tipos de Corpo	Tipos de Cabeça Traseira
A	 Canal e tampa removível	E	 Caixa com uma passagem	 Tubos fixos com cabeça estacionária do tipo "A"
B	 Bonnet (cobertura integral)	F	 Caixa com duas passagens e baffle longitudinal	 Tubos fixo com cabeça estacionária do tipo "B"
C	 Canais integrais com tubos e cobertura removível (Tipo I)	G	 Caixa de Fluxo dividido	 Tubo fixo com cabeça estacionária do Tipo "B"
N	 Canal Integral com tubos e cobertura removível (Tipo II)	H	 Caixa de Fluxo dividido duplo	 Cabeça flutuante com empacotada externamente
D	 Fechadura especial de alta pressão	J	 Caixa com caudal dividido	 Cabeça flutuante com dispositivo de apoio

O diagrama de blocos apresentado na figura 3.5, foi baseado num flowchart retirado do livro “*Chemical Engineering Design - Coulson and Richardson 4th Edition*” e representa as etapas necessárias para o dimensionamento do condensador. [28]

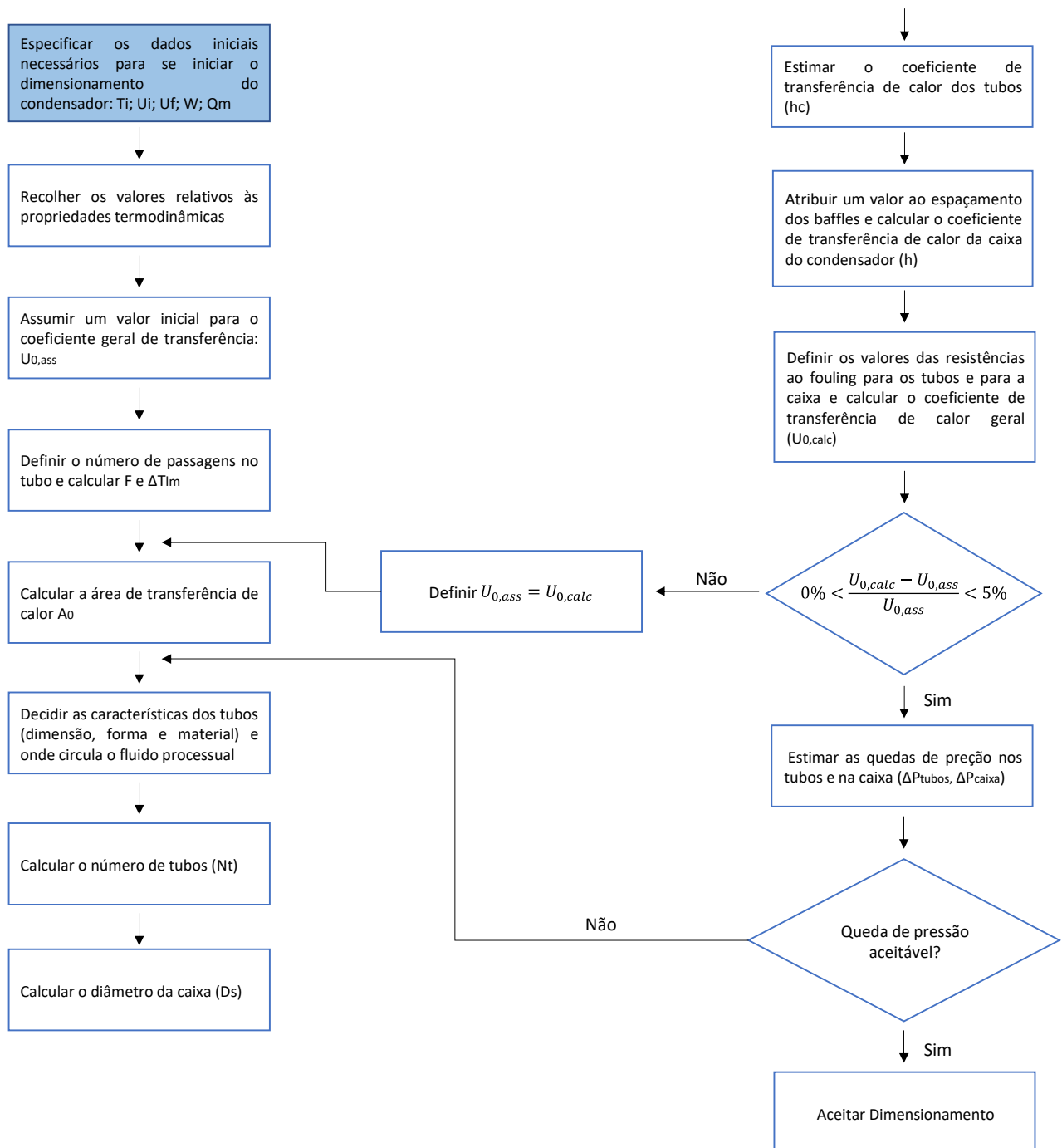


Figura 3.5 - Fluxograma de dimensionamento do condensador [28]

O primeiro passo passa por recolher os valores referentes à temperatura inicial da corrente mãe ( $T_i$ ), às temperaturas final e inicial do caudal de utilidade ( $U_i, U_f$ ), ao caudal da corrente mãe ( $Q_m$ ) e ao calor transferido (W). Os dados mencionados foram retirados da simulação efetuada no Aspen, estando inteiramente dependentes do estudo de otimização do *Flash Drum*.

Na etapa seguinte recolheram-se os valores relativos às propriedades termodinâmicas de cada uma das correntes. Neste grupo estão incluídas propriedades como a densidade ( $\rho_t, \rho_s$ ), a viscosidade ( $\mu_t, \mu_s$ ) e a velocidade gravítica ( $g$ ).

O 3º passo antecede o início da elaboração dos cálculos efetivos. Esta fase passa por atribuir um valor inicial para o coeficiente geral de transferência de calor ( $U_{0,ass}$ ). Para o caso específico, retirou-se o valor 700 da literatura, que corresponde à quantia padrão considerada para casos onde se pretende condensar correntes de vapor de orgânicos.

O primeiro cálculo efetuado, consiste na determinação da temperatura logarítmica média ( $\Delta T_{lm}$ ). Tendo esse objetivo, utilizaram-se os valores da temperatura inicial e final da utilidade, a temperatura de saturação, que corresponde à temperatura inicial da corrente mãe, e o fator de correção ( $F_t$ ), tal como está demonstrado na equação 3.11.

$$\Delta T_{lm} = F_t \frac{(U_2 - U_1)}{\ln\left(\frac{T_1 - U_1}{T_1 - U_2}\right)} \quad (3.11)$$

Para o caso de estudo, como o condensador projetado apenas possui uma passagem nos tubos, considera-se que  $F_t$  assume o valor de 1, visto que o equipamento com estas características apresenta um comportamento ideal relativo ao mecanismo de circulação dos fluidos em contracorrente.

Na etapa seguinte pretende-se estimar o valor da área de transferência de calor ( $A_0$ ). Na equação 3.12, é apresentada a fórmula relativa ao cálculo do  $A_0$ , que se obtém através da divisão do calor transferido (w) pelo valor resultante da multiplicação da temperatura logarítmica média com o coeficiente geral de transferência de calor definido.

$$A_0 = \frac{W}{U \times \Delta T_{lm}} \quad (3.12)$$

Após já se ter descoberto os valores relativos aos parâmetros mais gerais de uma operação de transferência de calor, foi necessário efetuar a definição das características mais específicas do

equipamento. Dessa forma, no 6º passo optou-se por começar a definir as particularidades referentes aos tubos. Foram atribuídos valores padrão à altura ( $L$ ) e diâmetro ( $d_0$ ) dos tubos, definido o tipo de material e o tipo de arranjo geométrico dos mesmos dentro do corpo do condensador.

Optou-se pela escolha de uma disposição triangular, por ser aquela que apresenta melhor eficiência de transferência de calor, visto que esta geometria permite distribuir os tubos num arranjo mais compacto, otimizando a superfície de transferência de energia. Na figura 3.6, está representado um esquema da geometria referida, onde  $p_t$  corresponde à distância entre os centros dos tubos. Considera-se que o valor de  $p_t$  é cerca de 125% de  $d_0$ .

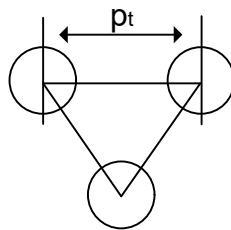


Figura 3.6 - Disposição triangular dos tubos no interior do condensador

Relativamente ao tipo de material escolhido, selecionou-se aço inoxidável, por ser um revestimento bastante acessível no mercado e por ser bastante mais resistente à corrosão, o que faz com que seja mais durável, não sendo necessárias grandes ações de manutenção.

Com os parâmetros relativos às dimensões específicas já definidos, foi possível proceder ao cálculo do número de tubos do condensador. Na equação 3.13 encontra-se exposta a fórmula utilizada para estimar o  $N_t$ , na qual são utilizadas as medidas do diâmetro e comprimento dos tubos, definidas no passo anterior, e o valor da área de permuta de calor calculado durante este procedimento.

$$N_t = \frac{A_0}{d_0 \times L \times \pi} \quad (3.13)$$

Seguindo a mesma linha, na etapa seguinte avançou-se para o cálculo do diâmetro da caixa ( $D_s$ ). O  $D_s$  obtêm-se através da soma entre o diâmetro do *Bundle* ( $D_{olt}$ ) com a *Clearance* ( $C_t$ ) (Equação 3.14).

$$D_s = D_{olt} + C_t \quad (3.14)$$

O Bundle corresponde ao conjunto de tubos existentes no interior do condensador. A sua área varia dependendo do tipo de geometria de disposição dos tubos que se optou por adotar. A equação representada em baixo (equação 3.15), apresenta a fórmula utilizada para calcular o  $D_{olt}$ . Para esse efeito são utilizados parâmetros como o diâmetro e número de tubos ( $d_0$  e  $N_t$  respetivamente).

$$D_{olt} = d_0 \times \left(\frac{N_t}{K_1}\right)^{\frac{1}{n_1}} \quad (3.15)$$

Relativamente ao  $K_1$  e  $n_1$  correspondem a constantes relacionadas com o tipo de geometria de arranjo e nº de passagens dos tubos, tendo sido os seus valores retirados da Tabela 3.4. Para este caso específico, tendo-se optado por tubos de 1 passagem com uma disposição geométrica triangular entre si, foram utilizados os valores 0,319 e 2,142.

Tabela 3.4 - Constantes a utilizar na equação 3.15 [28]

Triangular $p_t = 1.25d_0$					
Nº de passagens	1	2	4	6	8
$K_1$	0,319	0,249	0,175	0,0743	0,0365
$n_1$	2,142	2,207	2,285	2,499	2,675
Quadrada $p_t = 1.25d_0$					
Nº de passagens	1	2	4	6	8
$K_1$	0,215	0,156	0,158	0,0402	0,0331
$n_1$	2,207	2,291	2,263	2,617	2,643

Fonte: "Chemical Engineering Design - Coulson and Richardson 4th Edition"

Já a *clearance*, corresponde ao valor do espaçamento total existentes entre as tubagens. Considera-se que o seu valor corresponda a cerca de 25% do diâmetro do tubo, visto que é obtido partindo da subtração do  $p_t$  com  $d_0$  (equação 3.16).

$$C_t = p_t - d_0 \quad (3.16)$$

Após a obtenção dos valores relativos às variáveis associadas à composição dos tubos, avançou-se para o cálculo do coeficiente de transferência de calor ( $h_c$ ). Como já foi referido anteriormente

nesta dissertação, a condensação do caudal de vapor irá suceder-se dentro tubos verticais, nesse sentido o  $h_c$  foi estimado com base no princípio de Nusselt. Este fundamento assume essencialmente que as propriedades do condensado são independentes da temperatura da superfície, uma vez que se considera que estas são uniformes ao longo do filme e que o efeito de arrasto do vapor no suporte do condensado em queda é desprezível. A equação 3.17 apresenta a fórmula utilizada para estimar o coeficiente de transferência de calor nos tubos.

$$h_c = Nu \times k_L \times \left[ \frac{\mu_L^2}{\rho_L \times (\rho_L - \rho_v) \times g} \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.17)$$

O  $\mu_L$  representa a viscosidade da fração condensada,  $\rho_L$  e  $\rho_v$  são as densidades da fase líquida e da fase de vapor respetivamente,  $g$  a aceleração gravítica e  $k_L$  a constante de condutividade térmica do líquido. Relativamente ao  $Nu$  é definido como o número de Nusselt e o seu valor foi retirado da representação gráfica do coeficiente de condensação para tubos verticais presente no livro "*Chemical Engineering Design - Coulson and Richardson 4th Edition*", que correlaciona a equação 3.17, com o número de Reynolds ( $Re$ ) e com o número de Prandlt ( $Pr_c$ ). [28]

Nesse sentido, foi necessário calcular o número de Reynolds ( $Re$ ) e o número de Prandlt ( $Pr_c$ ). O  $Pr_c$  corresponde a uma medida adimensional, que correlaciona a viscosidade de um fluido com a sua condutividade térmica, tal como está descrito na equação 3.18.

$$Pr_c = \frac{c_p \times \mu_L}{k_L} \quad (3.18)$$

Já o número de Reynolds é também uma dimensão adimensional e é usado para avaliar a dinâmica de escoamento de um determinado fluido. Obtêm-se através da divisão do  $\Gamma_v$ , que corresponde à taxa de enchimento dos tubos verticais, pela viscosidade do condensado ( $\mu_L$ ) (equação 3.19). Analisando o gráfico apresentado na figura 14, observa-se que para  $Re > 2000$  sucede-se uma alteração na linha tendencial do gráfico, isto deve-se ao facto de a partir deste valor o regime ser considerado turbulento.

$$Re = \frac{4 \times \Gamma_v}{\mu_L} \quad (3.19)$$

Depois de obtido o valor referente ao  $h_c$ , fica apenas a faltar o valor do coeficiente de transferência de calor da caixa ( $h_s$ ) para que seja possível calcular o  $U_0$ . Nesse sentido, o passo seguinte passou por estimar  $h_s$ , no entanto antes de se proceder ao cálculo foi necessário definir alguns parâmetros base relativos à estrutura da caixa.

A partir de informação retirada da literatura, definiram-se valores para o espaçamento dos Baffles ( $l_s$ ) e para o corte dos baffles ( $l_c$ ). Os Baffles são uns painéis que existem dentro dos permutadores de calor e têm como finalidade direcionar o caudal que circula dentro do corpo do equipamento. O  $l_s$  representa o valor da distância existente 2 painéis adjacentes e, para o caso dos condensadores, considera-se que a sua medida seja igual à calculada para diâmetro do corpo (equação 3.20).

$$l_s = D_s \quad (3.20)$$

Avançou-se então para o cálculo do  $h_s$ . A equação representada em baixo (equação 3.21), apresenta a fórmula utilizada para estimar o valor do coeficiente de transferência de calor da caixa. Como podemos observar, foram utilizados parâmetros como a condutividade térmica do lado do corpo ( $k_s$ ), o número de Nusselt ( $Nu$ ) e diâmetro equivalente do lado do corpo ( $d_e$ ).

$$h_s = \frac{Nu \times k_s}{d_e} \quad (3.21)$$

A primeira medida mencionada ( $k_s$ ), corresponde mais especificamente à condutividade térmica do caudal de água de refrigeração, tendo sido o seu valor obtido aquando da simulação realizada no *Aspen*.

Relativamente ao número de Nusselt, foi calculado através da correlação exposta na equação 3.22.  $j_h$  consiste no fator de transferência de calor e varia consoante a percentagem de corte dos baffles que se assumiu. Para a maioria dos casos, é utilizado um corte dos baffle de 25%, uma vez que segundo a literatura, é o valor que melhor otimiza a distribuição do fluxo no corpo do condensador. O valor de  $j_h$  foi retirado de um gráfico que pode ser consultado na 4ª edição Coulson and Richardson, que relaciona o fator de transferência de calor com o número de Reynolds ( $Re$ ), com a percentagem de corte dos baffles e com o tipo de geometria de arranjo dos tubos. [28]

$$Nu = j_h \times Re \times Pr^{\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (3.22)$$

Neste caso, o  $Re$  utilizado é referente ao lado da caixa e calcula-se de forma ligeiramente diferente, uma vez que para este método a taxa de enchimento dos tubos ( $\Gamma_v$ ) é substituída pelo fator resultante da multiplicação entre o diâmetro equivalente ( $d_e$ ) e o caudal mássico por unidade de área ( $G_s$ ) (equação 3.23).

$$Re = \frac{G_s \times d_e}{\mu_w} \quad (3.23)$$

Por fim, no que corresponde ao diâmetro equivalente, o método utilizado para estimar o seu valor varia, à semelhança do que se sucedeu com parâmetros definidos anteriormente, com a geometria de arranjo escolhida. Como para o caso em estudo se optou pela geometria triangular, a fórmula utilizada para calcular o  $d_e$  foi a apresentada na equação 3.24.

$$d_e = \frac{1,10}{d_o} (p_t^2 - 0,917d_o^2) \quad (3.24)$$

Após já terem sido estimados os coeficientes de transferência de calor para o lado do corpo e dos tubos, foi possível avançar para o cálculo do  $U_0$ . A fórmula apresentada na equação 3.25, foi então utilizada para calcular o valor do coeficiente geral de transferência de calor.  $h_{od}$  e  $h_{id}$  representam os coeficientes de fouling para o exterior e interior dos tubos respetivamente e os seus valores associados foram baseados nos valores de *fouling* (incrustação) especificados para um equipamento já existente na empresa cujo a natureza do efluente e da utilidade são semelhantes às do estudo.

$$U_{0,calc} = \frac{1}{\frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_1} \times \frac{1}{h_i}} \quad (3.25)$$

No passo seguinte foi necessário verificar se o  $U_{0,calc}$  convergia com o valor assumido inicialmente  $U_{0,ass}$ . Essa convergência mencionada implica certificar-se se basicamente se os valores mencionados diferem em menos de 5%, tal como está demonstrado na equação 3.26. Se  $U_0$  e  $U_{0,ass}$  apresentarem uma diferença superior a 5%, procede-se a sucessivas interações até os valores convergirem.

$$0 < \frac{U_{0,calc} - U_{0,ass}}{U_{0,ass}} < 5\% \quad (3.26)$$

Após se obter a desejada convergência relativa ao valor do coeficiente geral de transferência de calor, avançou-se para o cálculo das quedas de pressão. Este é um parâmetro bastante relevante

na otimização de equipamentos de permuta de calor, nomeadamente de condensadores, visto que o seu aumento é proporcional à descida do efeito de refrigeração, o que por outras palavras significa que quanto maior o seu valor, menor será a eficiência de transferência de calor. Nesse sentido, existe um claro interesse em manter o valor da queda de pressão baixo.

Começou-se por calcular o valor da queda de pressão do lado dos tubos ( $\Delta P_{tubos}$ ) através da fórmula representada na equação 3.27.  $N_p$  corresponde ao valor do número de passagens do fluido nos tubos,  $\mu_w$  é a viscosidade do fluido nas paredes e  $m$  corresponde a uma constante que varia consoante a dinâmica do fluido, ou seja, se o regime de escoamento for laminar  $m = 0,25$ , por outro lado, se for turbulento  $m = 0,14$ .

$$\Delta P_{tubos} = N_p \left[ 8j_f \times \left( \frac{L}{d_i} \right) \times \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-m} + 2,5 \right] \times \frac{\rho u_t^2}{2} \quad (3.27)$$

Relativamente a  $j_f$ , representa o valor do fator de fricção e o seu valor, à semelhança do que se sucedeu relativamente ao  $j_h$ , foi também retirado graficamente de uma figura consultada no "*Chemical Engineering Design - Coulson and Richardson 4th Edition*", que correlaciona o fator de fricção nos tubos em função do número de Reynolds.

Por fim  $u_t$  corresponde à velocidade do fluido dentro dos tubos. Calcula-se através da fórmula apresentada na equação 3.28, no qual  $A_t$  representa a área total da secção transversal dos tubos e  $Q_v$  o caudal volumétrico de condensado. Normalmente o valor de  $u_t$  situa-se entre os 1 m/s – 3 m/s.

$$u_t = \frac{Q_v}{A_t} \quad (3.28)$$

O último passo consistiu em calcular o valor da queda de pressão na caixa do condensador ( $\Delta P_{caixa}$ ). O método utilizado foi muito semelhante ao aplicado para estimar  $\Delta P_{tubos}$ , no entanto para esta divisão são naturalmente utilizados outros parâmetros dimensionais como o diâmetro da Shell ( $D_s$ ) e o espaçamento entre baffles ( $l_s$ ), tal como está representado na equação 3.29.

$$\Delta P_{caixa} = 8j_f \times \left( \frac{D_s}{d_e} \right) \times \left( \frac{L}{l_s} \right) \times \frac{\rho u_s^2}{2} \times \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0,14} \quad (3.29)$$

O valor de  $j_f$  representa igualmente o fator de fricção, no entanto como neste caso está em análise o lado da caixa do condensador, a representação gráfica do qual foi retirado o seu valor é diferente quando comparada com a utilizada para o lado dos tubos, uma vez que  $j_f$  é representado

em função do Número de Reynolds calculado para o lado do corpo, da percentagem de corte nos baffles e pela geometria de arranjo dos tubos. [28]

Se os valores referentes à queda de pressão do lado dos tubos e da caixa se situarem dentro de um intervalo aceitável, considera-se o dimensionamento por terminado, restando apenas enviar os parâmetros estimados para futura análise e modulação. Caso contrário, se os valores diferirem com o programado, é necessário redefinir as medidas padrão relativas aos tubos e à caixa até  $\Delta P_{tubos}$  e  $\Delta P_{caixa}$  convergirem com o desejado.

### 3.4.3 Dimensionamento do Ejetor de Vapor

O último equipamento projetado para esta nova unidade de cristalização foi o Ejetor. Na figura 3.11, encontra-se representado um esquema relativo à constituição do Ejetor [30]. Como se pode observar, é composto por 3 secções: secção do Nozzle; secção de mistura; secção de difusão.

A secção do Nozzle corresponde à divisão por onde é feita a entrada dos dois fluidos e encontra-se também ela dividida em 2 partes: Nozzle Motriz (*Motive nozzle*) e Nozzle de sucção (*Suction Nozzle*). O Nozzle motriz é por onde é efetuada a alimentação do vapor e tem como finalidade provocar um aumento repentino na velocidade do fluxo (geralmente para valores supersónicos). Este aumento motivado é pelo facto deste compartimento apresentar uma fase de expansão, no qual a energia de pressão do caudal é convertida em energia cinética. Esta ação transformação cria vácuo na câmara de sucção, atraindo a massa de não condensáveis presente no condensador e promovendo a sua entrada pelo Nozzle de sucção.

A secção de mistura (*Mixing Section*), corresponde ao compartimento onde os 2 fluxos se associam. O caudal de vapor ejetado na câmara a alta velocidade funde-se com o a massa de não condensáveis transmitindo energia cinética suficiente para que a mistura seja ejetada pela zona de descarga.

Por fim, a secção de difusão (*Diffuser*) corresponde à zona de descarga mencionada. É composta por um tubo que se vai gradualmente expandindo, fazendo com que, contrariamente ao que se sucede na secção do Nozzle, ocorra uma desaceleração da velocidade e um conseqüente aumento da pressão no fluxo. [31]

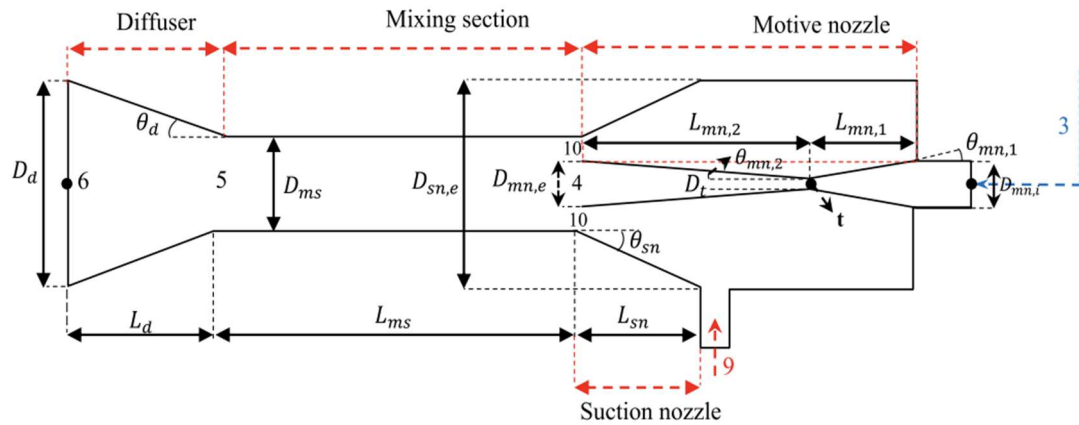


Figura 3.7 - Representação esquemática de um ejetor de vapor [30]

Adaptado de: A. Khosravi *et.al.* (2018)

O dimensionamento do ejetor visa, numa primeira etapa, definir o número de estágios pretendidos. Na tabela 3.5, encontra-se representado um quadro, no qual o número de estágios está definido em função da pressão de sucção [32]. O método de definição de estágios do ejetor, passa então por consultar nos resultados referentes à simulação em *Aspen* a pressão do caudal de não condensáveis ejetado e verificar em qual dos intervalos apresentados na tabela se enquadra.

