



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química

Cristalização do clorato de sódio

Por:

Rita Alexandra Gameiro Mendonça

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Pedro Simões

Orientador Externo: Doutor Eng. João Pedro Marques

Instituição: Solvay Portugal

Lisboa 2008

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador na Solvay o Doutor Engenheiro João Pedro Marques pelo apoio prestado em todos os momentos, pela sua paciência para comigo, sem o seu apoio não teria sido possível a realização deste estágio.

A todos os funcionários da Solvay pelo apoio prestado, nomeadamente o Eng. Arlindo Carvalho, o Eng. António Costa e o contramestre Carlos Carmona.

Ao Doutor Amitte Gulamhussen, estagiário da Solvay, pelo apoio prestado na interação com o Laboratório da Solvay.

Aos meus pais e irmã pela paciência e apoio prestado ao longo deste estágio.

Ao meu namorado Pedro Costa pelo apoio que sempre me deu e pelo tempo dispensado e pela sua paciência.

A todos muito obrigado.

Resumo

Este trabalho está dividido em três partes, sendo a primeira a melhoria das condições operatórias da cristalização do clorato de sódio, a segunda parte o efeito dos sulfatos na quantidade de crómio no produto final e a terceira parte baseia-se na determinação de um método para remover sulfatos.

A produção de clorato de sódio é realizada por via electroquímica a partir de uma solução de NaCl (salmoura). De seguida o clorato de sódio é produzido por cristalização a frio. Como a agitação e as rampas de arrefecimento são importantes na definição da granulometria, tentou-se otimizar o processo tentando aumentar o tamanho do grão, diminuindo a distribuição granulométrica e verificar se é possível obter um aumento da produção.

Assim começou-se por caracterizar o sistema a 69 rpm para se verificar as diferenças quando comparadas com o aumento da agitação para 97,5 rpm.

Começou-se por verificar o comportamento do C003 em termos da quantidade de sólidos ao longo do vazamento, concluindo-se que para cada nível do C003 a quantidade de sólidos é aproximadamente constante. Após a caracterização do C003, verificou-se a granulometria do produto final, onde se verificou uma grande DTC. De seguida verificou-se a eficiência do EP para diferentes tempos de residência, verificando-se que nas condições de funcionamento actuais, débito de $12 \text{ m}^3/\text{h}$, é eficiente assim como para um débito de $15,6 \text{ m}^3/\text{h}$.

Após a caracterização da etapa final de cristalização, começou-se por caracterizar o sistema em si de cristalização, nomeadamente o C901/3 e o C902/3.

Como em cristalização a homogeneidade do cristalizador é um factor muito importante para evitar a grande DTC que se verifica no produto final, fomos verificar a homogeneidade do C901/3 e do C902/3. Assim se verifica que os

dois cristalizadores são pouco homogêneos. No entanto verifica-se que na primeira etapa de cristalização deveríamos ter uma agitação de 69 rpm, para que o cristalizador