Tabela 3.5 - Intervalos usuais de pressão de sucção aplicados na indústria para diferentes nº de estágios. [32]

Nº de Estágios	Pressão de Sucção (mmHg abs)
1	50 >
2	4 – 10
3	0,8 – 1,5
4	0,1 – 0,2
5	0,01 – 0,02
6	0,001 – 0,003

Adaptado de: Ludwig, E.E. (1999)

O passo seguinte passou por estimar o valor  $R_\alpha$ , que corresponde à razão entre a massa de vapor e a massa de gases não condensáveis.  $R_\alpha$  foi obtido partindo da análise do gráfico representado

na figura 3.8 [32], tendo sido para esse efeito utilizados os valores já definidos da pressão de sucção e do nº de estágios.

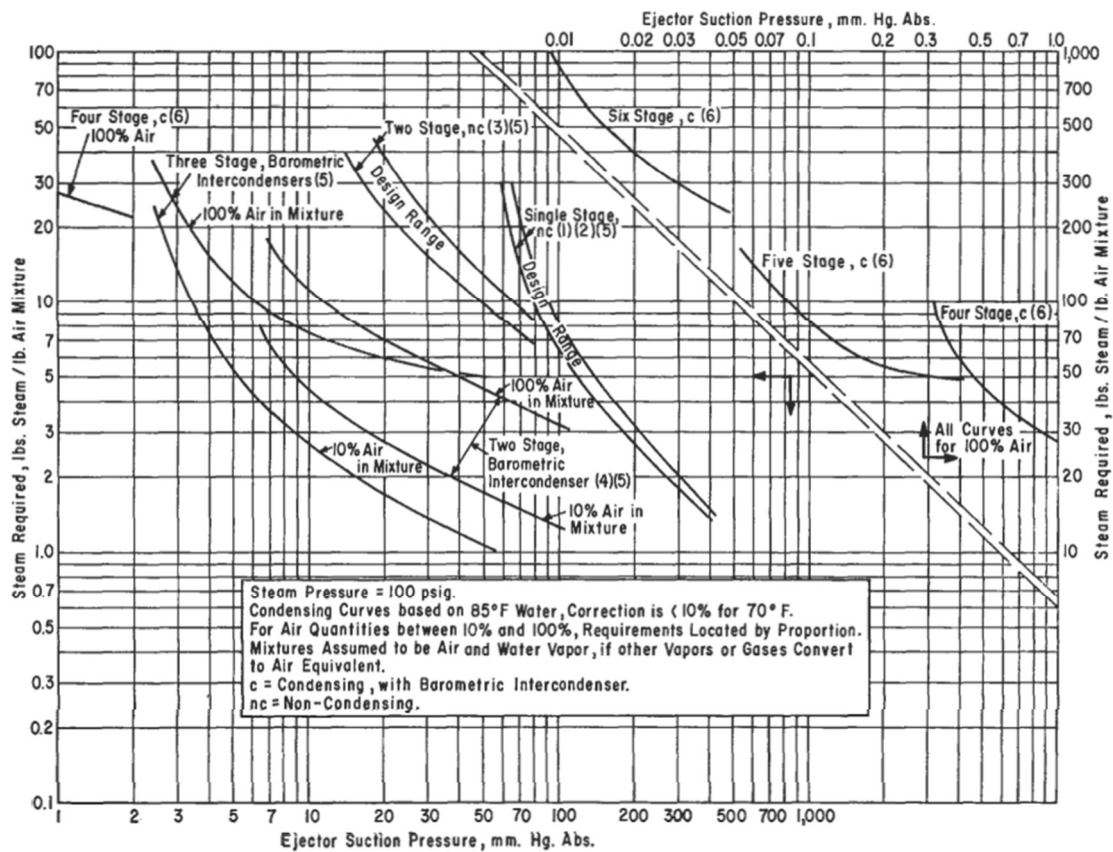


Figure 6-25. Estimating steam requirements for ejectors.

Figura 3.8 - Estimativa das necessidades de vapor para os Ejetores [32]

Fonte: Ludwig,E.E. (1999)

Estimaram-se de forma semelhante os valores relativos à pressão de vapor ( $P_v$ ) e à quantidade de gás a mover ( $Q_g$ ) através da consulta de duas representações gráficas retiradas do manual " *Applied process design for chemical and petrochemical plants Volume 1, 3rd edition*". Ambos os parâmetros foram calculados em função dos valores da Pressão de Sucção e do número de estágios definido.

Por fim, após reunir todos os valores referentes às condições do vapor e do caudal gasoso, foi possível proceder ao cálculo da quantidade de vapor necessário a injetar no sistema. A equação 3.30, apresenta a fórmula utilizada para estimar  $Q_v$ .

$$Q_v = R_\alpha \times Q_g \quad (3.30)$$

Foi ainda estimado o do volume de gás sugado ( $V_{gás}$ ). Esse valor obteve-se mais uma vez graficamente, através do cruzamento dos valores referentes à pressão de sucção e à quantidade do caudal gasoso. O gráfico referido pode ser consultado no manual "*Applied process design for chemical and petrochemical plants, Volume 1, 3rd edition*". [32]

### **3.5 Estudo de Precipitação do Co e Mn numa amostra de Licor mãe através da adição de uma solução de Soda cáustica**

Tendo em vista a comprovar a viabilidade do projeto, foi necessário realizar uma análise aquela que é o objetivo primordial deste trabalho, a recuperação do cobalto e do manganês. Assim sendo, planeou-se um estudo laboratorial que teve em vista dois objetivos: Numa primeira etapa verificar o gasto de NaOH utilizado para estabilizar a amostra em cada um dos pontos de pH considerados; A segunda fase consistia em quantificar para cada ponto, a massa de Co e Mn que precipitou.

A atividade decorreu entre os dias 13/07/2022 e 14/07/2022, nas instalações da empresa. O intervalo de estudo de pH considerado situou-se entre os [9;11], tendo sido elaboradas 5 amostras de 200 ml cada de licor mãe de dias distintos do ponto de amostragem An-1602/3, que corresponde à zona de recolha de amostras situada a jusante do M1-1603. O procedimento seguido foi o apresentado em baixo [6]:

- 1) Estabilizar a amostra entre os 21 °C – 22 °C (figura 3.9) e verificar o valor de pH inicial ( $pH_0$ ).
- 2) Preparar 1L de solução aquosa de NaOH 5% w/w. Não se optou pela solução de NaOH 50% w/w que é requerida para o contexto industrial, pelo facto de a soda cáustica ser uma base forte, não sendo possível verificar com tanta clareza a mudança de pH para a dimensão da amostra considerada.
- 3) Colocar o frasco com a amostra numa placa de agitação com o respetivo agitador magnético e definir uma rotação de cerca de 200 rpm.

- 4) Titular a amostra de licor mãe com a solução de soda Cáustica. A adição de NaOH é efetuada gota a gota, sendo bastante importante ir registando regularmente a alteração do pH verificada no medidor digital (figura 3.10).
- 5) Após a solução estar alcalinizada no valor de pH pretendido, são retirados 20 mL da amostra do frasco.
- 6) A fração retirada é em seguida acidificada com uma gota de HNO<sub>3</sub> de forma a baixar o pH da solução para os 4-5.
- 7) No passo seguinte, é elaborada uma análise à espectrofotometria da solução. Calibrou-se, numa primeira etapa, o equipamento para a leitura do cobalto, através da inserção do valor do seu comprimento de onda, conhecido da literatura, no sistema. Realizou-se uma primeira leitura a uma amostra de branco, com o intuito de verificar o bom funcionamento do aparelho. Antes de se efetuar a análise à amostra em estudo, procedeu-se à leitura de uma fração de solução mãe nas condições iniciais, com o intuito de determinar a quantidade inicial de cobalto.
- 8) Repetiu-se o passo anterior para o manganês.
- 9) Por fim, após se obterem todos os valores referentes à amostra em estudo, repetiu-se os passos 1 – 8 para os restantes valores de pH de interesse.

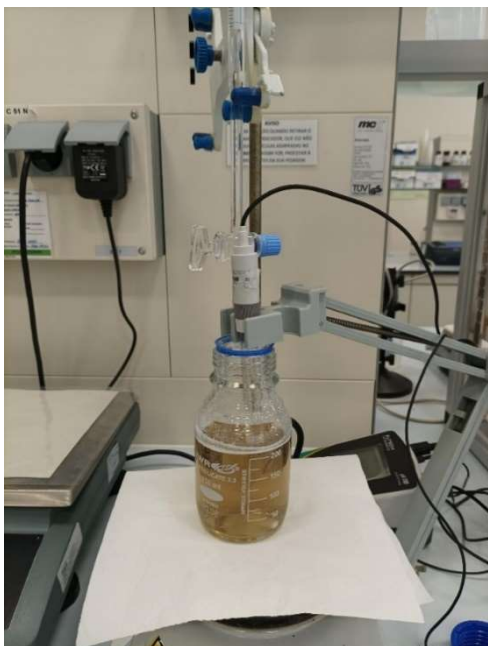


Figura 3.10 - Titulação da amostra da amostra An-1602/3 com uma solução de soda cáustica



Figura 3.9 - Estabilização da amostra de An-1602/3

### 3.6 Estudo da determinação da resistência do bolo e da resistência do filtro

A resistência do bolo ( $\alpha$ ) e a Resistência do filtro ( $R_m$ ) são 2 parâmetros determinantes para que se possa efetuar a projeção de um equipamento de filtração, no caso em estudo, filtro de prensa. Nesse sentido foi crucial elaborar um estudo que tivesse como finalidade a sua determinação.

As equações 3.31 e 3.32 representam o modelo geral de filtração para bolos compressíveis e incompressíveis [33]. Como veremos mais adiante no capítulo relativo ao dimensionamento dos filtros de prensa, a compressibilidade é uma medida que descreve o bolo quanto à sua uniformidade e à sua regularidade comportamental quando sujeito a variações termofísicas.

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu_f}{A \cdot \Delta P} \left( \frac{\alpha \cdot V \cdot x}{A} + R_m \right) \quad (3.31)$$

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu_f}{A \times (\Delta P)} \left( \frac{\alpha' \times (\Delta P)^n \times V \times x}{A} + R_m \right) \quad (3.32)$$

Como podemos observar nas equações apresentadas, o modelo varia com os valores do volume e tempo de filtração. Assim sendo, para determinar os parâmetros desejados foi necessário realizar uma análise ao comportamento das duas variáveis para o bolo de Co e Mn em estudo.

Realizou-se então no dia 13/09/2022, no laboratório da empresa, uma filtração a vácuo, no qual o objetivo primordial consistiu em registrar o tempo em que o equipamento demora a filtrar a totalidade do bolo. O procedimento seguido foi o apresentado em baixo:

- 1) Pesou-se o filtro e o Kitosato numa balança analógica e registou-se respetivos os valores obtidos
- 2) Mediu-se a temperatura da amostra e o diâmetro interior do funil ( $\emptyset$ )
- 3) Procedeu-se à montagem do sistema de filtração. Colocou-se o Kitosato com o funil de Buchner e o respetivo filtro associados, no topo do elevador e ligou-se a mangueira da bomba a vácuo

- 4) Colocou-se a amostra a filtrar numa placa de agitação com o respetivo agitador magnético de forma a homogeneizar a amostra
- 5) Adicionou-se 20 mL da amostra homogeneizada ao filtro e cronometrou-se o tempo até a solução estar completamente filtrada.
- 6) Retirou-se o kitosato do elevador após o desconectar à mangueira da bomba. Esta etapa tem que ser executada com especial cuidado, de forma a não destabilizar o bolo contido no filtro.
- 7) Pesou-se a solução filtrada e anotou-se o valor obtido ( $m_{fk}$ ). A partir da massa obtida, foi possível calcular o volume da solução filtrada através da fórmula seguinte:

$$V_f = \frac{m_{fk} - m_k}{\rho_l}$$

- 8) Colocou-se novamente o kitosato na montagem inicial e repetiram-se os passos do 3 ao 7 até o filtro colmatar.
- 9) No final da filtração, removeu-se o filtro da montagem com especial cuidado e transportou-se o mesmo para a estufa, onde se procedeu à fase de Secagem. Deixou-se o bolo a secar durante cerca de 2 horas.
- 10) Após o bolo estar seco, pesou-se o filtro na balança analógica e registou-se a massa obtida ( $m_{sk}$ ).

### 3.7 Estudo de Acidificação do caudal clarificado

O último estudo laboratorial realizado teve como finalidade analisar a acidificação do caudal clarificado. Esta corrente corresponde à corrente que sai pelo topo do clarificador (corrente 74) e terá como destino a estação dos buffers. Como consequência da etapa de adição de soda cáustica efetuada a montante do clarificador, o caudal mencionado possui um pH alcalino (entre 9 e 11). Nesse sentido, impôs-se a necessidade de proceder à sua acidificação, visto que se pretende evitar que o pH seja crítico para as reações biológicas, que se sucedem na secção de tratamento anaeróbio, a jusante dos buffers.

Atualmente no processo, a ligação existente entre a zona de tratamento do licor mãe e a secção do Buffers é efetuada pela tubagem onde circula o caudal de filtrado do filtro de Mangas (M1-1603). Esta linha possui um nó de adição, no qual se processa a junção do efluente da coluna de extração de solvente D1-631 com a corrente circulante. Este caudal proveniente da coluna D1-631 é composto na

sua maioria por água processual e por cerca de 0,1 % (w/w) de ácido acético, sendo naturalmente um efluente ácido.

Dessa forma, considerando que na nova unidade de recuperação de metais projetada, a corrente de filtrado do filtro de mangas será substituída nesta dinâmica processual pelo caudal de clarificado, a primeira fase do estudo proposto consistiu em analisar se seria possível neutralizar a solução de clarificado com efluente de D1-631. Estabeleceu-se como ponto de referência pH=6,7. A amostra do caudal ácido foi recolhida da zona de amostragem An-602 e utilizou-se a solução de pH=11 resultante da etapa de filtração do estudo anterior em representação do clarificado, uma vez que se afigura como o pior cenário, sendo a partir deste possível prever o resultado para os restantes valores de pH considerados.

A segunda fase do estudo, foi definida como uma etapa de correção de pH, sendo apenas aplicada cada caso o valor obtido não coincidissem com o pretendido. Consistiu na adição de uma solução de HCl 0,5%.

O procedimento executado encontra-se representado em seguida:

- 1) Preparou-se 300 ml da amostra de mistura num gobelet, composta por 5 partes da solução alcalina pH=11 para 1 parte da solução An-602.
- 2) Verificou-se o pH da amostra obtida, utilizando o medidor analógico de pH
- 3) Caso a amostra não verificasse o valor de pH pretendido, colocar a mistura numa placa de agitação com o respetivo agitador magnético e meter o aparelho a operar a 200 rpm
- 4) Preparou-se 20 ml de solução de HCl 0,5% (w/w) e transferiu-se para uma bureta volumétrica.
- 5) Efetuou-se a montagem representada na figura 3.11, onde o sensor do medidor e a bureta se encontram suspensos com o auxílio do suporte.
- 6) Procedeu-se à titulação, adicionando gota a gota a solução de HCl à amostra até o pH estabilizar nos 6,7.
- 7) Registou-se a quantidade de HCl gasta.

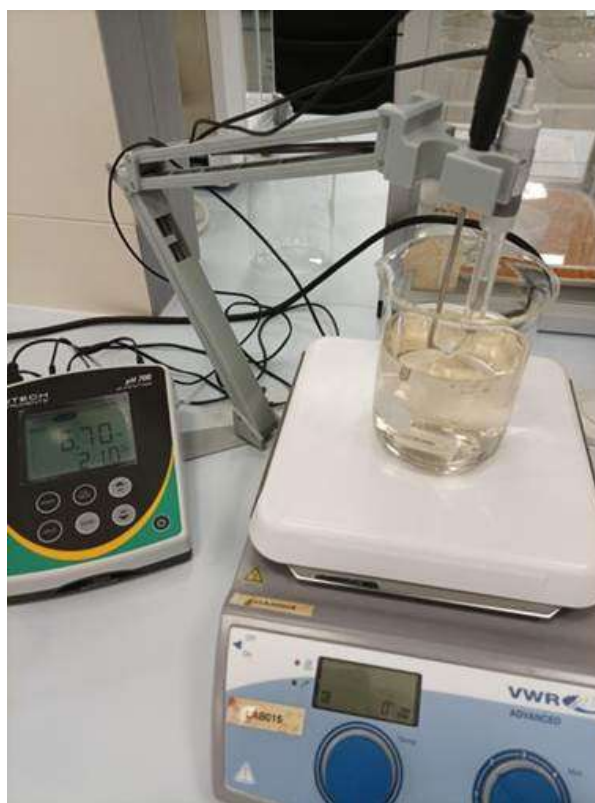


Figura 3.11 - Montagem do sistema para acidificação da amostra

### **3.8 Dimensionamento dos Equipamentos da unidade de extração do Co e Mn**

#### **3.8.1 Dimensionamento de Tanques e Agitadores**

A unidade de extração de cobalto e manganês projetada possui 3 tanques, sem contabilizar com os de floculação, uma vez que se considera que estes estão integrados no clarificador. Fazem parte deste grupo o tanque de alcalinização (T1-1634), o tanque de pré-armazenamento de filtrado (T1-1640) e o Tanque de armazenamento de Clarificado (T1-1636).

Tendo em vista o dimensionamento dos tanques mencionados, foi necessário numa primeira etapa definir o tipo de geometria a adotar para cada tanque. Optou-se pela estrutura cilíndrica vertical

para os 3 tanques, uma vez que este é o tipo de forma mais indicada para soluções com sólidos suspensos e também por ser comparativamente com as restantes a solução mais económica [34].

Avançou-se então para a fase de cálculos. Começou-se por calcular o volume líquido de solução ( $V_{Líquido}$ ), tal como está demonstrado na equação 3.33.  $Q_m$  representa o caudal mássico,  $\rho$  a densidade da solução e  $\tau$  o tempo de residência do líquido dentro do tanque.

$$V_{Líquido} = \frac{Q_m}{\rho} \times \tau \quad (3.33)$$

Na tabela 3.6, encontram-se expostos os tempos de residência definidos para os tanques.

Tabela 3.6 - Tempos de residência atribuídos por cada um dos tanques projetados

	T1-1634	T1-1636	T1-1640
$t_r$ (min)	30	10	10

Através do volume líquido calculado, foi possível estimar o volume do tanque ( $V_{Tanque}$ ). A equação 3.34 demonstra o cálculo efetuado, no qual a constante 1,2 representa a margem de segurança de 20% considerada para todos os tanques.

$$V_{Tanque} = V_{Líquido} \times 1,2 \quad (3.34)$$

Conhecido o volume do tanque, procedeu-se ao cálculo dos parâmetros dimensionais. Sendo os tanques projetados estruturas cilíndricas verticais, a fórmula geral do seu volume é a representada na equação 3.35.

$$V_{Tanque} = \frac{\pi \times D_T^2}{4} \times L_T \quad (3.35)$$

Redefinindo a equação apresentada em cima em ordem ao diâmetro do tanque ( $D_T$ ), ficamos com a equação 3.36.

$$D_T = \sqrt{\frac{V_{Tanque} \times 4}{\pi \times L_T}} \quad (3.36)$$

Resta apenas definir a razão entre a altura e o diâmetro dos tanques  $\left(\frac{L}{D}\right)$ . Este é um parâmetro que varia consoante o tipo de geometria projetado para as estruturas. Como todos os tanques apresentam uma forma cilíndrica vertical, o valor de  $\frac{L}{D} > 1$ . Na tabela 3.7, encontram-se expostas as razões utilizadas para cada um dos tanques.

Tabela 3.7 - Razões (L/D) atribuídas a cada um dos tanques projetados

	<b>T1-1634</b>	<b>T1-1636</b>	<b>T1-1640</b>
<b>L/D</b>	1,3	3	2,3

O passo final do dimensionamento dos tanques passou por estimar os parâmetros correspondentes à pressão hidrostática ( $P_H$ ) e Pressão Total ( $P_T$ ).

A  $P_H$  corresponde à pressão que é exercida pelo líquido no fundo do tanque e calcula-se através da fórmula representada na equação 3.37.

$$P_H = \rho \times g \times L_T \quad (3.37)$$

Relativamente à  $P_T$ , obtém-se a partir da soma da pressão hidrostática ( $P_H$ ) com a pressão de operação ( $P_o$ ) (equação 3.38).

$$P_T = P_o + P_H \quad (3.38)$$

Neste capítulo, procedeu-se também ao dimensionamento dos agitadores. Na globalidade do projeto, existem 4 agitadores, que se dissociam em diferentes funcionalidades. O agitador do primeiro tanque floculação tem como finalidade homogeneizar a solução de forma a promover a agregação das partículas, sendo, portanto, uma agitação mais intensa. Por outro lado, o tipo de agitação registado

no segundo tanque de agitação, no T1-1634 e no F1-1630 é mais lenta, uma vez que nestes casos se

Agitador	1º tanque de Floculação	2º Tanque de floculação	F1-1630	T1-1634
Valor de agitação	6	2	6	3

pretende proporcionar a cristalização.

Iniciou-se o dimensionamento dos agitadores com o cálculo da altura *Batch* [35], também denominada por altura do líquido ( $L_{líquido}$ ). Como podemos constatar na equação 3.39, a fórmula utilizada é naturalmente semelhante à aplicada na determinação da altura dos tanques, só que neste caso é utilizado o valor já conhecido do Volume líquido ( $V_{líquido}$ ).

$$L_{líquido} = \frac{V_{líquido}}{\frac{D_t^2}{4} \times \pi} \quad (3.39)$$

O passo seguinte consistiu em estimar o diâmetro da pá do agitador (equação 3.40). Para esse efeito, utilizaram-se os valores do diâmetro do equipamento e da razão  $\left(\frac{D_{agitador}}{D_t}\right)$ . Este parâmetro descreve a relação dimensional existente entre o diâmetro do agitador e o diâmetro do tanque, considerando-se para os casos presentes neste estudo que o primeiro corresponde a cerca de 40% do segundo.

$$D_{agitador} = D_t \times 0,4 \quad (3.40)$$

Em seguida calculou-se a velocidade do fluido agitado ( $v_c$ ). Este valor corresponde à dinâmica que é empregue pelo fluido aquando da ação da turbina, estando nesse sentido dependente do tipo de agitação adotada. Matematicamente essa agitação encontra-se refletida numa escala compreendida entre 1 e 10, onde 1 representa um tipo de agitação lenta e suave e 10 uma agitação rápida e vigorosa. Na equação 3.41 está demonstrado o cálculo utilizado para estimar  $v_c$ , e na tabela 3.8 estão expostos os valores da escala de agitação utilizados para cada um dos casos.

$$v_c = 0,03048 * n^{\circ} \text{ escala de agitação} \quad (3.41)$$

Tabela 3.8 - Valor de agitação adotado em cada um dos tanques

Com os valores do diâmetro e da velocidade do fluido agitado estimados, avançou-se para o cálculo da taxa de circulação do fluido ( $Q_p$ ). Este valor corresponde ao volume de fluido que é

arrastado pelas pás do agitador por unidade de tempo. A fórmula utilizada para estimar  $Q_p$  foi a apresentada na equação 3.42.

$$Q_p = \frac{D^2 \times \pi}{4} \times v_c \quad (3.42)$$

Um parâmetro importante no dimensionamento das turbinas, passa por determinar a velocidade de rotação da bomba. A equação 3.43 apresenta a fórmula utilizada para calcular  $N$  em rotações por minuto.

$$N = \frac{Q_m}{N_q \times D^3} \times 60 \quad (3.43)$$

$N_q$  representa o “número do fluxo” e o seu valor varia consoante o tipo de agitador utilizado, tal como se pode observar na tabela 3.9. Para o caso em estudo, optou-se pela utilização das *PBT*. As *Pitch blade* (lâminas de passo) são os tipos de agitadores mais comuns do mercado. Possuem entre 4 e 6 pás dispostas a cerca de 45° da superfície horizontal e estão referenciados como a solução mais eficiente do mercado para misturas com sólidos suspensos [35].

Tabela 3.9 - Parâmetros do agitador [35]

Tipo de Agitador	$N_p$	$N_Q$	$(Q / P)_R$
<b>45° Pitched Blade</b>			
<b>Turbine (PBT)</b>	1.27	0.79	1.00
<b>Hydrofoil</b>	0.30	0.56	1.51
<b>Rushton</b>	5.20	0.72	0.18
<b>GL Retreat Blade*</b>	0.35	0.24	0.10
<b>GL Curved Blade Turbine **</b>	1.44	0.54	0.23

No passo seguinte pretendeu-se obter o  $N_p$ . Este valor corresponde a um parâmetro avaliativo do desempenho da força do agitador e varia, com o tipo de agitador escolhido e com o Número de Reynolds ( $N_{Re}$ ) e com o tipo de modelo de agitador escolhido. O valor de foi retirado  $N_p$  foi retirado graficamente de uma figura representada no manual "*Perry's Chemical Engineering's Handbook*". [36]

Por sua vez, o  $N_{Re}$  obteve-se seguindo um método ligeiramente do tradicional, visto que calculou com base no valor da velocidade de agitação obtido. A equação 3.44 apresenta a fórmula utilizada para estimar o número de Reynolds.

$$N_{Re} = \frac{D^2 \times N \times \rho}{\mu} \quad (3.44)$$

Por fim, estimou-se a potência necessária do motor do agitador ( $P_{Motor}$ ) [KW]. O cálculo efetuado encontra-se resumido na equação 3.45, no qual foram utilizados os valores do diâmetro do agitador ( $D_{agitador}$ ), da velocidade de agitação ( $N$ ), da força do agitador ( $N_p$ ) e densidade da mistura ( $\rho$ ). [36]

$$P = N_p \times \rho \times N^3 \times D^5 \quad (3.45)$$

### 3.8.2 Dimensionamento do Clarificador

O clarificador consiste num tanque onde se promove a deposição mecânica das partículas sólidas suspensas de uma determinada solução. Por outras palavras, é um separador de fases líquido/sólido, que utiliza o princípio de sedimentação para efetuar essa divisão de fases, onde a fração líquida consiste no caudal clarificado e sai pela zona cimeira do equipamento, enquanto a fração sólida consiste numa lama que se acumula continuamente na base do tanque, sendo removida através da ação de uma raspadora mecânica. É um equipamento bastante utilizado em processos de tratamentos de águas residuais, apresentando uma percentagem de eficiência de remoção bastante elevada (cerca de 95%). [22]

A tecnologia de clarificação possui, como já foi referido no capítulo anterior, uma etapa de pré-tratamento. Essa fase é denominada de floculação e consiste na adição de um agente químico aniónico que tem como função promover a aglomeração das partículas suspensas (catiões metálicos), formando flóculos mais densos que conseqüentemente precipitam mais rapidamente. Para o caso em estudo optou-se pela utilização de poliacrilamida (P8141E) (Verma, S. *et al*, 2010) [37], visto que é um polímero orgânico que apresenta um ótimo desempenho na remoção de catiões metálicos.

A floculação está dividida em 2 etapas. A primeira decorre no primeiro tanque onde é adicionada a solução aquosa de policrilamida e consiste numa fase mais agitada, de forma que exista a homogeneização da mistura, promovendo assim a associação do agente floculante com os catiões. Já a segunda etapa, apresenta uma agitação lenta de forma a permitir a formação de flocos de maiores dimensões [38].

O dimensionamento dos tanques de floculação é muito semelhante ao efetuado para os restantes tanques, no entanto difere no ponto em que apresentam uma geometria de base retangular. Nesse sentido, com o volume obtido através da fórmula apresentada na equação 3.46 e com o valor definido para a profundidade do tanque ( $h$ ), obteve-se a área da base ( $A_b$ ).

$$A_b = \frac{V_{Tanque}}{h} \quad (3.46)$$

Com o valor de  $A_b$  obtido, calculou-se as dimensões da largura ( $z$ ) e do comprimento ( $c$ ) da base do tanque. Este passo passou por atribuir um valor padrão à razão  $\left(\frac{z}{c}\right)$  e determinar os parâmetros através da fórmula característica da área de uma superfície retangular, tal como está demonstrado na equação 3.47.

$$A_b = z \times c \quad (3.47)$$

Relativamente ao dimensionamento do clarificador em si, a primeira fase passou por definir o modelo mais adequado para as características do caudal em estudo. Optou-se pela seleção do clarificador do tipo lamelar. Este protótipo é composto por uma multiplicidade de pratos dispostos diagonalmente, com uma inclinação que varia entre os 45º e os 60º. É normalmente utilizado nos casos em que a velocidade de sedimentação dos sólidos de um fluido é demasiado baixa, uma vez que por estarem dispostos diagonalmente, permitem reduzir até um terço a distância a percorrer por parte das partículas. Assim, os sólidos depositam-se a uma distância mais curta em cada canal, deslizando posteriormente para a base do tanque.

Começou-se por calcular a velocidade de sedimentação das partículas ( $v_s$ )[39]. Para esse efeito, foi necessário fazer o levantamento das características específicas relativas ao bolo formado, tais como o diâmetro das partículas ( $d_p$ ) e a sua respetiva densidade ( $\rho_p$ ). Considerou-se  $d_p = 10\mu m$  e  $\rho_p = 5735 \frac{Kg}{hr}$ , o método utilizado para estimar  $v_s$  encontra-se representado na equação 3.48.  $g \left[\frac{m}{s^2}\right]$  corresponde à aceleração gravítica e  $\rho_f \left[\frac{Kg}{m^3}\right]$  representa a densidade do meio.

$$v_s = \left(\frac{2}{9}\right) \times \left(\frac{\rho_p - \rho_f}{\mu}\right) \times g \times \left(\frac{dp}{2}\right)^2 \quad (3.48)$$

Em seguida definiram-se os parâmetros relativos às características dos pratos. Esta fase passou por designar o ângulo de inclinação de cada *lamela* ( $\theta$ ) e o espaçamento entre duas unidades consecutivas ( $X$ ). É muito importante definir um valor de  $X$  considerável, visto que se for muito reduzido as partículas sólidas podem sair juntamente com o caudal clarificado. Optou-se então por  $\theta = 60^\circ$  e  $X = 0,075m$ .

Com os valores característicos das medidas dos pratos descritos no parágrafo anterior, determinou-se  $A_s \left[\frac{m^2}{m^3}\right]$ .  $A_s$  corresponde à área total horizontal projetada por unidade de volume de lamas no clarificador e calcula-se segundo a fórmula representada na equação 3.49.

$$A_s = \frac{\cos \theta}{X} \quad (3.49)$$

No passo seguinte estimou-se a área total de superfície  $A_T$ . Obteve-se através da divisão do caudal volumétrico de solução mãe ( $Q_m$ )  $\left[\frac{m^3}{h}\right]$  com o valor da velocidade de Hazen. A velocidade de Hazen corresponde à velocidade mínima que as partículas sólidas devem ter para se depositarem na superfície dos pratos e para este caso considerou-se que o seu valor seria igual a  $v_s$ . O método de cálculo utilizado encontra-se representado na equação 3.50.

$$A_T = \frac{Q_m}{v_s} \quad (3.50)$$

Através dos valores de  $A_s$  e  $A_T$  obtidos, procedeu-se ao cálculo do Volume total requerido  $V_T$ . Este parâmetro representa o volume total máximo ocupado pelo fluido no clarificador e estimou-se pela fórmula apresentada na equação 3.51.

$$V_T = \frac{A_T}{A_s} \quad (3.51)$$

Por fim, calculou-se o número de pratos (*lamela*) inclinados ( $n_l$ ) necessários no clarificador. Para esse efeito foi necessário definir primeiro as medidas relativas a cada um dos pratos. Na tabela 3.10, encontram-se expostos os valores atribuídos ao comprimento ( $a$ ) e à largura ( $b$ ) das lamelas.

Tabela 3.10 - Valores atribuídos às medidas dos pratos

$a$	$b$
2,5 m	1,25 m

A fórmula utilizada para estimar  $n_p$  encontra-se representada na equação 3.52, para o qual foram também utilizados os valores da área total de superfície ( $A_T$ ) e do ângulo de inclinação dos pratos ( $\alpha$ ).

$$n_p = \frac{A_T}{a \times b \times \cos(\theta)} \quad (3.52)$$

### 3.8.3 Dimensionamento dos Filtros de Prensas

O dimensionamento do filtro de prensas foi uma das etapas mais importantes deste estudo, visto que é este equipamento que permite efetivar aquele que é o grande objetivo deste projeto, a obtenção do bolo de cobalto e manganês. O seu design foi efetuado tendo como base os resultados laboratoriais da atividade experimental “Estudo da determinação da resistência do bolo e da resistência do Filtro (subcapítulo 3.6). O procedimento seguido encontra-se resumido na figura 3.12. [40]

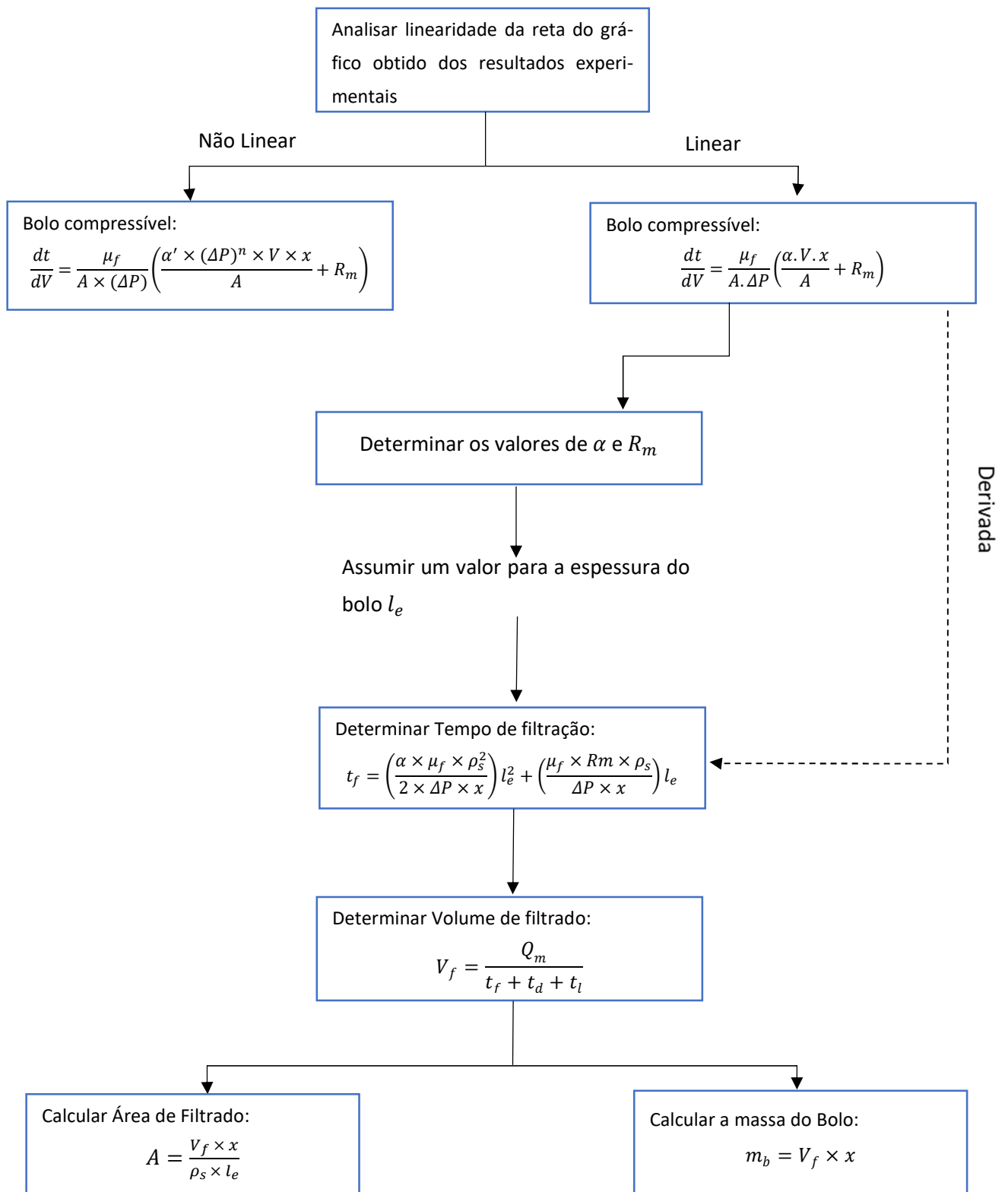


Figura 3.12 - Diagrama de blocos do dimensionamento dos filtros de prensa

O primeiro passo do dimensionamento, tal com se pode observar na figura 3.20, passou por compreender se a natureza do bolo obtido seria compressível ou incompressível. Na tabela 3.11, é apresentada uma breve descrição relativa a cada um dos tipos de bolo. [41]

Tabela 3.11 - Descrição dos tipos de natureza do bolo [41]

Natureza do Bolo	Descrição
<b>Bolo compressível</b>	A porosidade é irregular devido às variações de tensão que tendem a comprimir o bolo formado. O aumento da pressão possui uma enorme influência sobre a natureza da torta formada, uma vez que a torna mais densa, aumentando assim, consequentemente, a resistência ao escoamento.
<b>Bolo Incompressível</b>	A sua porosidade é aproximadamente constante. Não apresenta grandes alterações na resistência de escoamento, quando alterada a pressão de filtração ou quando alterada velocidade de sedimentação. Se o gráfico (t/V) versus V apresentar uma linha de tendência linear, o bolo pode ser considerado compressível.

Em termos práticos, a natureza de um bolo é determinada através da análise da linearidade do gráfico que descreve variação da razão do tempo de filtração pelo volume de filtrado  $\left(\frac{t_f}{V_f}\right)$ , em função do Volume de filtrado  $(V_f)[m^3]$ . Se o gráfico obtido apresentar uma tendência linear, significa que o bolo obtido é uniforme e que não apresenta alterações significativas com a variação da pressão, sendo classificado como incompressível. Por outro lado, se se verificar uma dispersão dos dados obtidos, isto indica que a torta formada é irregular, que se deforma em alguns pontos, sendo neste caso descrita como compressível.

Como se espera que o bolo de cobalto e manganês seja uma massa no geral regular e que dificilmente se deforme, seguiu-se o modelo de design para tortas incompressíveis. Assim sendo, utilizou-se a fórmula geral de filtração anteriormente apresentada na equação 3.31. A partir desta equação e tendo como base os resultados laboratoriais obtidos, foi possível estimar os valores da resistência do bolo ( $\alpha$ ) e da resistência do meio ( $R_m$ ). O primeiro passo consistiu em linearizar a equação 3.31 em ordem a  $\frac{t_f}{V_f}$ , tendo-se obtido a equação 3.53.

$$\frac{t_f}{V_f} = \left( \frac{\alpha \times \mu_f \times x}{2 \times A^2 \times \Delta P} \right) V_f + \left( \frac{\mu_f \times R_m}{\Delta P \times A} \right) \quad (3.53)$$

A equação 3.53 corresponde também à reta obtida na análise gráfica dos dados experimentais. Nesse sentido, no passo seguinte igualaram-se as frações representadas entre parênteses na equação 3.53, ao declive ( $a$ ) e à ordenada na origem ( $b$ ) do gráfico experimental (capítulo resultados), e deduziu-se cada uma das fórmulas em função dos parâmetros de interesse a estimar, tendo-se obtidos as equações 3.54 e 3.55. O parâmetro  $A$  [ $m^2$ ] representa a área de filtração,  $\Delta P$  [ $\frac{kg}{m.s^2}$ ] corresponde à queda de pressão no filtro,  $\mu_f$  [ $\frac{kg}{m.s}$ ] indica a viscosidade do filtrado e  $x$  [ $\frac{kg (sólidos)}{m^3 (Filtrado)}$ ] é a razão entre a massa de bolo e o volume de filtrado obtido. Todos estes parâmetros mencionados são valores constantes, tendo sido obtidos, ou por meio da literatura, ou por informação disponibilizada pelo laboratório da empresa. [40]

$$\alpha = \frac{2 \times A^2 \times \Delta P \times a}{\mu_f \times x} \quad (3.54)$$

$$R_m = \frac{\Delta P \times A \times b}{\mu_f} \quad (3.55)$$

Em seguida procedeu-se ao cálculo do tempo de filtração ( $t_f$ )[h], que corresponde ao tempo total que o caudal de solução mãe demora a preencher os caixilhos. Nos filtros de prensa, um dos parâmetros que normalmente é considerado como variável, corresponde à espessura do bolo ( $l_e$ ). Nesse sentido, calculou-se  $t_f$  através da variação de  $l_e$ . A equação 3.56 apresenta a fórmula de cálculo utilizada, que resultou da dedução da equação 3.53 em ordem a  $t_f$  e da substituição do parâmetro  $V_f$  pela equação 3.57.  $\rho_s$  [ $\frac{kg}{m^3}$ ] designa a densidade do bolo e  $v$  [ $\frac{m^3 (Sólidos)}{m^3 (Filtrado)}$ ] corresponde à razão entre o volume do bolo e o volume do filtrado.

$$t_f = \left( \frac{\alpha \times \mu_f \times \rho_s^2}{2 \times \Delta P \times x} \right) l_e^2 + \left( \frac{\mu_f \times R_m \times \rho_s}{\Delta P \times x} \right) l_e \quad (3.56)$$

$$V_f = \frac{l_e \times A_f}{v} \quad (3.57)$$

Através do valor do tempo de filtração estimado, foi possível avançar-se para o cálculo do Volume de filtrado. Contrariamente ao que seria esperado, não foi utilizada a fórmula apresentada na equação 3.57, uma vez que no método de design definido, a área de filtração ( $A_f$ ) representa um

parâmetro a estimar, estando, por sua vez, como se poderá constatar na etapa seguinte, dependente do valor de  $V_f$ . Sendo assim, tal como se pode observar na equação 3.58, determinou-se  $V_f$  através da multiplicação do caudal volumétrico de solução mãe  $\left(Q_v \left[\frac{m^3}{h}\right]\right)$ , pelo tempo de cada ciclo de filtração ( $t_c$  [h]). Cada ciclo é composto por um período para lavagem do bolo e por uma paragem para revisão e manutenção, assim sendo  $t_c$  resulta do soma do tempo de filtração ( $t_f$ ) com os tempos de lavagem ( $t_l$ ) e de manutenção ( $t_d$ ) (Equação 3.59).

$$V_f = \frac{Q_v}{t_c} \quad (3.58)$$

$$t_c = t_f + t_l + t_d \quad (3.59)$$

Por fim, estimaram-se os valores relativos à área de filtração ( $A_f$ ) e à massa do bolo ( $m_b$ ) através das fórmulas representadas nas equações 3.60 e 3.61.

$$A_f = \frac{V_f \times x}{\rho_s \times l_e} \quad (3.60)$$

$$m_b = V_f \times x \quad (3.61)$$

O passo final consistiu em procurar em catálogos de fornecedores o modelo de filtro prensas cujas especificações fossem as mais aproximadas dos parâmetros calculados, ou cuja dinâmica de operação melhor correspondesse às necessidades do equipamento calculado.

### 3.9 Instrumentação e Controle








A instrumentação e controle consiste numa parte essencial no que corresponde à gestão de uma unidade processual. Um sistema de controle bem montado oferece informação atualizada relativa às variáveis do processo, permitindo prever e atuar sobre alterações indesejadas na dinâmica de um processo industrial.

Na tabela 3.12, estão representadas o conjunto de válvulas utilizadas na montagem dos dois sistemas projetados neste trabalho, assim como um pequeno texto descritivo sobre as suas funcionalidades [42]. A escolha de cada uma das válvulas foi efetuada com base nos seguintes critérios: [43]

- Características e natureza das correntes projetadas para as unidades em estudo, tendo em especial atenção a parâmetros como a temperatura, pressão e potencial corrosivo do efluente
- Grau de Fechamento da válvula, que deve corresponder às necessidades de funcionamento sistema
- Prevenção contra possíveis ocorrências relacionadas com aumentos de pressão acima do especificado e reversão do fluxo no sistema.

















Na tabela 3.13 encontram-se expostos o conjunto de instrumentos utilizados na análise e controle dos sistemas de cristalização dos orgânicos (p-toluico e PTA) e de recuperação do Co e Mn. A nomenclatura dos instrumentos foi efetuada segundo as normas padrão da ISA (*International Society of Automation*).[44]

Tabela 3.12 - Tipos de válvulas [42]

Tipo de válvula	Símbolo	Descrição
Válvula de alívio de Pressão (PRV)		É utilizada para regular frequentemente a pressão de um equipamento, de modo a evitar que se atinjam valores acima do especificado.
Válvula de diafragma		É utilizada para regular sistemas com lamas ou caudais mais viscosos. Possuem um diafragma que efetua o controlo da abertura e fecho da válvula.
Válvula de esfera		É um tipo de válvula com bastante utilizada em processos químicos. Possui uma bola bidirecional no seu centro, que gira em torno das duas secções (entrada e saída). Atua em casos onde se necessita do rápido desligamento/estrangulamento.
Válvula de seccionamento		Permitem efetuar um controlo específico de caudal. Atua através de um mecanismo recíproco do disco do seu corpo. São utilizadas quando se pretende efetuar <i>shut down</i> numa operação.
Válvulas de Drenagem e isolamento		São utilizadas nos casos onde pretenda efetuar descarga de líquidos ou a libertação de ar de um determinado equipamento, seja isto motivado pela acumulação excessiva de caudal, ou por necessidade de recolha de amostras.
Válvula de controlo		É uma ferramenta indispensável em sistemas de controlo de processos automatizados. Permite efetuar o controlo dos mais variados parâmetros, desde o nível até ao à pressão e temperatura. Possui um atuador que recebe um sinal do controlador, agindo sobre a abertura ou o fecho do corpo da válvula
Válvula de Não-Retorno		Têm como função prevenir que ocorra uma reversão de fluxo no sistema. O seu fecho ocorre quando se sucede uma contrapressão do fluido, ou quando existe retenção no sistema.

Adaptado de “[Chemical Engineering World Different - Types of valves](#)”

Tabela 3.13 - Instrumentos de análise e controlo do sistema [44]

<b>INSTRUMENTO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
	<i>Transmissor de pressão</i>
	<i>Transmissor de Pressão</i>
	<i>Transmissor de nível</i>
	<i>Indicador de temperatura</i>
	<i>Indicador de Pressão</i>
	<i>Elemento de nível</i>
	<i>Indicador, controlador e alarme de nível</i>
	<i>Indicador e alarme de temperatura</i>
	<i>Indicador de alarme de pressão</i>
	<i>Indicador e controlador de pressão</i>
	<i>Indicador, controlador e alarme de Pressão</i>
	<i>Transdutor electropneumáticos</i>
	<i>Controlador de Caudal</i>
	<i>Analizador de pH</i>
	<i>Amperímetro</i>
	<i>Analizador de turbidez</i>

As tubagens são também uma ferramenta que pode ser incluída no grupo de instrumentação. Nesse sentido, optou-se por elaborar neste capítulo uma descrição relativa ao seu dimensionamento. As unidades projetadas, em conjunto, possuem cerca de 19 tubagens para circulação de fluido processual mais 4 tubagens para circulação de utilidades. Optou-se pela escolha do aço inoxidável 304 como material estrutural e por um revestimento de LPE, por serem as soluções bastante utilizadas na

indústria química e também por serem das monetariamente mais favoráveis quando comparadas com as restantes alternativas no mercado.

Iniciou-se o dimensionamento com o cálculo da velocidade de circulação do fluido nas tubagens ( $u_s$ )  $\left[\frac{m}{s}\right]$ . Para esse efeito utilizou-se a fórmula representada na equação 3.62, retirada do livro “Coulson & Richardson Chemical Engineering Design” [28] que relaciona a densidade  $\rho_s$   $\left[\frac{Kg}{m^3}\right]$  com  $u_s$ .

$$u_s = 13,729 \times \rho_s^{-0,219} \quad (3.62)$$

Em seguida, calculou-se a área de secção cruzada ( $A_c$ )  $[m^2]$ , através da equação 3.63. Utilizaram-se, para esse efeito os valores da velocidade de circulação do fluido e do caudal volumétrico ( $Q_v$ )  $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ . Por sua vez, com o valor estimado de  $A_c$ , determinou-se o diâmetro interno das tubagens ( $d_i$ )  $[m]$  a partir da fórmula descrita na equação 3.64.

$$A_c = \frac{Q_v}{u_s} \quad (3.63)$$

$$d_i = \left(\frac{4A_c}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.64)$$

Um dos principais propósitos do dimensionamento das tubagens, consiste em estimar a queda de pressão ( $\Delta P_f$ )  $[Pa]$ . Este parâmetro permite identificar a necessidade de se instalar um determinado elemento propulsor no sistema, como bombas ou compressores, uma vez que quanto maior  $\Delta P_f$ , maior será a energia que o processo consome para manter um determinado caudal em circulação. Calculou-se o seu valor através da fórmula representada na equação 3.65, no qual  $L$   $[m]$  corresponde ao comprimento dos tubos e  $f$  é o fator de restrição, que varia com o número de Reynolds ( $Re$ ), tal como se pode observar na equação 3.66.

$$\Delta P_f = 8 \times f \times \left(\frac{L}{d_i}\right) \times \left(\frac{\rho \times u^2}{2}\right) \quad (3.65)$$

$$f = 0,04 \times Re^{-0,16} \quad (3.66)$$

Como foi referido no parágrafo em cima, para valores elevados de  $\Delta P_f$  foi estudada a instalação de um equipamento que permitisse gerar essa energia necessária para manter o caudal em circulação. Através dos resultados obtidos na sequência das etapas de dimensionamento já descritas,

identificou-se a necessidade de se instalarem 4 bombas centrífugas no sistema conjunto das unidades em estudo. Nesse sentido, procedeu-se ao dimensionamento das bombas.

Começou-se por determinar a queda de pressão total nas tubagens ( $\Delta P_{Total}$ ) [Pa]. Este parâmetro, tal como se pode observar na equação 3.67, resulta da soma de 3 quedas de pressão ( $\Delta P_f, \Delta P_H, \Delta P_{AC}$ ).

$$\Delta P_{Total} = \frac{\Delta P_f + \Delta P_H + \Delta P_{AC}}{0,7} \quad (3.67)$$

$\Delta P_H$  corresponde à queda de pressão em altura e foi estimada pela equação 3.68, onde  $\Delta z$  representa a diferença de altura entre os equipamentos ligados pela tubagem.

$$\Delta P_H = \rho \times \Delta z \times g \quad (3.68)$$

Já  $\Delta P_{AC}$  representa a queda de pressão nos acessórios e considerou-se que o seu valor seria 30% da queda de pressão nos tubos ( $\Delta P_f$ ), tal como está representado na equação 3.69.

$$\Delta P_{AC} = 0,3 \times \Delta P_f \quad (3.69)$$

Com o valor de  $\Delta P_{Total}$  estimado, calculou-se a altura manométrica da bomba ( $h$ ) [m], que consiste na altura máxima na qual uma bomba consegue elevar um fluido. A equação 3.70, corresponde à fórmula de cálculo utilizada.

$$h = \frac{\Delta P_{Total}}{\rho \times g} \quad (3.70)$$

Outro parâmetro importante a determinar no dimensionamento das bombas centrífugas, foi a velocidade específica ( $N_s$ ). Corresponde a uma medida adimensional que é usada para prever o desempenho desejado da futura bomba. O cálculo apresentado em baixo (equação 3.61), representa o método utilizado para estimar  $N_s$ , no qual  $N$  corresponde ao número de rotações por segundo executadas pelo rotor do equipamento, sendo que o seu valor varia com o volume de caudal ( $Qv$ )  $\left[\frac{m^3}{h}\right]$  e com a medida da altura manométrica estimada ( $h$ ). O seu valor foi retirado de um gráfico pertencente ao manual "*Chemical Engineering Design - Coulson and Richardson 4th Edition*".

$$N_s = \frac{NQ^{\frac{1}{2}}}{(gh)^{\frac{3}{4}}} \quad (3.71)$$

No passo seguinte, procedeu-se ao cálculo do trabalho ( $W$ )  $\left[\frac{J}{Kg}\right]$ .  $W$  descreve a energia necessária para bombear o caudal do ponto de origem para o equipamento destinatário. A equação 3.72 descreve a fórmula de cálculo utilizada, no qual  $P_1$  e  $P_2$  correspondem às pressões registadas no equipamento emissor e no equipamento recetor de caudal respetivamente. [28]

$$g \times \Delta z + \frac{(P_1 - P_2)}{\rho} - \frac{\Delta P_f}{\rho} - W = 0 \quad (3.72)$$

Com o valor do trabalho determinado, foi necessário estimar a potência da bomba que permitisse gerar energia suficiente para mover o caudal circulante. Na equação 3.73, é apresentado o método que se utilizou para calcular a potência da bomba ( $P$ )  $[kW]$ . O símbolo  $\eta$  corresponde à eficiência da bomba centrífuga, tendo o seu valor sido retirado do gráfico representado no "*Chemical Engineering Design - Coulson and Richardson 4th Edition*" [28], que permite estimar o valor da eficiência da bomba em função da altura manométrica e do volume de caudal circulante. Para caudais inferiores a  $25 \frac{m^3}{h}$ , considerou-se uma eficiência de 45 %. [28]

$$P = \frac{W \times Q_m}{\eta} \quad (3.73)$$

Por fim, calculou-se a  $NPSH_{Disponível}$   $[m]$ . A *Net Positive Suction Head* ou, traduzindo para português, carga líquida de sucção positiva, corresponde a um valor indicativo do design da secção de sucção da bomba. Mais especificamente, descreve o nível mínimo a que a cabeça do líquido se pode situar, sem que ocorra o fenómeno de cativação. A cativação sucede-se quando se formam bolhas de gás no casco da bomba, motivadas pelo facto de a pressão à entrada do equipamento ( $P_1$ )  $[Pa]$  cair para valores inferiores à pressão de vapor do líquido ( $P_v$ )  $[Pa]$ . A fórmula utilizada para estimar este parâmetro encontra-se representada na equação 3.74. [28]

$$NPSH_{Disponível} = \frac{P_1}{\rho \times g} + H - \frac{\Delta P_f}{\rho \times g} - \frac{P_v}{P \times g} \quad (3.74)$$



## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

### 4.1 Resultados da simulação em Aspen da unidade alternativa ao E1-1615

Realizaram-se várias simulações no programa de modelação de processos químicos *Aspen Plus V11* da nova unidade de cristalização de PTA e p-toluico, que irá substituir o permutador atualmente existente (E1-1615). Tiveram-se como base os valores designados na folha de balanços mássicos disponibilizada pela empresa, e definiu-se como variável de estudo a temperatura de operação do *Flash Drum*. O intervalo de estudo da temperatura que foi considerado foi de [40 °C a 60 °C], estando os resultados obtidos expostos nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Optou-se pela definição do intervalo de estudo mencionado, pelo facto do PTA apresentar valores muito baixos de solubilidade em água para temperaturas inferiores a 64 °C. [45]

Tabela 4.1 - Resultados da simulação em Aspen Plus da unidade alternativa para a temperatura de operação 40 °C

CORRENTE	FEED	L	V	L2 (LÍQUIDO)	L2 (VAPOR)	U1	U2
TEMPERATURA (°C)	100	40	40	39,44	39,44	22	39,44
PRESSÃO (BAR)	1,08	0,074	0,074	0,072	0,072	1	0,964
CAUDAL MÁSSICO (KG/H)	<b>150 634</b>	<b>134 949</b>	<b>15 684,6</b>	<b>15 370,9</b>	<b>313,67</b>	<b>500 000</b>	<b>500 000</b>
<i>H<sub>2</sub>O</i>	150 077	134 398	15 679,3	15 365,7	313,60	500 000	500 000
ÁCIDO P-TOLUICO	192,96	192,95	0,01	0,01	0,00	-	-
ÁCIDO ACÉTICO	76,50	71,28	5,2	5,15	0,07	-	-
PTA	255,22	255,22	0,00	0,00	0,00	-	-
4-CBA	1,40	1,4	0,00	0,00	0,00	-	-
COBALTO	2,10	2,1	0,00	0,00	0,00	-	-
MANGANÊS	2,10	2,1	0,00	0,00	0,00	-	-
BROMETO	3,80	3,8	0,00	0,00	0,00	-	-
ÁCIDO BENZOICO	17,90	17,9	0,00	0,00	0,00	-	-
TA SÓLIDO	2,58	2,58	0,00	0,00	0,00	-	-
P-TOLUICO SÓLIDO	1,95	1,95	0,00	0,00	0,00	-	-

Tabela 4.2 - Resultados da simulação em Aspen Plus da unidade alternativa para a temperatura de operação 50 °C

CORRENTE	FEED	L	V	L2 (LÍQUIDO)	L2 (VAPOR)	U1	U2
TEMPERATURA (°C)	100,0	50,0	50,0	48,3	48,3	22,0	36,83
PRESSÃO (BAR)	1,08	0,12	0,12	0,11	0,11	1	0,87
CAUDAL MÁSSICO (KG/H)	<b>150 634</b>	<b>137 428</b>	<b>13 206</b>	<b>12 941,9</b>	<b>264,10</b>	<b>500 000</b>	<b>500 000</b>
H <sub>2</sub> O	150 077	136 876	13 201,7	12 937,6	264,05	500 000	500 000
ÁCIDO P-TOLUICO	192,96	192,954	0,006	0,006	0	-	-
ÁCIDO ACÉTICO	76,50	72,23	4,27	4,22	0,05	-	-
PTA	255,22	255,22	0,00	0,00	0,00	-	-
4-CBA	1,40	1,40	0,00	0,00	0,00	-	-
COBALTO	2,10	2,10	0,00	0,00	0,00	-	-
MANGANÊS	2,10	2,10	0,00	0,00	0,00	-	-
BROMETO	3,80	3,80	0,00	0,00	0,00	-	-
ÁCIDO BENZOICO	17,90	17,90	0,00	0,00	0,00	-	-
TA SÓLIDO	2,58	2,58	0,00	0,00	0,00	-	-
P-TOLUICO SÓLIDO	1,95	1,95	0,00	0,00	0,00	-	-

Tabela 4.3 - Resultados da simulação em Aspen Plus da unidade alternativa para a temperatura de operação 60 °C

CORRENTE	FEED	L	V	L2 (LÍQUIDO)	L2 (VAPOR)	U1	U2
TEMPERATURA (° C)	100	60	60	58,63	58,63	22	33,86
PRESSÃO (BAR)	1,08	0,20	0,20	0,19	0,19	1,0	0,8
CAUDAL MÁSSICO (KG/H)	<b>150 634</b>	<b>139 957</b>	<b>10 677,1</b>	<b>10 463,60</b>	<b>213,52</b>	<b>500 000</b>	<b>500 000</b>
H <sub>2</sub> O	150 077	139 404	10 673,7	10 460,3	213,48	500 000	500 000
ÁCIDO P-TOLUICO	192,96	192,95	0,01	0,01	0,00	-	-
ÁCIDO ACÉTICO	76,50	73,14	3,36	3,32	0,04	-	-
PTA	255,22	255,22	0,00	0,00	0,00	-	-
4-CBA	1,40	1,40	0,00	0,00	0,00	-	-
COBALTO	2,10	2,10	0,00	0,00	0,00	-	-
MANGANÊS	2,10	2,10	0,00	0,00	0,00	-	-
BROMETO	3,80	3,80	0,00	0,00	0,00	-	--
ÁCIDO BENZOICO	17,90	17,90	0,00	0,00	0,00	-	-
TA SÓLIDO	2,58	2,58	0,00	0,00	0,00	-	-
P-TOLUICO SÓLIDO	1,95	1,95	0,00	0,00	0,00	-	-

Nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, contrariando o cenário expectável ( cristalização dos ácidos orgânicos ) não se verificou esse efeito de cristalização, nomeadamente do PTA e do ácido p-toluico, cujas as

solubilidades para o intervalo das temperaturas utilizadas nas simulações não ultrapassam em valores  $<0,01 \text{ g[PTA]/100[H}_2\text{O]}$  para o PTA e  $<0,11 \text{ g[ácido p-toluico]/100g[H}_2\text{O]}$ , [45,46] visto que não foi possível colocar o programa a simular este comportamento, sendo este estudado e quantificado mais à frente aquando da exposição e análise dos resultados da experiência laboratorial “*Análise das curvas de solubilidade*”. Relativamente à análise dos valores obtidos nas simulações elaboradas, é de se destacar dois aspetos:

- 1) O primeiro corresponde ao facto de se verificar uma relação exponencial entre a temperatura de operação do Flash Drum e as pressões das correntes simuladas (V e L), ou seja, com o aumento da temperatura sucede-se um aumento das pressões dos caudais líquido e de vapor. Este parâmetro terá influência aquando da definição do tipo de ejetor escolhido, uma vez que, a pressão de sucção terá, de forma a se gerar vácuo, que ser igual à pressão da corrente V.
- 2) O outro ponto a destacar, segue na mesma linha que o anterior, no qual se observa um aumento do caudal líquido, e uma conseqüente diminuição do caudal de vapor, com o aumento da temperatura de operação do Flash. Este é um parâmetro com bastante relevância para o estudo, visto que a caudal da corrente tem influência na quantidade de precipitado que se forma. Em teoria, quanto menor for a fração de solvente, maior será o grau de saturação da solução, o que fará com que ocorra maior formação de cristais. Neste sentido, na  $T_{\text{operação}} = 40^\circ\text{C}$ , cujo caudal mássico da corrente Líquida  $L_{40^\circ} = 134\,949 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$ , existe maior probabilidade de ocorrer precipitação relativamente às restantes temperaturas em estudo ( $L_{50^\circ} = 137\,428 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$  e  $L_{60} = 139\,957 \frac{\text{Kg}}{\text{hr}}$ ). No entanto, no sentido oposto, quanto maior for a massa de caudal gasoso produzida, maiores serão os custos energéticos associados à etapa de condensação e maior será o gasto de vapor no ejetor, uma vez que a massa de não condensáveis a ser succionada pelo ejetor será linearmente maior com a diminuição da temperatura de operação, podendo este efeito ser comprovado na análise da coluna L2(Vapor), presente em cada uma das tabelas em estudo (4.1, 4.2 e 4.3).

A seleção da temperatura ao qual vai operar o *Flash Drum* será definida mais à frente neste estudo, mais especificamente após a exposição e análise dos resultados dos testes laboratoriais (secção 4.2.1).

A figura 4.1 ilustra o diagrama da unidade em estudo implementado no programa *Aspen Plus* V11.

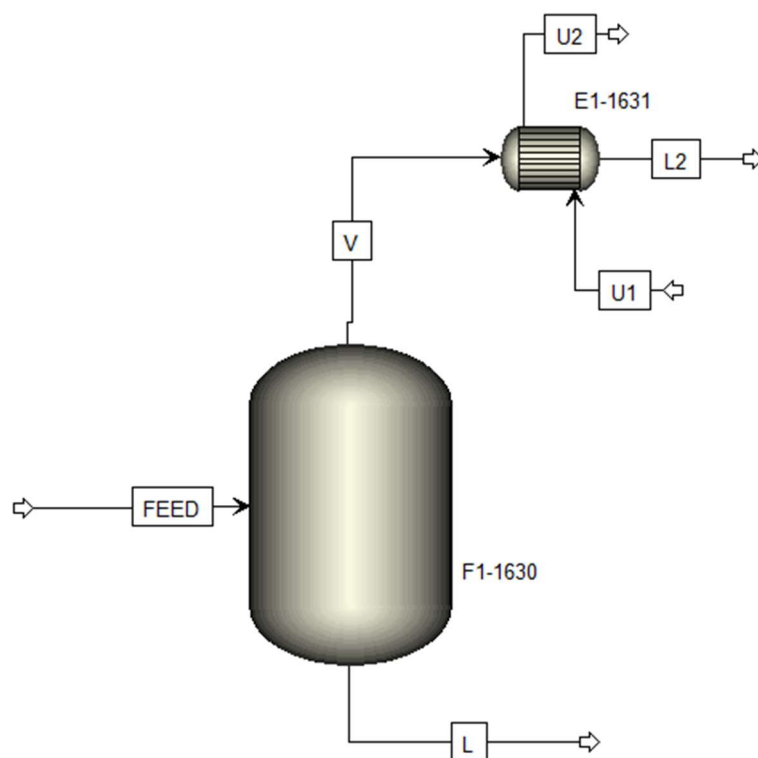


Figura 4.1 - Diagrama da unidade alternativa ao E1-1607 implementada em Aspen Plus

## 4.2 Análise dos Resultados Laboratoriais

Apresentam-se seguidamente, os resultados laboratoriais obtidos nos trabalhos experimentais desenvolvidos.

### 4.2.1 Determinação das Curvas de Solubilidade Dos Ácidos p-toluico, benzoico e PTA

Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 encontram-se expostas as representações gráficas dos resultados obtidos na sequência da leitura das amostras em HPLC. Cada um dos pontos dos gráficos representa a

concentração em ppm da substância em estudo na solução para cada uma das temperaturas em análise. Os valores obtidos, permitiram determinar a concentração e a composição da fase sólida da corrente de licor mãe.

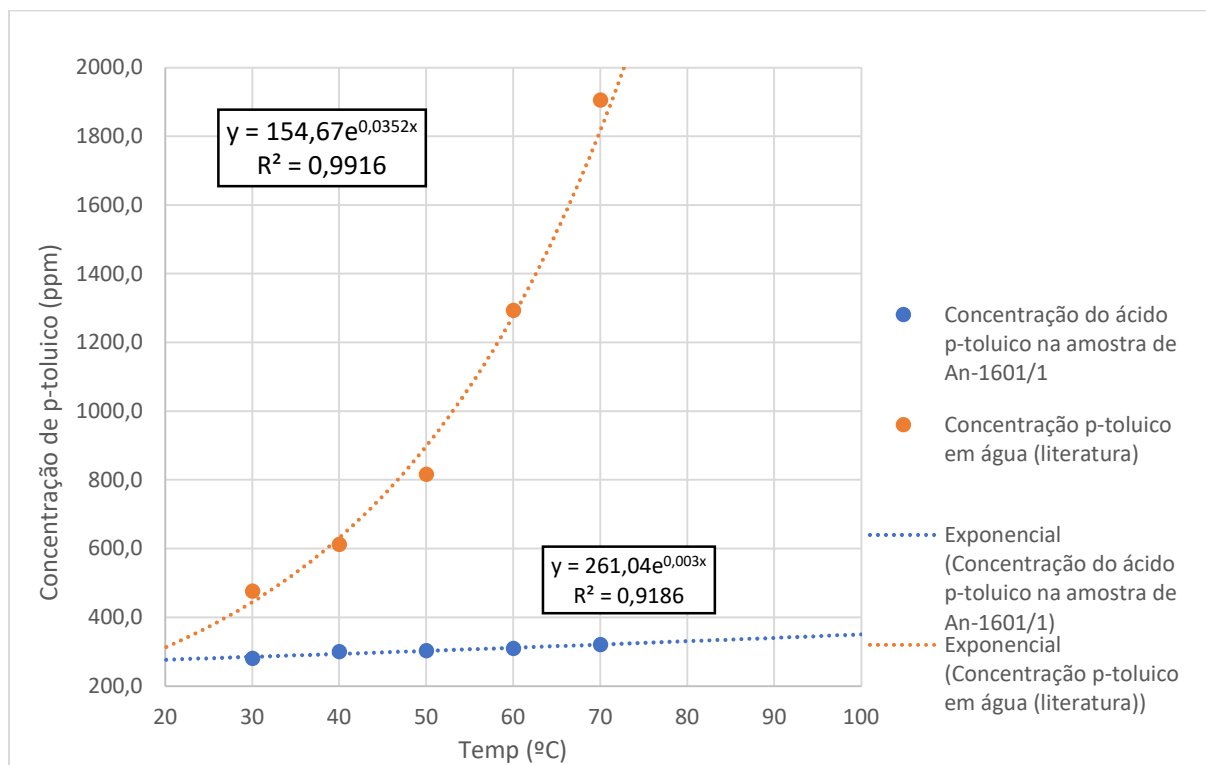


Figura 4.2 - Temperatura versus concentração do ácido p-toluico na amostra licor mãe (azul) e em água (laranja)

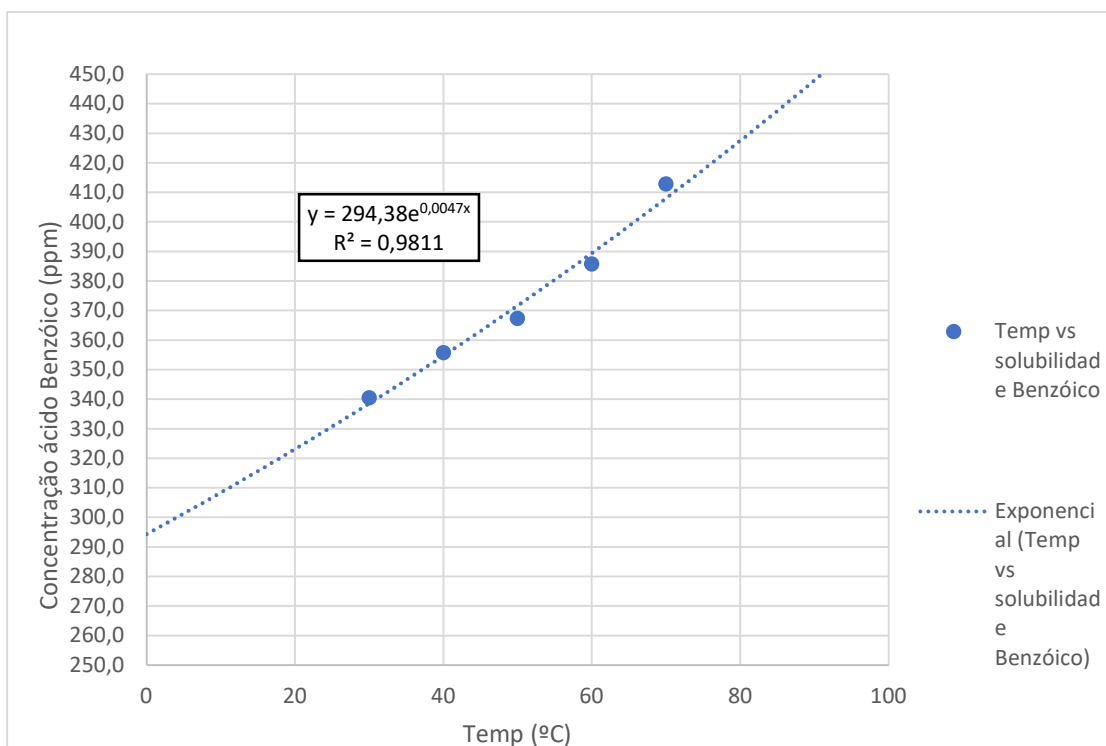


Figura 4.3 - Temperatura versus concentração do ácido Benzoico na amostra licor mãe

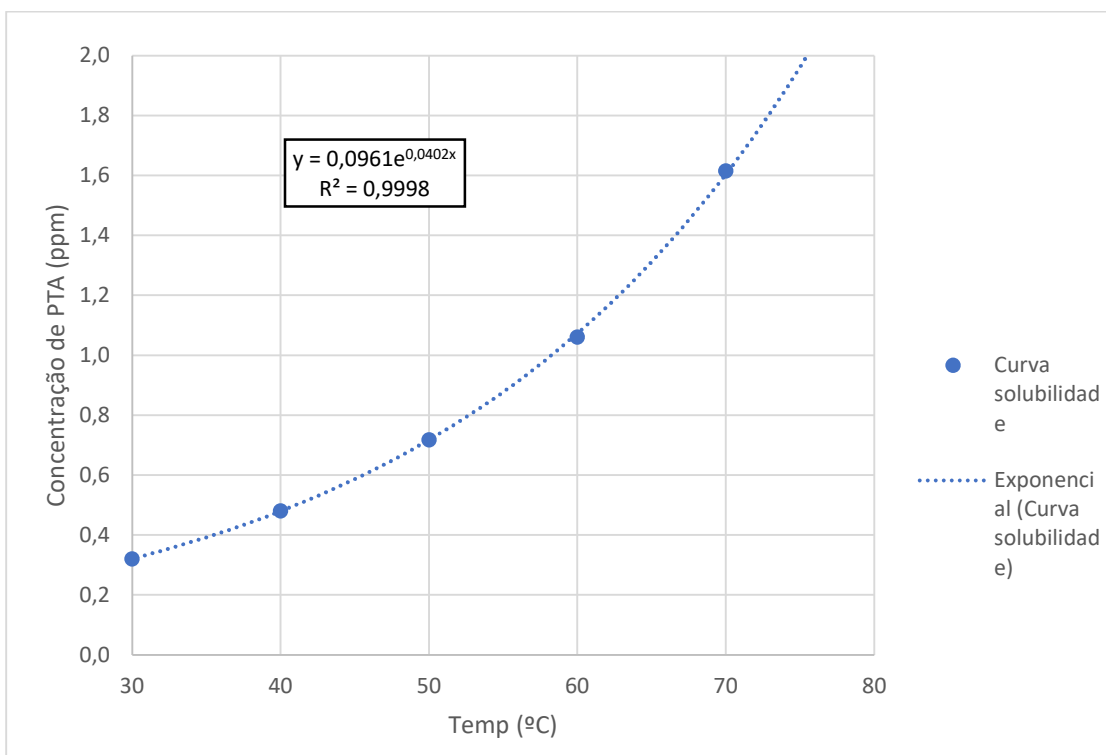


Figura 4.4 - Temperatura versus concentração do PTA na amostra licor mãe

Na figura 4.2, encontram-se representadas as curvas de concentração do ácido p-toluico na amostra de licor mãe An-1601/1 (azul) e de solubilidade numa amostra de água retirada da literatura (laranja)[]. Tal como se pode constatar, existe uma diferença entre os valores obtidos experimentalmente relativamente aos da literatura, visto que as concentrações de ácido p-toluico observadas na amostra de licor mãe são notoriamente inferiores aos verificados na literatura. Esta diferença, é relevante para o processo, visto que se tivermos em conta a concentração do ácido p-toluico na corrente inicial de licor mãe nº64, apresentada como FEED nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, (1293 ppm), isto indica que para a curva da literatura para valores superiores a 60 °C, a fração ácido p-toluico estaria completamente dissolvida na solução, o que não corresponde à realidade, uma vez que na mesma corrente que se encontra a 100 °C, existe uma fração de 13ppm de p-toluico sólido. A diferença entre as duas curvas representadas na figura 4.2, pode estar associada a uma perda na transição da amostra para o vial e à temperatura metálica da própria seringa de injeção (informação do laboratório da empresa).

Nas figuras 4.3 e 4.4, apesar de não terem sido encontrados na literatura valores de solubilidade que permitissem produzir uma curva comparativa com os resultados laboratoriais, verificou-se que a informação disponível descreve uma tendência crescente da concentração dos valores ácido Benzoico e PTA com o aumento da temperatura [45,47]. A partir das concentrações iniciais de PTA e ácido benzoico (1700 ppm e 119 ppm respetivamente), observam-se 2 cenários distintos para ambos os compostos. No caso PTA, como o valor da sua concentração inicial na solução (1700 ppm) é bastante superior aos valores da sua concentração nas soluções de licor mãe analisadas laboratorialmente para as temperaturas de estudo definidas [0,5 ppm-1,1 ppm], indicando que a quase totalidade do PTA estará cristalizado [45].

Relativamente ao ácido Benzoico, como o valor da sua concentração na corrente de licor mãe (119 ppm) se encontra abaixo da curva das concentrações obtidas laboratorialmente, isto indica que a totalidade do ácido benzoico se encontra em solução. Este é um resultado favorável tendo em conta o objetivo desta unidade, porque não existe interesse em recuperar ácido Benzoico, uma vez que sendo este composto um inerte, a sua reutilização iria proporcionar a sua acumulação no produto final, tornando-o inadequado para uso direto na maioria de aplicações de polímeros.[48]

Tendo em vista a determinação da condição operatória que melhor otimiza o propósito desta unidade, elaborou-se uma análise de comparação quantitativa entre os valores mássicos das substâncias orgânicas em estudo que se estima que precipitem para cada uma das temperaturas consideradas.

Nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentados os valores de massa de precipitado calculados.

Tabela 4.4 - Valores da massa de precipitado de ácido p-toluico obtida para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C

Temperatura de operação (°C)	Caudal corrente Mãe [ $Q_L$ ] (Kg/hr)	Solubilidade (S) (ppm)	Solubilidade (S) (Kg/hr)	Massa de precipitado formado (Kg/hr)
40	134 949,0	300,4	40,54	152,42
50	137 428,0	303,1	41,65	151,31
60	139 957,0	300,4	43,29	149,67

Tabela 4.5 - Valores da massa de precipitado de ácido benzoico obtida para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C

Temperatura de operação (°C)	Caudal corrente Mãe [ $Q_L$ ] (Kg/hr)	Solubilidade (ppm)	Solubilidade (Kg/hr)	Massa de precipitado formado (Kg/hr)
40	134 949,0	355,9	48,2	0
50	137 428,0	367,5	50,6	0
60	139 957,0	385,8	54,1	0

Tabela 4.6 - Valores da massa de precipitado de PTA obtida para as temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C

Temperatura de operação (°C)	Caudal corrente Mãe [ $Q_L$ ] (Kg/hr)	Solubilidade (ppm)	Solubilidade (Kg/hr)	Massa de precipitado formado (Kg/hr)
40	134 949,0	0,482	0,07	255,15
50	137 428,0	0,718	0,10	255,12
60	139 957,0	1,062	0,15	255,07

A solubilidade em (Kg/hr) corresponde à massa de substância que se estima que fique dissolvida na solução por hora e obteve-se multiplicando o valor em ppm obtido no teste de HPLC pelo caudal mássico da fração líquida da corrente mãe ( $Q_L$ ).

Já a massa de precipitado formado, calculou-se subtraindo  $Q_L$  à quantidade mássica da substância em estudo, valor que pode ser consultado na corrente *FEED* das tabelas de exposição dos resultados de simulação (tabelas 4.1, 4.2 e 4.3). Os valores a negativo aparecem nos casos onde o ponto de saturação é superior à quantidade de substância em solução, o que indica que esta se encontra

completamente dissolvida no meio, não se formando qualquer massa de precipitado associada a este composto.

Os resultados obtidos apresentaram-se de acordo com os objetivos, ou seja, obteve-se precipitação de PTA e de ácido p-toluico (que serão reutilizados no reator de hidrogenação) e não se obteve cristalização do ácido Benzoico. Não se verificou uma grande discrepância entre os valores de massa de precipitado obtidos para cada um dos compostos nas 3 temperaturas.

Na tabela referente ao ácido p-toluico (tabela 4.4), observa-se que será possível precipitar mais de 60% deste composto nas 3 temperaturas em análise, sendo que o melhor resultado se registou para os 40 °C, no qual será possível obter  $152,42 \frac{Kg}{hr}$ , o que num universo anual (8262 horas de funcionamento), representa cerca de 1 259 ton recicladas de volta para o processo, mais 9 toneladas que o segundo resultado mais positivo, registado para a temperatura de 50 °C. Quanto ao ácido Benzóico (tabela 4.5), como já foi referido e justificado anteriormente neste capítulo, não se registou precipitação. Por fim, relativamente aos resultados referentes ao PTA apresentados na tabela 4.6, em todas as condições experimentais consideradas, é possível precipitar a quase totalidade do ácido tereftálico purificado em solução, sendo que o valor mais alto se registou para a temperatura de operação 40 °C,  $255,15 \frac{Kg}{hr}$ , que num ano representa cerca de 2 108 ton recuperadas.

Os principais objetivos propostos para esta unidade, foram os seguintes:

1. maximização da recuperação dos ácidos PTA e ácido p-toluico
2. Reduzir os custos de manutenção associados à utilização do permutador (E1-1607).
3. Redução de custos de associados ao tratamento do efluente.

Em face destes objetivos e comparando os resultados obtidos, verifica-se que é viável de um ponto de vista processual, substituir o permutador (E1-1607) pela unidade de cristalização projetada (figura 3.2). Por outro lado, os resultados obtidos, apontam para os 40 °C como a temperatura ao qual deve operar o *Flash Drum*, visto que, no conjunto dos fatores analisados, é o caso de estudo que melhor otimiza os principais propósitos desta unidade. Assim sendo, face ao sistema atualmente em funcionamento, será possível reduzir os custos de manutenção associados à lavagem do permutador (E1-1607), de cerca 7207 ton/ano de soda cáustica no valor de 252 mil euros (como está descrito no capítulo 3.1.2), para 18 ton/ano, ou seja, aproximadamente 630 €. Será também possível reduzir a fração de orgânicos não recuperada, de aproximadamente 14,46 ton/ano para cerca de 100x menos (0,14 ton/ano), o que em valor monetário, representa uma poupança de 15 mil euros anuais.

## 4.2.2 Estudo de Precipitação do Co e Mn numa Amostra de Licor mãe através da adição de uma solução de soda caustica

Tal como foi descrito no capítulo 3.5, este estudo teve 2 objetivos:

1. determinar a quantidade mássica de cobalto e manganês que precipita.
2. Medir a quantidade de NaOH utilizada para precipitar os metais para cada um dos pontos de estudo definidos.

A variável definida para o estudo foi o pH da solução mãe. Inicialmente o objetivo do trabalho laboratorial passava por fazer a análise para 5 pontos da variável [9; 9,5;10;10,5;11], no entanto devido a algumas complicações sucedidas durante a atividade, relacionadas com o facto do ponto de viragem do pH ser bastante sensível, o que impossibilitou a estabilização da mostra em alguns dos valores previstos. Foram, por isso, determinados os 3 pontos de pH [9;10;11]. Apesar de estes pontos serem suficientes para se elaborar uma análise e tirar conclusões objetivas sobre a precipitação do Co e Mn na amostra de licor mãe, reconhece-se que o plano de amostragem inicial iria permitir resultados mais representativos sobre o comportamento de precipitação dos compostos em estudo e uma conclusão mais consistente.

Os resultados obtidos encontram-se expostos nas tabelas 4.7, 4.8 e 4.9.

Tabela 4.7 - Massa de Co obtida para os diferentes valores de pH em estudo

pH [solução]	Concentração de Co (ppm)	Eficiência de precipitação (%)	Massa de precipitado (Kg/hr)	Massa de precipitado (ton/ano) <sup>3</sup>
3,13	15	0,0%	0,00	0,00
9,12	2,66	82,3%	1,73	14,28
10,14	0,30	98,0%	2,06	17,00
11,66	0,0687	99,5 %	2,09	17,27

<sup>3</sup> 8262 horas de funcionamento anuais

Tabela 4.8 - Massa de Mn obtida para os diferentes valores de pH em estudo

pH [solução]	Concentração de Mn (ppm)	Eficiência de precipitação (%)	Massa de precipitado (Kg/hr)	Massa de precipitado (Ton/ano) <sup>4</sup>
3,13	22,06	0,0%	0,00	0,00
9,12	3,32	85,0%	1,78	14,74
10,14	0,52	97,7%	2,05	16,94
11,66	0,45	98,0%	2,06	17,35

As tabelas 4.7 e 4.8, mostram os resultados da análise comparativa da quantidade mássica referente a cada um dos metais pesados que precipita nas zonas de pH definidas. Como se pode observar, com base nos valores das concentrações dos compostos em solução, estimou-se a massa em toneladas de precipitado que se prevê que se obtenha num espaço temporal de um ano.

O valor 3,13 consiste no pH da amostra inicial de licor mãe e serviu como base para os cálculos dos valores dos parâmetros apresentados.

A eficiência de precipitação corresponde à percentagem mássica de composto que precipita, e o seu valor varia com a concentração de metal em solução registada para o ponto de pH em análise. A sua fórmula de cálculo encontra-se exposta na equação 4.1, onde  $C_0$  corresponde à concentração registada para o valor de pH inicial e  $C_1$  refere-se à concentração lida para o ponto em estudo.

$$\text{Eficiência de Precipitação (\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Observa-se uma linearidade entre os níveis de pH da solução e a quantidade de precipitado obtida, visto que pH's mais altos potenciam valores maiores de eficiência de precipitação de cobalto e Manganês em soluções aquosas [49]. Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais, mostram que foi para o valor  $pH = 11,6$  que se obteve o valor de precipitação mais elevado, o qual corresponde a um valor anual de 17,35 toneladas.

A diferença mais significativa entre os valores em análise, em termos de eficiência de precipitação, registou-se entre as zonas de estudo de  $pH = 9,12$  e  $pH = 10,14$ , significando uma diferença superior a 12%.

Os resultados obtidos, nas tabelas 4.7 e 4.8, mostram que os valores de eficiência de precipitação vão ao encontro da literatura, uma vez que a valores de pH>10, se registou uma eficiência próxima dos 99%. [6,49]

Tabela 4.9 - Estimativa de massa de NaOH gasta para promover a precipitação dos metais em cada um dos valores de pH em estudo

pH [solução]	Concentração de NaOH 5% $C_{[NaOH\ 5\%]}$ (ml [NaOH]/200 ml amostra)	Concentração mássica de NaOH 5% $C_{[NaOH\ 5\%]}$ (Kg[NaOH]/m <sup>3</sup> [licor mãe])	Massa de NaOH 5% $M_{[NaOH\ 5\%]}$ (Ton/ano) <sup>4</sup>	Massa de NaOH 50% $M_{[NaOH\ 50\%]}$ (Ton/ano)
3,13	0,00	0,00	0,00	0,00
9,12	5,05	26,16	32 764,2	3 276,4
10,14	5,10	26,42	33 088,6	3 308,9
11,66	7,00	36,26	45 415,8	4 541,6

Os resultados apresentados na tabela 4.7, refletem os valores dos volumes de soda cáustica gasta para alcalinizar as amostras de licor mãe nos pontos de pH definidos. Registou-se aumento significativo dos níveis de pH nas soluções com o aumento do volume NaOH 5% adicionado, pelo facto do hidróxido de sódio ser uma base forte, este efeito pode ser graficamente visualizado na curva de titulação (figura 4.5). Tal como se pode observar, o salto do valor do pH verifica-se próximo dos 6, onde segundo dados bibliográficos, corresponde à zona se inicia a precipitação dos metais [49].

No caso dos resultados obtidos no trabalho experimental, não se observa uma grande disparidade entre os valores de pH 9,12 e 10,14 (cerca de 33 Ton/ano NaOH 50% w/w), sendo essa diferença acentuada verificada para o outro intervalo dos pontos em estudo (10,14 – 11,66), onde o segundo apresenta uma estimativa de gasto anual de NaOH 50% em mais de 1200 Ton.

<sup>4</sup>  $M_{[NaOH\ 5\%]} = Q_v \left[ \frac{m^3}{hr} \right] \times C_{[NaOH\ 5\%]} \times 8262$

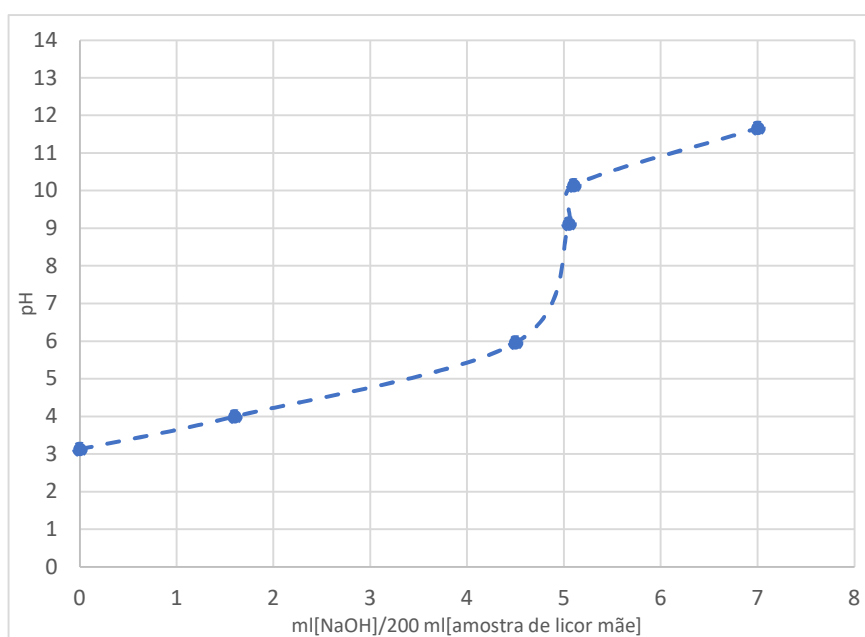


Figura 4.5 - Curva de titulação da amostra de licor mãe

A análise das quantidades mássicas de cobalto e manganês e soda caustica necessárias, permitiu fazer uma estimativa de balanço económico entre o preço de venda do bolo de metais e de soda caustica (tabela 4.10).

Tabela 4.10 - Estimativa de balanço económico entre o preço de venda do bolo de metais e o custo da soda cáustica

pH [solução]	Valor do Cobalto (€/ano)	Valor do Manganês (€/ano)	Custo de NaOH 50% (w/w) (€/ano)	Balanço económico (€/ano) <sup>5</sup>
9,12	889 959,79 €	34 092,59 €	2 218 985,93 €	-1 294 933,56 €
10,14	1 059 669,57 €	39 191,56 €	2 240 956,09 €	-1 142 094,97 €
11,66	1 076 460,31 €	39 320,72 €	3 075 822,08 €	-1 960 041,05 €

O balanço económico corresponde à diferença entre a soma dos preços de venda estimados para as massas de precipitado dos metais pesados obtidas anualmente, e o custo da quantidade anual de NaOH 50% utilizada para promover a precipitação desses compostos. Usaram-se como base os

<sup>5</sup> *Balanço Económico* = (Valor do Cobalto + Valor do Manganês) – Custo de NaOH 50 %  $\left(\frac{w}{w}\right)$

valores médios dos preços de 2022 do cobalto (62 328 €/ton), manganês (2 313€/Ton) [13, 14] e para soda cáustica o valor utilizado foi o referido pela empresa (350 €/ton).

Os valores da tabela 4.10, foram estimados tendo em atenção os seguintes pressupostos:

- 1) 100% da massa de precipitado será recuperada
- 2) Não reutilização do NaOH noutra unidades do processo
- 3) Não contabilização da redução dos custos do tratamento do efluente

Por isso os valores de custos apresentados, não refletem o real impacto do efeito que irá ter a recuperação de cobalto e manganês, mas permitem aferir de entre as 3 zonas de estudo qual será a mais favorável.

Com base nos resultados, concluiu-se que de entre as zonas de pH em estudo, a  $pH = 10,14$  é a que representa um cenário mais favorável, visto que é a que apresenta um balanço económico mais baixo (-1,14 milhões de euros). Note-se, que os valores do BE (balanço económico) são negativos, resultado do alto custo associado à soda caustica.

Assim sendo, definiu-se  $pH = 10$  como condição operatória para o tanque de precipitação da futura unidade de extração de Co e Mn, resultado em concordância com a bibliografia [49]

### 4.2.3 Estudo da Resistência do bolo e da Resistência do filtro

Tal com se encontra descrito no capítulo 3.6, tendo como objetivo a determinação do  $\alpha$  e  $R_m$ , realizou-se laboratorialmente um conjunto de 12 ensaios de filtração (o filtro tinha uma porosidade de  $12 \mu m$ ) a uma amostra de 20 ml de licor mãe An-1601/1 de  $pH = 10$  obtida na atividade experimental anterior. Para cada uma das filtrações efetuadas, mediu-se o volume de filtrado ( $V_f$ ) e o tempo que demorou a filtrar completamente a solução ( $t_f$ ). No final da atividade, procedeu-se à secagem e à pesagem do bolo obtido ( $m_b$ ).

Na tabela 4.11, são apresentados os resultados., tendo sido obtida uma massa final de filtrado ( $m_f$ ) de 0,89 g com um tempo de filtração total de 239 s. Relativamente à massa do bolo de metais pesados, registou-se, após secagem,  $m_b = 4,23$  g.

Tabela 4.11 - Resultados dos ensaios de filtração da amostra de 20 mL de licor mãe An-1601/1

Nº Ensaio	Tempo (s)	m [filtrado] (g)	V[filtrado] (ml)
1	5	0,43	1,65
2	5	0,45	1,72
3	6	0,47	1,80
4	7	0,49	1,88
5	8	0,51	1,95
6	11	0,57	2,19
7	19	0,61	2,34
8	23	0,63	2,41
9	26	0,65	2,49
10	28	0,67	2,56
11	47	0,87	3,34
12	54	0,89	3,42

Com os resultados representados na tabela 4.11, elaborou-se o gráfico representado na figura 4.6, que descreve o comportamento da fração  $\frac{t_f}{V_f}$  com a variação volume de filtração ( $V_f$ ).

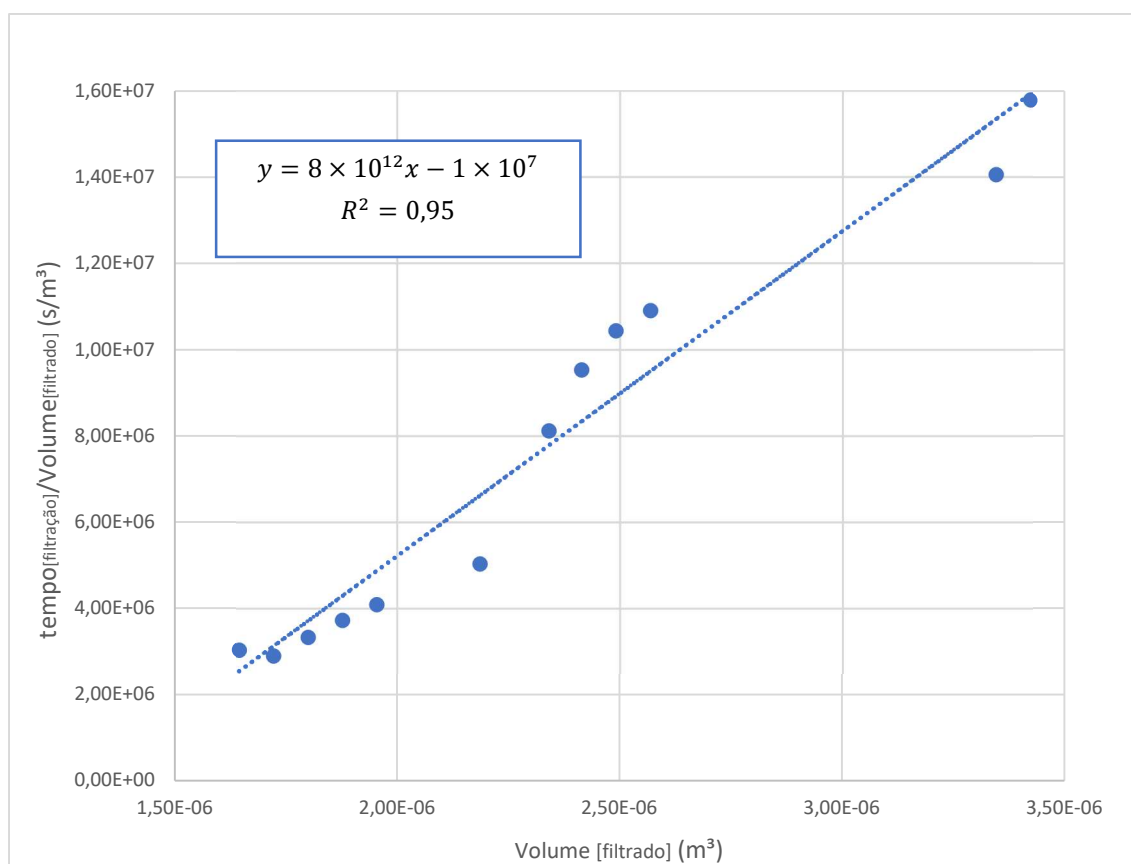


Figura 4.6 - Regressão linear de ( $t_f/V_f$ ) em função de  $V_f$  para  $n=12$

A figura 4.6, representa a regressão linear de  $(t_f/V_f)$  em função de  $V_f$  e com um coeficiente de determinação de  $R^2=0,95$ . Verifica-se por isso, que há um bom ajuste dos pontos relativos à reta de regressão linear, podendo-se então aferir face a essa linearidade que o bolo filtrado é de natureza incompressível [50].

A linha de tendência representada no gráfico corresponde, tal como está referido na secção do método de dimensionamento dos filtros de prensas (secção 3.8.3), à linearização da derivada da equação geral de filtração, tendo sido a partir dela retirados os valores das resistências do filtro e do meio. Na tabela 4.12, são apresentados os valores de  $\alpha$  e  $R_m$  estimados através das equações 3.54 e 3.55, e os valores dos parâmetros utilizados no cálculo destas medidas.

Tabela 4.12 - Parâmetros característicos da filtração

Área do filtro (m <sup>2</sup> )	Viscosidade do Filtrado [ $\mu$ f] (Kg/(m.s))	X (Kg[sólidos]/m <sup>3</sup> [filtrado])	Varição de pressão [ $\Delta P$ ] (Pa)	$\alpha$ (m/Kg)	$R_m$ (1/m)
$2 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	2,52	407 886	$6,9 \times 10^{14}$	$6,3 \times 10^{11}$

#### 4.2.4 Estudo de acidificação da filtração

Na tabela 4.13 encontram-se expostos os valores dos resultados experimentais obtidos na sequência da atividade laboratorial de acidificação do clarificado. O estudo foi dividido em duas fases, no qual a primeira consistiu em adicionar à solução obtida após filtração uma amostra do fundo da coluna de extração de solvente D1-631 numa proporção de 5:1 e verificar o pH da mistura obtida. No caso de o pH não estabilizar a 6,7, procedia-se à segunda etapa da atividade, que consistiu em acidificar a solução com ácido clorídrico 0,5% (w/w) até se atingir o valor indicado de pH.

Foi utilizada uma amostra inicial de 300 mL de mistura (250 mL de An-1602/3 e 50 mL An-602/1), onde a solução filtrada apresentou um pH inicial = 11,01. Apesar do valor de pH se encontrar desajustado relativamente ao definido para condição operatória da unidade, foi utilizado numa perspetiva de se realizar a análise para o cenário mais pessimista, que tem sido uma constante durante este trabalho de dissertação.

Tabela 4.13 - Resultados do estudo de acidificação do clarificado

Volume da mistura (mL)	pH <sub>1</sub> da mistura	Volume de HCl 0,5% adicionado (ml)	pH <sub>2</sub> da mistura	Massa de HCl 33% ad (Kg)/Volume de amostra (m <sup>3</sup> )	Massa de HCl 33% adicionada (ton/ano)
300	6,94	0,34	6,7	0,02	22,21

Analisando os resultados obtidos, observou-se que não foi possível estabilizar a solução no pH desejado apenas com a adição da amostra de An-602/1, uma vez que o valor de pH se situou 6,94 e não nos 6,7 como era desejado.

Relativamente à fração de HCl adicionada para corrigir o pH da mistura, foi necessário na estimativa fazer a conversão das concentrações (de 0,5% para 33%), visto que na fábrica existe já um sistema de fornecimento instalado de ácido clorídrico para esta concentração.

A estimativa da massa em toneladas de HCl 33% a adicionar anualmente apresentada na tabela 4.13, foi efetuada tendo como base o caudal de clarificado estimado para o cenário 2.

O valor obtido  $\left(22,21 \frac{\text{Ton}}{\text{ano}}\right)$  acaba por não ser um valor com grande impacto no custo processual da unidade, visto que se o convertermos numa medida monetária, recorrendo ao preço de mercado do HCl 33%  $\left(130 \frac{\text{€}}{\text{Ton}}\right)$ , representa um custo anual de 2,9 mil euros, cerca de 0,2% dos custos operação totais<sup>6</sup>. Assim sendo, é possível evitar que o novo caudal de clarificado seja crítico para o processo, uma vez que soluções com pH superiores a 9,5 e inferiores a 4 são nocivas para o crescimento das bactérias responsáveis pelo tratamento biológico, estando também cientificamente comprovado que o valor ótimo se situa no intervalo dos 6,5 - 6,7. [51]

---

<sup>6</sup> Cálculo efetuado com base nos valores da tabela

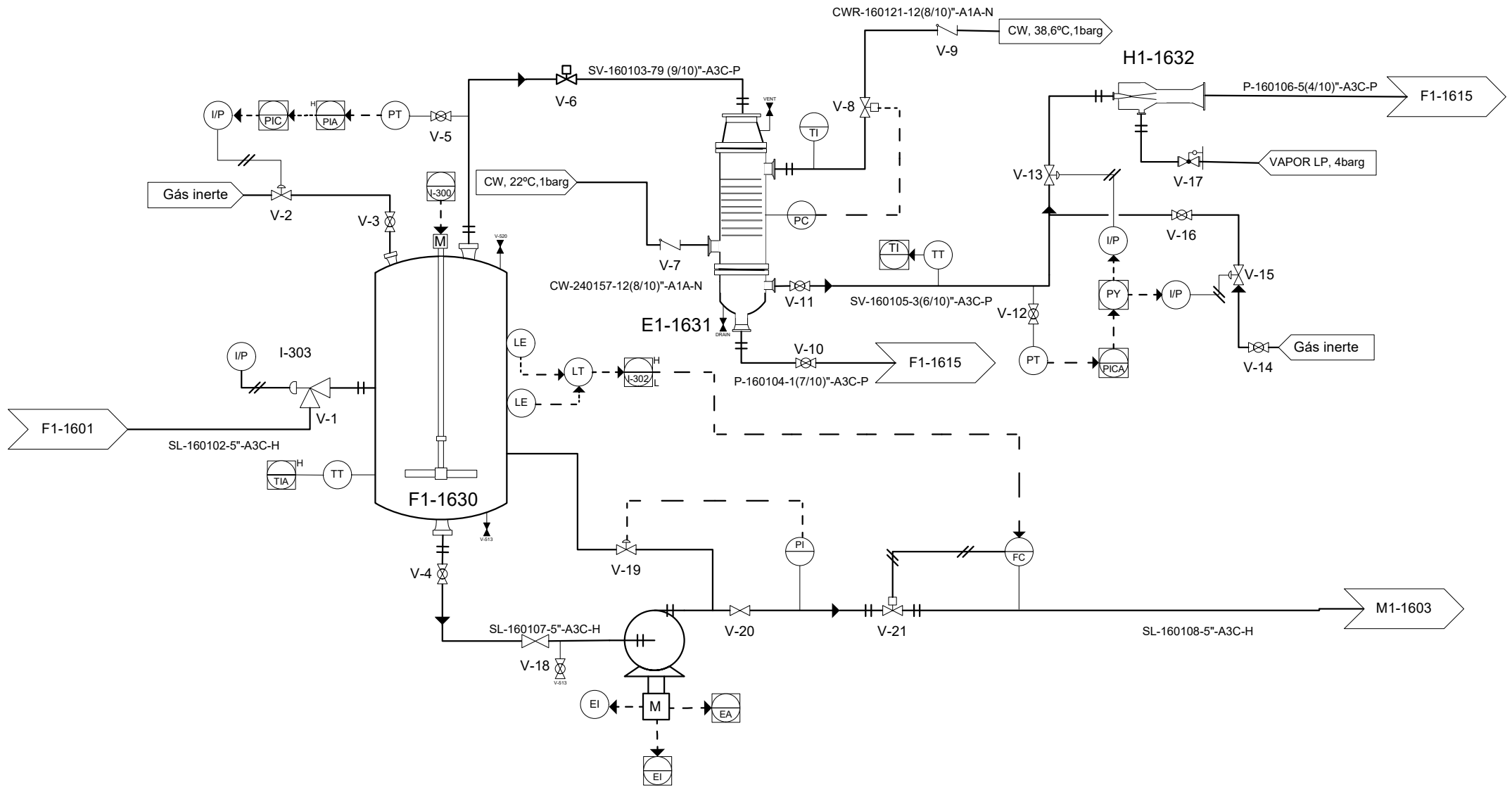
### **4.3 Proposta de Dimensionamento dos Equipamentos da Unidade Alternativa ao E1-1607**

A unidade alternativa ao E1-1607, também designada ao longo deste projeto como unidade de cristalização, surgiu, como o próprio nome indica, como uma proposta alternativa ao permutador de calor existente na unidade. O E1-1607 representa atualmente um grande custo económico e processual à empresa, visto que pelo facto de ser utilizado como equipamento promotor da precipitação do p-toluico e PTA, acaba por acumular nas paredes dos tubos uma boa parte dos ácidos orgânicos. Por isso, é necessário realizar com bastante frequência operações de limpeza (8 vezes por dia) com soda cáustica, que além de constituírem um gasto desta solução de 7207 toneladas anuais, representando 252 mil euros, também originam pausas no funcionamento da unidade, o que afeta a restante dinâmica do processo.

O novo sistema proposto para a unidade de fabrico tem como principais objetivos otimizar a precipitação dos ácidos orgânicos e reduzir o caudal de licor mãe, que são medidas que além de maximizarem a reutilização de recursos no processo, também permitem reduzir o custo associado ao tratamento de efluentes. A unidade, tal como está representado na figura 4.1, é composta pelo Flash Drum (F1-1630), por um condensador vertical (E1-1631) e por um Ejetor de Vapor (H1-1632).

A definição da estratégia de controlo deste P&I foi efetuada tendo em conta os critérios seguintes:

- A dinâmica de controlo existente na empresa. Foi aplicado um sistema de controlo nos equipamentos projetados, tendo como base a dinâmica de alguns equipamentos da fábrica com funções semelhantes.
- Variáveis de operação críticas. Por exemplo, no condensador vertical é necessário efetuar um controlo rigoroso das temperaturas dos caudais de condensação e de água de refrigeração. Já no Flash Drum é importante efetuar-se o controlo de nível, de modo a evitar que ocorra uma desregulação dos caudais, da temperatura de operação e da pressão de saída.



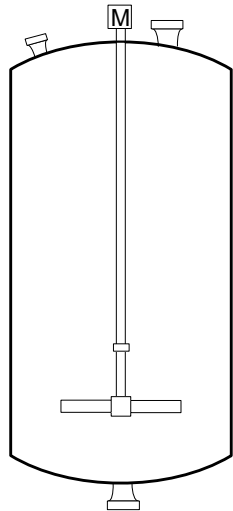
E-153  
 Figura 4.7 - PID proposto para a unidade alternativa ao E1-1607



### 4.3.1 Flash Drum (F1-1630)

Na tabela 4.14, encontram-se expostos os valores estimados das características específicas para o F1-1630, com base no método de cálculo descrito no capítulo 3.4.1.

Tabela 4.14 - Características específicas do Flash Drum + representação gráfica

Temperatura de Operação (°C)	40	
Caudal de Líquido (Kg/hr)	134 949	
Caudal de Vapor (Kg/hr)	15 685	
Flv	0,06	
KDRUM	0,44	
Velocidade permeável [ $u_{perm}$ ] (m/s)	18,8	
Área equivalente [ $A_e$ ] (m <sup>2</sup> )	4,5	
Diâmetro do Flash Drum [D] (m)	2,4	
Tempo de residência [ $\tau$ ] (min)	10	
Altura do Flash Drum [L] (m)	9	

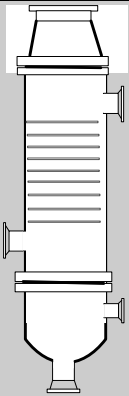
Os cálculos foram efetuados tendo como base os valores da tabela 4.1 e tendo-se considerado um tempo de residência ( $\tau$ ) do caudal no Flash Drum de 10 min. [52]

Tal como podemos observar na tabela 4.14, as medidas estimadas podem ser consideradas como válidas, visto que a razão entre a altura e o diâmetro do equipamento ( $\frac{L}{D} = 4$ ) se encontra dentro do intervalo dos valores especificados.[28]

### 4.3.2 Condensador Vertical (E1-1631)

As medidas dos parâmetros estruturais do E1-1631 estimadas através do método de dimensionamento descrito no capítulo 3.4.2 encontram-se representadas no quadro apresentado em baixo (tabela 4.15).

Tabela 4.15 - Características específicas do Condensador vertical + representação gráfica

	Caixa	Tubos
Fluido Circulante	Água de refrigeração	Vapor(IN)/Condensado processual (OUT)
Temperaturas	22°C (IN)/39,4°C (OUT)	40°C (IN)/ 40 °C (OUT)
Calor transferido (W)	8 602,9 kW	
Área de permuta de calor ( $A_0$ )	987,9 m <sup>2</sup>	
LMTD corrigido ( $\Delta T_{lm}$ )	12,81	
Diâmetro dos tubos ( $d_0$ )	1 in	
Comprimento dos tubos (L)	6,9 m	
Nº de passagens	uma	uma
Número de tubos ( $N_T$ )	1 794	
Diâmetro do Bundle ( $D_{olt}$ )	1,50 m	
Velocidade de circulação ( $u_t$ )	1,3 m/s	10 m/s
Clearance ( $C_T$ )	0,006	
Espessura dos tubos ( $e$ )	4 mm	
Diâmetro da Shell ( $D_s$ )	1,5 m	
Resistência ao fouling ( $h_{od} / h_{id}$ )	1 983,07 m <sup>2</sup> .°C /W	5 000 m <sup>2</sup> .°C /W
Coefficiente geral de transferência ( $U_{0,calc}$ )	680 W/m <sup>2</sup> .°C	
Queda de Pressão ( $\Delta P$ )	0,074 bar	0,003 bar
Material de construção	ASTM A240-316L	2205 Duplex steel
Representação gráfica do condensador Vertical		

O valor do calor transferido ( $W$ ) foi retirado da simulação executada no programa *Aspen Plus V11* para a temperatura de operação definida ( $T_{FLASH} = 50$  °C). Relativamente às resistências ao fouling ( $h_{od} / h_{id}$ ), ao comprimento ( $L$ ) e à espessura ( $e$ ) de cada tubagem as suas medidas foram

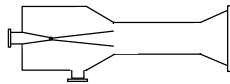
definidas tendo com base características específicas de um condensador vertical existente na unidade de cristalização da secção de oxidação da fábrica, cuja função é muito semelhante à proposta para o condensador vertical.

Como se pode constatar na tabela 4.15, o valor do coeficiente geral de transferência encontra-se dentro do especificado ( $500 < U_{0,calc} < 700$ ). Já as medidas das quedas de pressão estimadas ( $\Delta P_{Tubo} | \Delta P_{caixa}$ ) também se consideram dentro de um intervalo aceitável, visto que para o caso de superfícies onde circulem caudais gasosos, interior dos tubos, define-se um valor de  $\Delta P$  aceitável até cerca de 10% da sua pressão de entrada e para zonas de passagem de líquidos, lado da caixa do permutador, uma queda de pressão máxima de 0,9 bar.[28]

### 4.3.3 Ejetor de Vapor (H1-1632)

Por fim, os valores das características específicas do H1-1632 calculados seguindo o método descrito no capítulo 3.4.3 podem ser consultados na tabela 4.16. Mais uma vez, os valores relativos às condições operatórias e à dinâmica de fluidos, foram retirados da simulação executada no *Aspen Plus V11*.

Tabela 4.16 - Características específicas do H1-1632

<b>Pressão de sucção (<math>P_{sucção}</math>)</b>	55,6 mmHg
<b>Nº de estágios</b>	1
<b><math>R_\alpha</math> (Kg massa Vapor/ Kg Ar)</b>	7
<b>Pressão de Vapor (<math>P_{Vapor}</math>)</b>	3,40 barg
<b>Quantidade de gás a mover (<math>Q_m</math>)</b>	23,76 Kg/hr
<b>Vapor necessário (<math>Q_v</math>)</b>	134,028 Kg/hr
<b>Volume de gás sugado (<math>V_{gás}</math>)</b>	73 m <sup>3</sup>
<b>Material de construção</b>	ASTM A193-TP316L
<b>Representação gráfica do Ejetor de Vapor</b>	

Este dimensionamento teve como principal finalidade estimar o valor de  $Q_v$ , visto que será um parâmetro com algum peso na balança de avaliação económica, cuja descrição e análise será efetuada mais adiante nesta dissertação.

## **4.4 Proposta de Dimensionamento da Unidade de Extração de Co e Mn**

A unidade de extração de Co e Mn resume-se aquele que é o grande objetivo deste trabalho, a obtenção do bolo de metais pesados. Esta é uma secção comum aos 2 cenários em análise, no entanto os resultados dos dimensionamentos relativos aos equipamentos da unidade foram efetuados tendo como base os valores processuais estimados apenas para o Cenário 2.

Na figura 4.8 encontra-se representado o diagrama processual da unidade de extração de cobalto e manganês. A secção é composta por 5 tipos de equipamentos, sem contabilizar as bombas centrífugas, cujos critérios de dimensionamento foram descritos no capítulo 3.1:

1. Tanque de adição de NaOH (T1-1634)
2. Clarificador + Tanques de floculação (C1-1635) [22]
3. Tanque de recolha de clarificado (T1-1636)
4. Filtro prensas (M1-1639) [6]
5. Tanque de pré-armazenamento do Filtrado (T1 -1640)

Nos subcapítulos seguintes, serão apresentados para cada um dos equipamentos mencionados os valores das medidas relativas a cada um, obtidas seguindo os métodos descritos no capítulo 3.8.

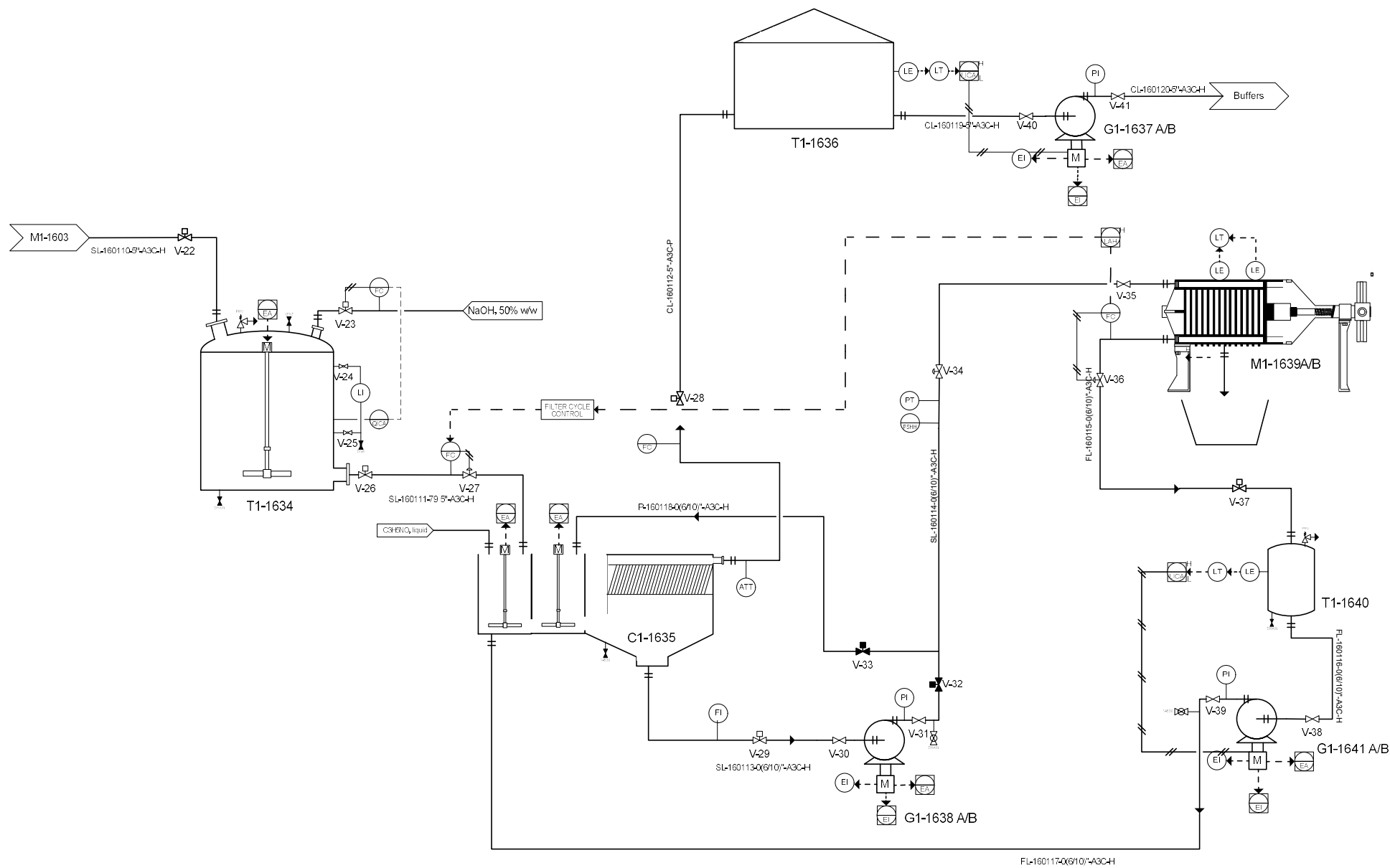


Figura 4.8 - PID proposto para a unidade de extração de Co e M

#### 4.4.1 Tanques e Agitadores

Na tabela 4.17, encontram-se expostos os valores dos parâmetros dimensionais calculados para cada um dos tanques projetados para esta unidade:

Tabela 4.17 - Características específicas dos tanques

	Tempo de Residência (min)	Volume do Tanque (m <sup>3</sup> )	Diâmetro do Tanque (m)	Altura do Tanque (m)	Pressão Hidrostática (bar)	Dimensões base [ <i>z</i> × <i>c</i> ] (m)
T1 - 1634	30	89,15	4,44	5,77	-	-
Tanque de Flocculação A	20	37,48	-	3,50	-	4 × 3
Tanque de Flocculação B	20	37,48	-	3,50	-	4 × 3
T1 - 1636	10	32,10	2,60	6,00	0,59	-
T1- 1639	10	0,42	0,6	1,69	0,17	-

As linhas relativas aos tanques de flocculação não apresentam qualquer valor para as células do diâmetro dos tanques, pelo facto de possuírem uma geometria de base retangular. Nesse sentido, surgiu a necessidade de acrescentar a coluna mais à direita, no qual se encontram expostas as dimensões características da base, onde *z* [*m*] corresponde à largura e *c* [*m*] ao comprimento.

Como uma boa parte dos tanques projetados possuem uma fase de agitação, procedeu-se também neste subcapítulo à exposição dos resultados relativos aos agitadores. Na tabela 4.18, são apresentados os valores dos parâmetros característicos dos agitadores projetados para esta unidade. Podem também ser consultadas as medidas estimadas para o agitador do F1-1630, da unidade de cristalização dos orgânicos.

Tabela 4.18 - Características específicas dos agitadores

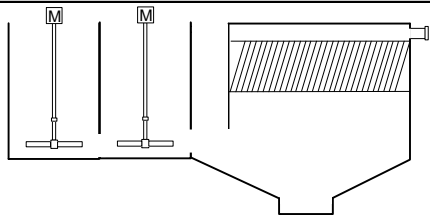
	F1-1630	T1-1634	Tanque de Floculação A	Tanque de Floculação B
Volume do Líquido [ $V_{Líquido}$ ] (m <sup>3</sup> )	11,5	68,58	34,07	34,07
Diâmetro do agitador [ $D_{agitador}$ ] (m)	1,0	1,77	1,60	1,60
Velocidade de Rotação [ $N$ ] (rpm)	58,48	19,21	42,6	14,2
Potência do agitador [ $P$ ] (kW)	2,49	1,72	11,15	0,41

Com base nos resultados apresentados na tabela 4.18, podemos aferir que os parâmetros calculados se encontram dentro de valores aceitáveis, quando comparados com as medidas específicas de outros agitadores já existentes na fábrica e com funções semelhantes.

#### 4.4.2 Clarificador Lamelar (C1-1635)

Com base no método de cálculo descrito no capítulo 3.8.2, estimaram-se os valores das medidas características do clarificador lamelar. Na tabela 4.19, podem ser consultados os resultados obtidos.

Tabela 4.19 - Características específicas do clarificador lamelar + Representação gráfica [22, 53]

Velocidade de sedimentação ( $v_s$ )	1,51 m/h
Ângulo de inclinação das lamelas ( $\alpha$ )	60°
Área horizontal projetada por unidade de volume de Lamas ( $A_s$ )	6,67 (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
Área total de superfície ( $A_T$ )	90,1 m <sup>2</sup>
Volume total do líquido no clarificador ( $V_T$ )	13,52 m <sup>3</sup>
Nº de lamelas ( $n_l$ )	58
Comprimento dos lamelas (a)	2,5 m
Largura das lamelas (b)	1,25 m
Material de construção do Tanque	Betão
Material de construção das lamelas	Polipropileno (PP)
Representação gráfica do Clarificador Lamelar + Tanques de Floculação	

Optou-se pela utilização de pratos com uma inclinação de 60°, pelo facto de ser o ângulo que melhor permite otimizar a recolha dos hidróxidos Co e Mn. [22,39]

Relativamente ao valor de  $v_s$  estimado, pode se constatar que se encontra dentro dos valores das velocidades de sedimentação designados na literatura para precipitados de hidróxidos. [39]

Optou-se pela escolha de uma estrutura de betão com lamelas inclinadas de polipropileno, por ser uma solução mais durável e flexível, requerendo menos manutenção. [22, 53]

#### 4.4.3 Dimensionamento dos Filtros de Prensa

No dimensionamento dos filtros de prensas, pretendeu-se numa primeira etapa estimar o tempo de cada ciclo ( $t_c$ ) e a Área de filtração ( $A$ ). Os cálculos foram efetuados segundo o método de dimensionamento de filtro prensas para bolos incompressíveis descrito no capítulo 3.8.3, tendo como base os resultados obtidos na sequência da atividade laboratorial da determinação das resistências do meio e do filtro, cujos valores foram apresentados no capítulo 4.2.2.

Tal como se pôde observar aquando da descrição das fórmulas de cálculo a utilizar (secção 3.8.3), o parâmetro a variar no dimensionamento consiste na espessura dos bolos ( $l_e$ ). Os resultados obtidos podem ser consultados na tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Resultados do dimensionamento dos filtros de Prensa

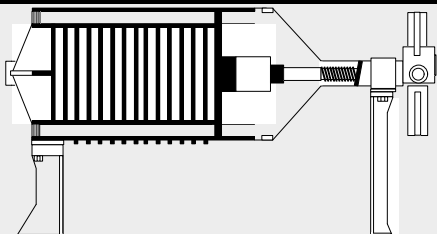
Espessura do bolo [ $l_e$ ] (m)	Tempo de filtração [ $t_f$ ] (h)	Tempo de lavagem [ $t_l$ ] (h)	Tempo de manutenção [ $t_d$ ] (h)	Volume de filtrado [ $V_f$ ] (m <sup>3</sup> )	Área de filtração [ $A$ ] (m <sup>2</sup> )	Massa do bolo [ $M_b$ ] (Kg)
0,01	0,5	0	1	3,1	311,8	7,9
0,02	1,9	0	1	6,0	300,6	15,2
0,03	4,3	0	1	10,8	439,7	27,2
0,04	7,6	0	1	17,4	533,0	44,0
0,05	11,4	0	1	25,9	518,9	65,5
0,06	16,3	0	1	36,3	605,7	91,7
0,07	22,2	0	1	48,6	694,4	122,6
0,08	28,9	0	1	62,8	784,4	158,3
0,09	36,6	0	1	78,8	875,2	198,7
0,10	45,1	0	1	96,7	966,6	243,9

Como se pode observar no quadro de resultados (tabela 4.20) , calcularam-se os valores dos parâmetros em análise para o intervalo de medida da espessura do bolo compreendido entre os [0,01 m; 0,1 m], tendo em vista a seleccionar aquele que melhor encaixaria na dinâmica processual.

Analisando os resultados obtidos (tabela 4.20) juntamente com a empresa, decidiu-se que a solução mais favorável seria ter os dois filtros de prensa a operar alternadamente em ciclos de 8h. Nesse sentido, constata-se que a secção que melhor se ajusta ao pretendido corresponde à linha do  $l_e = 0,04m$ , onde se estimou um  $t_c$  de aproximadamente 7,6 h. Ainda relativamente a este ponto, observa-se que se obteve uma área de filtração geral de 533 m<sup>2</sup>.

Com os valores das zonas operatórias definidas, avançou-se para a etapa seguinte, que consistiu em pesquisar em catálogos de fornecedores de filtros de prensa, o modelo que melhor correspondia às características de filtração calculadas. Na tabela 4.21, é apresentado o modelo comercial do protótipo do filtro de prensa escolhido e a suas respectivas especificações. [54]

Tabela 4.21 - Características específicas do modelo dos filtros de prensa

MODELO	XM2600/2000-40UB
Dimensões dos Pratos	2000mm*2000mm
nº de placas	133
Comprimento do filtro (m)	11,10
Largura do filtro (m)	3
Altura do filtro (m)	2,5
Potência (kW)	7,5
Material de construção dos Caixilhos	Aço de Carbono (A36)
Material de revestimento dos pratos	Polipropileno
Representação Gráfica	

Tal como se pode constatar na tabela apresentada, cada um dos filtros de prensa será constituído por um total de 133 placas, sendo que cada uma possui uma área de 4 m<sup>2</sup>. A potência referida na tabela 4.21, corresponde à potência da bomba hidráulica do equipamento.

Optou-se pela seleção da fibra de polipropileno para composição de revestimento dos pratos do filtro, por ser uma solução bastante utilizada em filtrações sólido-líquido, que possui uma boa resistência a soluções ácidas. Além destes fatores, de entre as restantes fibras sintéticas disponíveis no mercado é a mais leve. [54, 55]

## **4.5 Proposta de Instrumentação e Controlo**

Tendo como base os valores obtidos nas simulações efetuadas e expostos na tabela 4.1 do capítulo 4.1, o resultados da atividades experimentais e os valores dos caudais mássicos discriminados nas folhas de balanço da empresa, elaborou-se a tabela 4.22, que representa uma previsão dos caudais mássicos para o sistema em estudo.

A designação numérica das correntes foi efetuada seguindo a nomenclatura já existente na empresa e pode ser visualmente consultada nas figuras 8 e 9.

Tabela 4.22 - Balanços mássicos Cenário II

Kg/hr	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83
Água	150 077	15 679,3	15 365,7	313,60	313,60	134 398,0	134 398,0	518,0	133 880,0	133 880,0	131 780,0	2100,0	2100,0	1,11	2098,9	2098,9	2 098,9	2 098,9	131 780,0	131 780,0
Ácido p-toluico	192,96	0,01	0,01	0,00	0,00	40,54	41,6	0,0	40,5	40,5	39,90	0,6	0,6	0,0	0,6	0,6	0,6	0,6	39,9	39,9
Ácido Acético	76,5	5,2	5,15	0,07	0,05	71,28	71,3	0,0	71,3	71,3	70,16	1,1	1,1	0,0	1,1	1,1	1,1	1,1	70,2	70,2
PTA	255,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,1	0,0	0,1	0,07	0,07	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
4-CBA	1,4	0,00	0,00	0,00	0,00	1,40	1,40	0,0	1,4	1,40	1,38	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	1,4
Co	2,1	0,00	0,00	0,00	0,00	2,10	2,10	0,0	2,1	2,10	0,00	2,1	2,1	1,85	0,25	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0
Mn	2,1	0,00	0,00	0,00	0,00	2,10	2,10	0,0	2,1	2,10	0,00	2,1	2,1	1,85	0,25	0,3	0,3	0,3	0,0	0,0
Br	3,8	0,00	0,00	0,00	0,00	3,80	3,80	0,0	3,8	3,80	3,74	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3,7	3,7
Ácido Benzóico	17,9	0,00	0,00	0,00	0,00	17,90	17,90	0,0	17,9	17,9	17,62	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	17,6	17,6
TA sólido	2,58	0,00	0,00	0,00	0,00	255,15	257,70	257,3	0,4	0,4	0,42	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4
p-toluico sólido	1,95	0,00	0,00	0,00	0,00	152,42	153,26	72,0	0,59	0,59	0,58	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6
Vapor LP	0,0	0,0	0,0	0,00	134,0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NaOH	0,0	0,0	0,0	0,00	0	0	0	0	0	392,37	386,21	6,2	6,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	386,2	386,2
<b>Total</b>	<b>150 633,5</b>	<b>134 949</b>	<b>15 684,6</b>	<b>15 370,9</b>	<b>313,67</b>	<b>134 944,8</b>	<b>134 949,3</b>	<b>847,3</b>	<b>134 020,2</b>	<b>134 412,6</b>	<b>132 300,1</b>	<b>2112,5</b>	<b>2112,5</b>	<b>5,2</b>	<b>2101,5</b>	<b>2101,5</b>	<b>2 101,5</b>	<b>2 101,5</b>	<b>132 300,1</b>	<b>132 300,1</b>

### 4.5.1 Bombas e Tubagens

As bomba e tubagens são uma parte importante no que corresponde à definição e manutenção da dinâmica processual de um sistema. Nas tabelas 4.23 e 4.24 encontram-se representados os valores das características específicas relativas a cada uma das estruturas em análise, que tiveram como base os caudais mássicos do cenário II.

Tabela 4.23 - Características específicas das tubagens

Nº da corrente	Velocidade de circulação $u$ (m/s)	Comprimento da tubagem $L$ (m)	Diâmetro interno $d_i$ (in)	Queda de Pressão $\Delta P_f$ (bar)	Nomenclatura
64	3,052	15	5,32	0,16	SL-160102-5"-A3C-H
65	26,309	15	79,83	$5,70 \times 10^{-5}$	SV-160103-79 (9/10)"-A3C-P
66	3,030	15	1,69	0,729	P-160104-1(7/10)"-A3C-P
67	26,310	15	3,57	0,0021	SV-160105-3(6/10)"-A3C-P
68	15,689	15	5,35	0,0038	P-160106-5(4/10)"-A3C-P
69	3,028	15,0	4,99	0,21	SL-160107-5"-A3C-H
70	3,028	85,5	4,99	1,18	SL-160108-5"-A3C-H
71	-	-	-	-	-
72	3,032	15	4,97	0,20	SL-160110-5"-A3C-H
73	3,031	15	4,96	0,21	SL-160111-79 5"-A3C-H
74	3,025	15	4,92	0,23	CL-160112-5"-A3C-P
75	3,018	15	0,61	2,60	SL-160113-0(6/10)"-A3C-H
76	3,018	15	0,61	2,60	SL-160114-0(6/10)"-A3C-H
77	-	-	-	-	-
78	3,026	15	0,62	2,31	FL-160115-0(6/10)"-A3C-H
79	3,026	10	0,62	1,54	FL-160116-0(6/10)"-A3C-H
80	3,026	20	0,62	3,09	FL-160117-0(6/10)"-A3C-H
81	-	-	-	-	P-160118-0(6/10)"-A3C-H
82	3,025	5	4,92	0,08	CL-160119-5"-A3C-H
83	3,025	100	4,92	1,53	CL-160120-5"-A3C-H

Tabela 4.24 - Características específicas das bombas

Designação da Bomba	Queda de Pressão Total $\Delta P_{Total}$ (Pa)	Diferença de alturas $\Delta z$ (m)	Altura Manométrica $h$ (m)	Potência da bomba (watt)	NPSH Disponível (m)
A (G1-1633 A/B)	181619	-1,5	18,64	7,7	6,5
B (G1-1638 A/B)	382753	-15	38,70	0,6	3,6
C (G1-1637 A/B)	261798	0	26,75	7,8	11,2
D (G1-1641 A/B)	270955	-9	27,70	0,4	4,1

Analisando a tabela 4.23 em primeiro lugar, os valores dos comprimentos das tubagens foram atribuídos tendo como base o *Lay-out* da fábrica, existindo uma margem de erro associada às medidas definidas. As linhas correspondentes às correntes 71, 77 e 81 não apresentam qualquer valor para cada um dos parâmetros em análise por 3 razões distintas. No caso do primeiro caudal mencionado (corrente 71), consiste na linha de descarga já existente do bolo de orgânicos do filtro de mangas (M1-1603), não sendo necessário proceder ao dimensionamento da tubagem. Relativamente à corrente 77, corresponde ao caudal de descarga do bolo da filtro prensa, não sendo contabilizada em termos práticos como uma tubagem, visto que a descarga do bolo é efetuada diretamente dos caixilhos para o contentor de armazenamento. Por fim, a corrente 81 consiste num caudal de refluxo situado no *kick back* da bomba G1-1636, que entra em operação quando sucede algum problema relativo ao equipamento ou ao caudal circulante. Os parâmetros estruturais considerados para esta tubagem foram os mesmo que os da corrente 80.

Foram dimensionadas no total 4 pares de bombas para o conjunto das unidades projetadas. A sua localização e distribuição na unidade pode ser visualizada figuras 4.7 e 4.8.

Na tabela 4.24, tal como já foi referido, encontram-se expostos os valores das características específicas relativas a cada uma das bombas em análise. As medidas correspondentes a  $\Delta z$  foram ajustadas de forma que as restantes variáveis em estudo se encontrassem dentro de valores aceitáveis.

Relativamente ao NPSH, o seu valor deve ser superior a 3 m para caudais inferiores a 100 m<sup>3</sup>/h e acima de 6 m para capacidades superiores. [28] Nesse sentido, podemos constatar que segundo as medidas NPSH obtidas, se obedece a esse critério, visto que para as bombas G1-1338 A/B e G1-1641 que apresentam caudais reduzidos, 2,04 m<sup>3</sup>/h e 2,10 m<sup>3</sup>/h respetivamente, os valores de NPSH estimados foram 3,6 m e 4,1 m. Por outro lado, para a G1-1633 A/B e para G1-1637 A/B que foram dimensionadas para caudais de 137,6 m<sup>3</sup>/h e 133,7 m<sup>3</sup>/h respetivamente, obtiveram-se os NPSH de 6,5 m e 11,2 m.

## 4.6 Análise de Viabilidade Económica

Tendo em vista a determinar qual dos cenários seria mais viável, elaborou-se uma análise económica ao projeto. Esta análise consiste em saber qual dos casos em estudo apresenta um *payback* mais viável, ou seja, qual dos cenários permite obter um retorno ao investimento em menos tempo.

Foram considerados para esta análise os 3 cenários mencionados em baixo, sendo que o foco de comparação se centra mais nos Cenários I e II:

- 1) Cenário atual
- 2) Cenário I (E1-1607 + unidade de extração de Co e Mn)
- 3) Cenário II (Unidade alternativa ao permutador E1-1607 + unidade de extração de Co e Mn)

O cenário atual corresponde à dinâmica processual existente atualmente na empresa, cuja descrição pode ser consultada no capítulo 1.3.2. O cenário I incorpora o sistema de extração de cobalto e manganês descrito no capítulo 3.1.1 na unidade de tratamento de licor mãe, mantendo, portanto sob operação o permutador E1-1607. Por fim, o Cenário II engloba as unidades de cristalização dos ácidos orgânicos em substituição do permutador E1-1607 e de extração do Co e Mn, tal como se encontra detalhado no capítulo 3.1.2.

A análise económica foi dividida em 3 componentes avaliativas. O primeiro elemento avaliativo consistiu na elaboração de um estudo ao CAPEX. O CAPEX engloba o conjunto das estimativas de custo base para cada um dos equipamentos projetados para as unidades em estudo. A quantia associada a cada um dos equipamentos em estudo foi determinada, em grande parte, através da análise de tabelas e gráficos de estimativa de preço base presentes nos livros de engenharia química já mencionados nesta dissertação. A equação 4.2 demonstra o cálculo efetuado para determinar o custo específico de cada um dos equipamentos desta unidade ( $C_e$ )[€], onde  $C$  [€] representa o preço base,  $S$  [unidade] consiste num parâmetro dimensional característico e  $n$  caracteriza o índice relativo ao modelo escolhido. [28]

$$C_e = CS^n \quad (4.2)$$

Na tabela 4.25, encontram-se expostos os valores do custo associado a cada um dos equipamentos para cada um dos cenários em estudo. Considerou-se a instrumentação e controlo mais a componente de instalação elétrica como representado cerca de 8% do custo total dos equipamentos e o sistema de tubagens como sendo 60% do mesmo valor.[36]

Tabela 4.25 - Custo base dos equipamentos para cada um dos cenários [56]

Custo Associado					
	Nº de equipamentos	CAPEX	Cenário Atual	Cenário I	Cenário II
1	1	Tanque Flash em vácuo (F1-1609)	-	-	263 489,4 €
2	2	Bomba A	-	-	22 073,1 €
3	2	Bomba B	-	24 961,5 €	24 961,5 €
4	1	Condensador	-	-	114 285,7 €
5	1	Ejetor	-	-	16 759,0 €
6	1	Filtro Prensa	-	725 059,4 €	725 059,4 €
7	-	Instrumentação e controlo + eléctrica	-	106 322,6 €	106 322,6 €
8	-	Tubagens	-	609 085,3 €	797 419,8 €
9	1	Clarificador	-	54 607,2 €	54 607,2 €
10	1	Tanque de Controlo de pH	-	22 857,1 €	22 857,1 €
11	4	Agitador	-	10 430,7 €	12 430,7 €
12	2	Tanques	-	51 904,8 €	51 904,8 €
13	2	Bomba C	-	22 722,9 €	22 722,9 €
14	2	Bomba D	-	10 312,9 €	10 312,9 €
		<b>Total</b>	-	<b>1 605 770,4 €</b>	<b>2 245 206,0 €</b>

Na coluna dos custos associados para o cenário atual, não se contabilizou qualquer valor monetário, pelo facto dos equipamentos atualmente existentes não representarem um futuro investimento para a empresa.

Relativamente valores estimados, tal como seria expectável, o Cenário II representa o maior custo de investimento, excedendo o valor obtido para o Cenário I em aproximadamente 640 mil euros.

O passo seguinte consistiu em fazer uma previsão dos custos operacionais, denominada avaliação OPEX, para cada um dos cenários em estudo. A análise OPEX engloba variáveis como custos de tratamento de efluentes, gastos na limpeza de equipamentos e contabiliza ainda os valores monetários despendidos em utilidades e na componente elétrica. Na tabela 4.26, podem ser consultados os valores dos custos de operação estimados para cada um dos cenários. Os preços unitários associados a cada um dos parâmetros avaliados, correspondem a valores de mercado retirados da literatura ou a preços de contrato praticados na empresa.

Nas células do cenário Atual referentes à quantificação do gasto elétrico, não foi contabilizado qualquer valor, pelo facto da análise efetuada ter uma base comparativa, ou seja, foram apenas

inseridos/estimados os custos associados aos equipamentos não em comum entre os três casos em estudo. Para o cenário atual o equipamento em questão corresponde ao permutador de calor E1-1607, que não representa um gasto de eletricidade significativo para a unidade.

Tabela 4.26 - Custos operacionais para cada um dos cenários em estudo

Designação	Preço unitário €/unidade	Cenário Atual		Cenário I		Cenário II	
		Ton/ano	€/ano	Ton/ano	€/ano	Ton/ano	€/ano
Soda 5% lavagem do F1-1601	35,00 €	18,0	630,0 €	18	630,00 €	18	630,0 €
Soda 5% lavagem do E1-1607	35,00 €	7207	252 246,5 €	7207	252 246,5 €	0	0,0 €
Soda 50% lavagem do F1-1602	35,00 €	0	0,00 €	0	0,00 €	18	630,0 €
Soda 50% neutralização do efluente	350,00 €	1652,4	578 340,0 €	0,00	0,00 €	0	0,0 €
Soda 50% para alcalinização do efluente	350,00 €	0	0,0 €	3308,9	1 158 101,5 €	2987,8	1 045 737,8 €
Perca de p-X equivalente	0,022	14,5	15 325,7 €	14,5	15 325,7 €	0,1	153,3 €
Consumo 33% HCl para acerto de pH (6.7)	130,00 €	0	0,0 €	25,2	3 273,8 €	22,2	2 888,0 €
Eletricidade	129,00 €	-	-	76,1	9 821,5 €	158,2	20 411,7 €
Floculante	1 238,10 €	0	0,0 €	5,0	6 202,9 €	5,0	6 202,9 €
Vapor LPS (4barg)	47,50 €	0	0,0 €	0	0,00 €	1809,6	85 954,9 €
Água de refrigeração	0,03 €	4 010 000	120 793,1 €	4 010 000	120 793,1 €	4 130 000	196 812,9 €
Tratamento de Efluente	0,21 €	1 240 000	268 035,6 €	1 240 000	265 344,1 €	1 120 000	239 143,9 €
<b>Total</b>			<b>1 235 370,8 €</b>		<b>1 831 739,0 €</b>		<b>1 598 565,3 €</b>

Com base nos resultados obtidos, observa-se que os novos cenários propostos representam um maior custo processual relativamente ao caso atual, sendo o Cenário I aquele que representa um maior gasto associado (mais 48 %). Quanto ao Cenário II representa um gasto superior em 29% relativamente ao Cenário atual. Contudo, nos valores apresentados ainda não se encontra refletido aquele que é o parâmetro mais relevante deste estudo, a venda do bolo de cobalto e manganês. Relativamente às consequências do impacto ambiental, resultado deste estudo, que irão melhorar o desempenho da etapa de tratamento biológico, diminuindo o risco de contaminação, não se encontram refletidas diretamente nesta tabela, uma vez que não foi possível quantificar o seu impacto, no entanto é de especial importância mencionar este fator, uma vez que este é também um parâmetro relevante deste projeto.

Assim sendo, tendo em vista a determinar o real impacto que representam os custos de operação associados a cada um dos cenários em estudo, elaborou-se uma avaliação previsional. Tal como se encontra representado na equação 4.3, a avaliação económica consiste na diferença entre o valor OPEX estimado para o cenário Atual e o valor da subtração entre os custos de operação relativo ao cenário em análise com a quantia que se estima que se ganhe com a venda do bolo de Co e Mn.

$$\text{Avaliação económica} = \text{OPEX}_{\text{Cenário Atual}} - (\text{OPEX}_{\text{Cenário x}} - \text{VENDA}_{\text{Bolo Co e Mn}}) \quad (4.3)$$

Como o preço de Venda do bolo de Co e Mn não apresenta um valor de mercado fixo, visto que existem vários fatores relacionados com as características do bolo que podem influenciar a quantia oferecida pelo mercado, realizou-se uma análise de sensibilidade, no qual se pretendeu estudar o impacto da variação do custo do bolo na avaliação económica. Na tabela 4.27, encontram-se representados os resultados obtidos. Utilizaram-se como base de cálculo os valores médios de mercado do cobalto e manganês verificados no decorrer do ano de 2022, que podem ser consultados nos gráficos apresentadas no capítulo 2.4.

Tabela 4.27 - Resultados da avaliação económica previsual para cada um dos cenários

% de valor de mercado	Avaliação Económica (€/ano)	
	Cenário I	Cenário II
30%	-266 709,82 €	-33 536,16 €
40%	-156 823,71 €	76 349,95 €
50%	-46 937,59 €	186 236,06 €
60%	62 948,52 €	241 179,12 €
70%	172 834,63 €	296 122,17 €
80%	282 720,74 €	406 008,28 €
90%	392 606,86 €	515 894,40 €

Definiu-se o intervalo de estudo compreendido entre os 30% e os 90% de valor de mercado do cobalto e manganês. Uma vez que o bolo obtido não é puro, sendo composto em 70% pelos hidróxidos metálicos, não se consideraram valores de 100% ou superiores. Analisando os resultados obtidos, observa-se que para o cenário I só se verifica um balanço positivo se a venda do bolo for efetuada a valores superiores ou iguais a 60% dos preços de mercado de Co e Mn, sendo naturalmente o caso mais otimista comprovado para os 90%, onde o valor do balanço ascende aos 392, 6 mil €/ano.

Relativamente aos resultados estimados para o Cenário II, repare-se que a única percentagem de valor de mercado para o qual este sistema apresenta prejuízo foi para os 30%. Por outro lado, analisando o resultado mais otimista (90% de valor de mercado) verifica-se uma poupança na ordem dos 515,9 mil €/ano relativamente ao cenário atual.

Como foi mencionado no início deste capítulo, o fator que permite determinar qual dos cenários se apresenta como mais economicamente viável para a empresa, consiste no *payback*. O *payback*, traduzindo para português, consiste no espaço temporal em que o projeto paga o investimento que foi feito e calcula-se através da fórmula representada na equação 4.4.

$$\text{Payback} = \frac{\text{CAPEX}}{\text{Avaliação económica}} \quad (4.4)$$

Contudo esta análise seria muito mais consistente se fosse possível quantificar as seguinte métricas:

- Redução do impacto ambiental, ou seja, quantificar os custos positivos para o ambiente da extração dos metais e redução da taxa que se paga sobre a deposição das lamas<sup>7</sup>.
- Eficiência do tratamento biológico (Bioreator)

Com base nos resultados obtidos na tabela 4.27, elaboram-se os gráficos representados nas figuras 4.9 e 4.10, no qual se pretendeu avaliar o comportamento do *payback* com a variação da percentagem de preço de mercado ao qual o bolo de Co e Mn será vendido. Como para o cenário I, se verificou um grande salto do *payback* entre os valores 60% e 70% que não permitiam fazer uma comparação precisa com os obtidos para o Cenário II, foram adicionados pontos de estudo para o intervalo [60%;70%], de forma a verificar o efeito gradual do decréscimo *payback* nos valores intermédios de forma mais rigorosa.

Para cada um dos gráficos de barras adotou-se um sistema de classificação por cores relativas, onde o vermelho representa um *payback* não viável, a amarela um retorno viável, mas em tempo não satisfatório e a verde um *payback* viável e satisfatório. Definiu-se um retorno satisfatório para valores inferiores a 8 anos.

---

<sup>7</sup> Diretiva 86/278/CEE (JO L. 181 de 4.7.1986, p.6) transcrita para Portugal em 01.01.2022

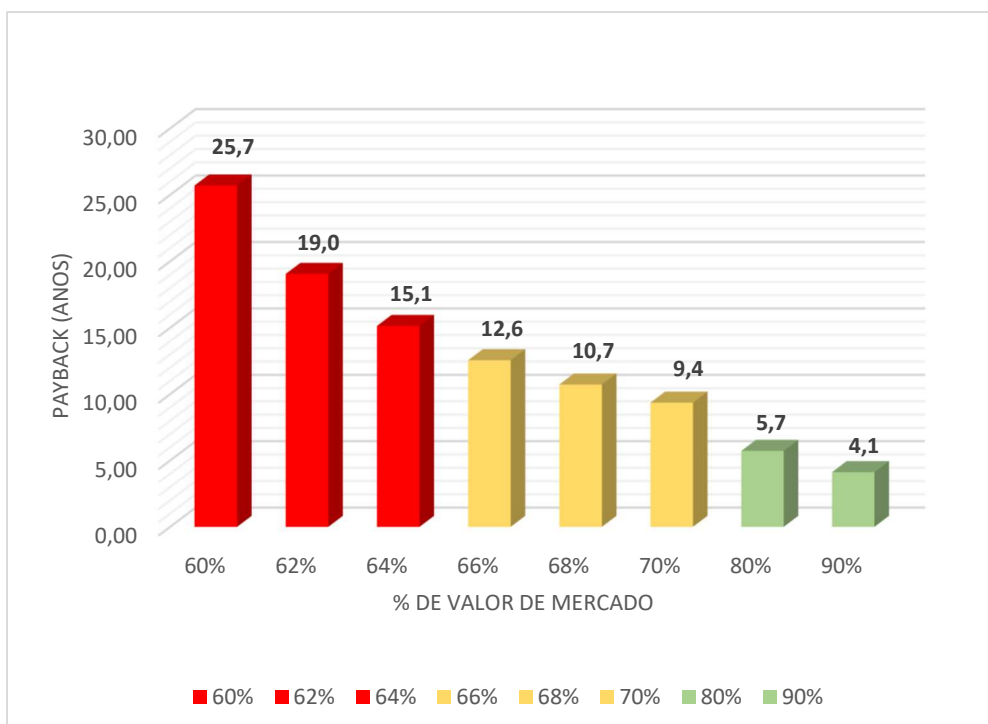


Figura 4.9 - Percentagem do valor de mercado do bolo de Co/Mn versus payback (Cenário I)

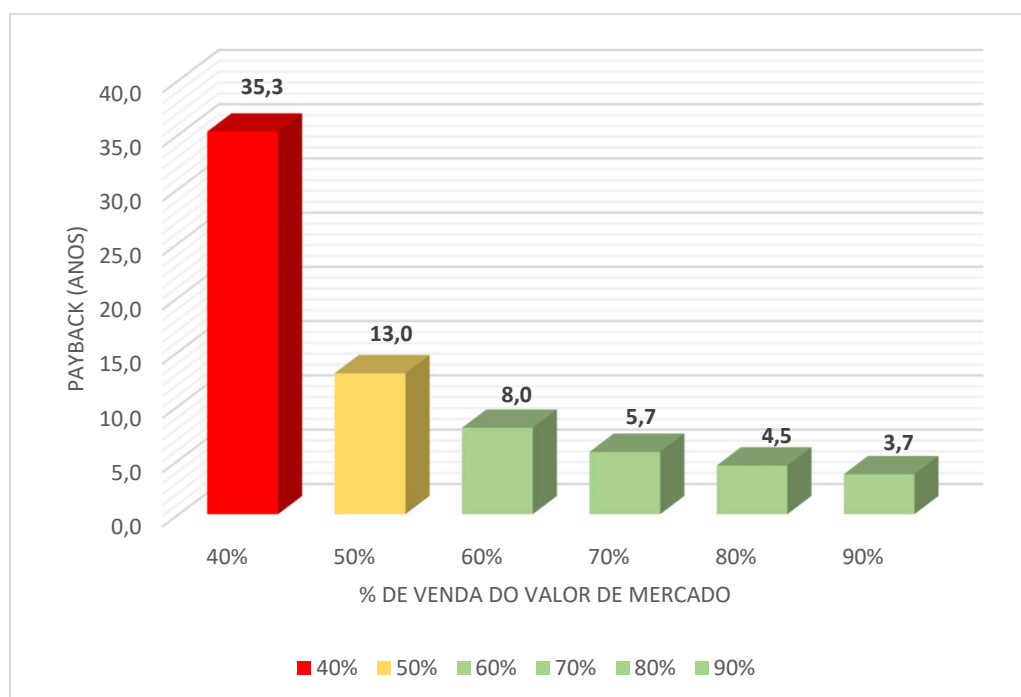


Figura 4.10 - Percentagem do valor de mercado do bolo de Co/Mn versus payback (Cenário II)

Com base nos resultados obtidos, podemos observar que na figura 4.9, relativa ao cenário I, para o intervalo em estudo, não se verificou nenhum caso de retorno satisfatório, tendo sido apenas registados valores de *payback* viável em tempo não praticável para a empresa para preços de venda iguais ou superiores a 66% do valor de mercado de Co e Mn. Prevê-se então, que para este cenário, só se verifique um valor de *payback* viável e satisfatório se o bolo for vendido a preços próximos ou superiores dos 80%.

Relativamente ao segundo gráfico (figura 4.10), analisando os resultados obtidos pode-se constatar que o Cenário II é mais otimista, quando comparado com o Cenário I, uma vez que apresenta um *payback* viável e praticável para preços de venda  $\geq 60\%$ . O caso mais positivo verificou-se para o preço de venda 90%, onde se registou um *payback* em cerca de 3 anos e 8 meses.

As diferenças apresentadas entre os dois cenários, nomeadamente entre os valores de *payback* estimados, onde se verificou uma não linearidade para cada uma das percentagens em estudo, deveram-se aos seguintes pressupostos:

- Valor do CAPEX fixo para cada cenário;
- Valor da avaliação económica diferente entre cada uma das percentagens em estudo;
- Custos de venda do bolo obtido variável para cada percentagem.

Realizou-se uma pequena sondagem pelo mercado, que consistiu na análise dos preços do hidróxido de cobalto e manganês (que possuem cerca de 20% - 40 % quer de Co, quer de Mn), e verificou-se que os valores mais otimistas rondavam os 70% do preço de mercado dos metais em estado puro. Por exemplo, em 2020 quando o preço do Cobalto se fixou nos 27,1 mil €/ton , o valor de mercado do hidróxido de cobalto rondava os 17,1 mil €/Ton, representando cerca de 63% do Co puro.[57] Assim sendo, aferiu-se que seria impraticável a venda do bolo de metais pesados com as características especificadas, a valores superiores a 70% do valor de mercado do cobalto puro.

Com base no parágrafo anterior e nas figuras 4.9 e 4.10, que consistem em estimativas do retorno em anos para cada um dos cenários em estudo, verificou-se que o único cenário que permite obter um *payback* realista positivo é o Cenário II. Esta conclusão deve-se ao facto deste Cenário ser o único que apresentou valores de *payback* viável, para preços do bolo inferiores aos 70% do preço de mercado do cobalto puro, mais especificamente para valores compreendidos entre os 60%-70%.

Para além do fator económico, o cenário II apresentou vantagens relativas à dinâmica do processo e à redução de impactes ambientais. Assim, irá permitir reciclar parte dos orgânicos para outras etapas do processo, otimizando o seu rendimento, assim como também ao reduzir o volume do efluente, será benéfico para o ambiente.

Contudo existem alguns fatores de risco associados, nomeadamente:

- Histórico dos preços de mercado do cobalto e manganês, uma vez que como foi analisado no subcapítulo 2.2, são 2 mercados muito influenciados por fatores externos e por decisões políticas.
- Grande instabilidade dos preços da energia, petróleo e gás, decorrentes do recente conflito entre a Ucrânia e a Rússia

Em conclusão, o cenário II é o escolhido para o projeto, sendo esperado um retorno entre 6 a 8 anos.

## 5 CONCLUSÃO E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

O PTA ou ácido tereftálico purificado é um composto orgânico com muita procura para o mercado têxtil, uma vez que é utilizado na produção do PET, um polímero termoplástico cujas maiores aplicações são no fabrico de fibras para peças de roupa e de embalagens para bebidas. O cobalto e o manganês são utilizados como catalisadores na reação de oxidação do p-xileno em CTA, composto intermédio do PTA, ficando, após o seu sucedimento, dissolvidos quase na totalidade na solução gerada (designada de solução mãe).

Este trabalho teve como objetivo a definição de um processo industrial que permitisse extrair o cobalto e o manganês, catalisadores da reação de oxidação, do licor mãe da unidade de tratamento da seção de purificação da fábrica.

Esta medida apresenta um impacto económico positivo para o processo já existente, uma vez que a massa de metais pode ser vendida no mercado da indústria química reduzindo os seus custos, no caso do cenário II, até um máximo de 300 mil € anuais (tabela 4.27). Por outro lado, do ponto de vista ambiental, este projeto representou não só uma redução do impacto do efluente, com a diminuição em 90% da concentração dos metais pesados, que o tornam menos tóxico, como também foi possível reduzir o seu volume. Na mesma linha, esta redução do conteúdo de cobalto e manganês no efluente, contribui, também de forma positiva, para a etapa de tratamento biológico, aumentando a eficiência do bioreator através diminuição do risco de contaminação.

Para atingir este objetivo:

- Investigaram-se os métodos de extração de cobalto e manganês existentes para efluentes de indústrias de PTA, analisando 3 patentes com 3 sistemas de remoção diferentes, tendo-se optado pelo processo Paques.
- Estudou-se e identificou-se a dinâmica da unidade de tratamento de licor mãe, de forma a escolher qual a melhor localização para o projeto. Verificou-se que a melhor solução seria instalar o novo sistema a jusante do filtro de mangas (M1-1603), pelo facto de nessa zona o caudal se apresentar mais reduzido, o que facilita o processo de precipitação e consequente filtração dos metais.
- Realizou-se a identificação e definição de um sistema alternativo ao permutador em funcionamento na unidade de licor mãe (E1-1607). Optou-se pela instalação de um sistema de cristalização a vácuo, composto por um *Flash Drum*, condensador vertical e um ejetor de vapor.

Definiram-se para isso 2 cenários de estudo (Cenário I, Cenário II). O Cenário I consistiu em adicionar a unidade de extração do Co e Mn ao sistema de tratamento de licor mãe atualmente existente e o Cenário II foi composto pela mesma unidade de remoção dos metais juntamente com a secção de cristalização dos orgânicos, em substituição do permutador E1-1607.

Para a definição da temperatura que permitisse otimizar a precipitação dos ácidos orgânicos e simultaneamente permitisse uma redução do caudal do efluente, consideraram-se 2 fases:

- 1) Realização 3 simulações ao sistema no software Aspen Plus V11, uma para cada uma das temperaturas em estudo [40 °C; 50 °C; 60 °C] e tendo como referência os caudais mássicos designados nas folhas de balanço da empresa.
- 2) Ensaio laboratorial para precipitação dos ácidos orgânicos, através da determinação das suas curvas de solubilidade.

Concluiu-se que a temperatura de operação que apresentou melhor desempenho para os objetivos propostos da unidade foi  $T_{FLASH} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Seguidamente efetuou-se um ensaio laboratorial à amostra de licor mãe, a fim de definir a zona de pH [9;10;11] que permitia obter uma melhor relação entre a quantidade de precipitado de Co e Mn e o gasto de soda cáustica (NaOH). Conclui-se que o valor de pH que melhor otimizava as variáveis em estudo era  $pH = 10$ , visto que, das zonas em análise, foi a que permitiu uma melhor correlação entre os parâmetros estudados, que se refletiu no balanço económico menos negativo de -1,14 milhões de € (tabela 4.10).

Na etapa seguinte, realizou-se um ensaio laboratorial de filtração tendo como finalidade a determinação dos valores das Resistências do bolo ( $\alpha$ ) e do meio filtrante ( $R_m$ ). Obtiveram-se os seguintes valores:  $\alpha = 6,9 \times 10^{14} \frac{\text{m}}{\text{kg}}$  e  $R_m = 6,3 \times 10^{11} \frac{1}{\text{m}}$ . Estes são dois parâmetros essenciais para o dimensionamento dos filtros de prensa.

Por fim, devido a exigências relacionadas com a etapa de tratamento biológico, foi necessário efetuar um estudo de acidificação ao caudal clarificado. Para tal foi necessário estabilizar o pH da amostra de filtrado obtida na etapa anterior para 6,7 através da adição de uma solução de HCL 33% (w/w). Os resultados ditaram que será necessário um gasto de 22,2 Ton/ano de HCL 33%, com um custo associado de 2,9 mil €/ano.

Este trabalho foi complementado com um estudo de viabilidade económica que teve como principal finalidade definir qual dos cenários em estudo apresentava um melhor retorno (payback).

Esta análise assentou em 3 pontos:

- 1) Estimativa de custos base dos equipamentos (CAPEX)
- 2) Estimativa de custos operacionais (OPEX)
- 3) Estudo do preço de venda do bolo de Co/Mn

Concluiu-se que o retorno será mais positivo para o Cenário II em todas as percentagens de preço de venda do bolo que foram consideradas.

Em conclusão, o resultado deste trabalho aponta para que se deva avançar para a instalação do sistema descrito no Cenário II, na unidade de tratamento de licor mãe, estimando-se que o retorno seja obtido no intervalo entre 6 a 8 anos.

Para perspetiva de trabalhos futuros, propõem-se que sejam quantificados os custos da redução do impacto ambiental do efluente da unidade de tratamento do licor mãe, nomeadamente o valor da redução da taxa de deposição de resíduos paga pela empresa. Propõem-se também que seja elaborado um estudo sobre o impacto da alteração da qualidade do efluente resultante do presente trabalho, no tratamento biológico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - "Market volume of purified terephthalic acid worldwide from 2015 to 2021, with a forecast for 2022 to 2029 ", 2022, [online].

Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1245249/purified-terephthalic-acid-market-volume-worldwide>

[2] - Notícia Agência Lusa, Indorama Investe 150 milhões na antiga fabrica da Artyland em Sines, Dinheiro Vivo Janeiro 2018. **Disponível em** : Indorama investe 150 milhões na antiga fábrica da Artlant em Sines (dinheirovivo.pt)

[3] - P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A .K. Patlolla, D.J. Sutton, 2024, "Heavy metals toxicity and the environment", *PMC (PubMed Center) U.S. National Library of Medicine* : 133-164

[4] - Purified Terephthalic acid (PTA) market snapshot (2022-2023) . **Disponível em**: Purified Terephthalic Acid (PTA) Market Size, Trend | FMI (futuremarketinsights.com)

[5] - Global terephthalic acid (PTA) Market study 2016-2032 Disponível em: [https://prismaneconsulting.com/report\\_details/94/Global-Terephthalic-Acid-%28PTA%29-Market-Study-2014---2030](https://prismaneconsulting.com/report_details/94/Global-Terephthalic-Acid-%28PTA%29-Market-Study-2014---2030)

[6] - F. McDonnell (2015) "Pure plan wastewater purification and recycle" WO Patent 157009 Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/62/00/00/8d8d17172b5c77/WO2015157009A1.pdf>

[7] – M.D.Kelly. (1999). "Process for the purification of waste wash water". US Patent No. US 5980750. url: <https://patents.justia.com/patent/5980750>.

[8] – D.Yen. (2006). "System and Method for recovering PTA mother liquid and purifying and regenerating of catalyst ". US patent No. US 7314954.)

[9] - C.J.N.Bulsman, H.Dijkman. (2000). "Process for the treatment of waste water containing heavy metals." US Patent No. US6630071. url: <https://patentimages.storage.googleapis.com/6b/e9/7b/c3e73127981dc2/US6630071.pdf>

[10] - A.S. Brown, (2017) Petromex taps MPT for catalytic recovery, a case study. Chemical online **Disponível em**: <https://www.wateronline.com/doc/petrotemex-taps-mpt-for-catalyst-recovery-0002>

- [11] - M.D.Kelly, (1997) "Recovery process for oxydation catalyst In the manufacture of the aromatic carboxylic acids" US patent nº 5955394 url: <https://patentimages.storage.googleapis.com/c9/d7/59/1e6e76daa4e308/US5955394.pdf>
- [12] - M.C. Olivier, "Developing a solvent extraction process for the separation of cobalt and Iron from nickel sulfate solutions, MSc Thesis in Engineering (Extractive Metallurgical Engineering), Stellenbosch University, 129pp, 2011
- [13] - Cobalto trading economics (2010-2022) [online]  
Disponível em: <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>
- [14] - Manganese Price [online]  
Disponível em: <https://www.metalary.com/manganese-price/>
- [15] - Cobalt market- Global Industry Analysis Outlook and Forecast (2022-2029) (2021) Disponível em: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-cobalt-market/83884/>
- [16] - H. Fisher, (2022)," Cobalt Market Report 2021", Cobalt Institute 46pp Disponível em: [https://www.cobaltinstitute.org/wp-content/uploads/2022/05/FINAL\\_Cobalt-Market-Report-2021\\_Cobalt-Institute-1.pdf](https://www.cobaltinstitute.org/wp-content/uploads/2022/05/FINAL_Cobalt-Market-Report-2021_Cobalt-Institute-1.pdf)
- [17] - P. A. Dias, D. Blagoeva; C. Pavel, N. Arvanitidis, 2018, "Cobalt demand-supply balances in the transition to electric mobility". EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxemburg ISBN 978-92-79-94311-9, 2018, doi:10.2760/97710, JRC 11285
- [18] - N. Larsen, *Why have cobalt prices crashed*, International Banker, 2019, Disponível em: <https://internationalbanker.com/brokerage/why-have-cobalt-prices-crashed/>
- [19] - Manganese metal price hikes- a storm in a tea cup? (2018) Disponível em: <https://www.crugroup.com/knowledge-and-insights/spotlights-blogs/2018/manganese-metal-price-hikes-a-storm-in-a-teacup/>
- [20] - Mercado de manganês - Crescimento, tendências, impacto do COVID-19 e previsões (2023-2028), (2021) Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/manganese-market>

[21] - J. Davies, 2016, 2016 Review: Producers caught out by shock manganese ore prices rally. Fastmarkets, Disponível em: <https://www.fastmarkets.com/insights/2016-review-producers-caught-out-by-shock-manganese-ore-price-rally>

[22] - S. H. J. Vellinga, A.J. Jorna (2008), "Settling device, purifier containing the settling device and method for anaerobic or aerobic water purification " EP 2065344.

[23] - J.R. Shields (1952) Vapour condensing apparatus and method US 2613513

[24]- Aspen Plus [online]

Disponível em: <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus>

[25] - *Aspen Plus User Guide*, Version 10.2. (2000). Aspen Technology, Inc.

url: <https://web.ist.utl.pt/ist11038/acad/Aspen/AspUserGuide10.pdf>

[26] - R. G. M. Gama e M. H. C. Chaves." Boas práticas para cromatografia líquida de alta eficiência: uma abordagem para o controle de qualidade farmacêutico". *Scientia Chromatographica* 11(3): 108-125, 2019 doi: <http://dx.doi.org/10.5935/sc.2019.010>

[27] - *Flash Drum design*

Disponível em: <https://www.ou.edu/class/che-design/design%201-2013/Flash%20Design.pdf>

[28] - R. K. Sinnott, "Chemical Engineering Design- Coulson & Richard's Chemical engineering series - Volume 6", 4th edition. Elsevier pub, Oxford, 1006 pp. 2005, ISBN: 0-7506-6538-6

[29] D. Gaddis (Ed.) (2007) Standards of the tubular exchanger manufacturers association (TEMA) editora 9th edition , 298pp

[30] - A. Khosravi, R. N. N. Koury, L. Machado, "Thermo-economic analysis and sizing of the components of an ejector expansion refrigeration system". *International Journal of Refrigeration* 86: 463–479. 2018doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.11.007>

[31] - J.Lines. (2016). Operating vacuum distillation ejector systems. Disponível em: <https://www.digitalrefining.com/article/1001330/operating-vacuum-distillation-ejector-systems#.Y3JSrMfP23A>

[32] - E. E. Ludwig. (1999). "Applied process design for chemical and petrochemical plants". Volume 1, 3rd edition. Gulf Publishing Company, Houston, TX. 630 pp. ISBN: 0-88415-025-9

[33] - S. C. A. França e G. Massarani , "Separação Sólido-Líquido" Em: Tratamento de Minérios, editora 6ª edição, cap 14: 597-647. CETEM, 2010

[34] - S. Peters. "Understanding how tanks geometry affects Industrial mixing", 2016  
Disponível em: <https://blog.craneengineering.net/understanding-how-tank-geometry-affects-industrial-mixing>.

[35] - A. K. Kalva. "How To Select a Motor Capacity for Agitator", 2026  
Disponível em: <https://www.pharmacalculations.com/2016/05/motor-selection-for-agitator.html>.

[36] - R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney., "Perry's chemical engineers' handbook " 7th Edition. McGraw Hill company. 2640 pp. ISBN: 0-07-049841-5, 1997

[37] - S. Verma e B. Prasad, "Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics". *Journal of Hazardous Materials*. 178 (1-3):1055-1064, Elsevier publish. Amesterdam, 2010 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.047>

[38] - On line - Disponível em: [https://uomus.edu.iq/img/lectures21/MUCLecture\\_2021\\_111657848.pdf](https://uomus.edu.iq/img/lectures21/MUCLecture_2021_111657848.pdf)

[39] - T. E. Wilson. " Clarifier Design - WEF Manuals of Practice No FD-8" 2nd edition. McGraw-Hill company. 704 pp, 2005 doi: 10.1036/0071464166

[40] - Filtration

Disponível em: [https://scholar.cu.edu.eg/?q=magdi/files/chapter\\_8\\_filtration.pdf](https://scholar.cu.edu.eg/?q=magdi/files/chapter_8_filtration.pdf)

[41] - M. Kuhn, Ph. Pergam, H. Briesen, Parameter estimation for incompressible cake filtration: advantage of a modified fitting method. *Chemical Engineering Technology*, 43 (3): 493-501, 2020 doi: 10.1002/ceat. 201900511

[42] - "Different Types of valves". *Chemical Engineering World* 2019

Disponível em: <https://chemicalengineeringworld.com/different-types-of-valves/>

[43] - W. Don (2022) How to choose valves for the chemistry Industry.

Disponível em: <https://cncontrolvalve.com/how-to-choose-valves-for-the-chemical-industry/>

[44] - K. Andrews "How to read oil and gas P&ID Symbols

Disponível em: <https://kimray.com/training/how-read-oil-and-gas-pid-symbols>

[45] - K. Matuszek, E. Pankalla, A. Grymel, P. Latos, A. Chrobok , Studies on the solubility of terephthalic acid on Ionic liquids. *Molecules* 25(1): 10pp, 2019

Doi: 10.3390/molecules25010080

[46] - A. Apelblat, E. Manzurola, Solubilities of *o*-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, 3,5- dinitrosalicylic, and *p*-tolui acid and magnesium-DL-aspartate In water from T= (278 to 348)K. *Journal of Chemical Thermodynamics* , 31 : 8-91, 1999

[47] - B. Belhachemi, H. Makhoulf, M.H. Belhachemi, "Determination and correlation of solubilities of benzoic acid, salicylic acid, resorcinol and hydroquinone in water and in 1-octanol at temperatures from 297.25K to 334.45K, *International Journal of thermophysics*, 42 (1), 16pp, 2020 Springer Nature doi:10.1007/s10765-020-02750-4

[48] R. Lean, P.E.Gibson, K. R. Parker, Process for the removal of benzoic acid from an oxidizer purge stream , 2005 US 7402694 Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e9/4b/c5/50d217d219e0ff/US7402694.pdf>

[49] - A.Katsiapi, P.E. Tsakiridis, P. Oustakidis, S. Agatzini-Leonardou, "Cobalt recovery from mixed Co-Mn hydroxide precipitates by ammonia-ammonium carbonate leaching" *Minerals Engineering* 23(8):643-651, 2010 doi:10.1016/j. mineng2010.03.06

[50] - E.C.Kuiper, Investigation Into the performance of candle filter technology for the separation of metal hydroxide precipitates from aqueous effluent, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, 135 pp, 2014

[51] - M. van Sperling, Basic principles of waste water treatment vol 2, Biological wastewater treatment series, IWA Publishing London, 2007 ISBN 1843391627

[52] - S. Mokhatab, W.A. Poe, Handbook of Natural gas transmission and processing, 2nd edition, Elsevier Publ. 2012 ISBN 9780123869753

[53] - AMDTREAT, "Clarifier Module overview", Office of Surface Mining Reclamation and Enforcement (OSMRE), 70pp s/d

[54] - The Filter Press Co. Ltd., Filtration & Separation Technologies, Disponível em: <https://filter-press.eu/wp-content/uploads/2018/12/Filter-Press-Brochure.pdf>

[55] - I. Zerin, E. Dutta, "A review article on application of filter cloth", *International Journal of Clothing Science* 5(1): 12-6, 2018

[56] - D.R. Woods, "Rules of thumb in engineering practice" , Appendix D " Capital cost guidelines, :376-436, Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, 2007 ISBN: 9783527312207

[57] - F. Els, "Cobalt hydroxide price up 55% in three months" November 2019,  
Disponível em: <https://www.mining.com/cobalt-hydroxide-price-up-55-in-three-months/>





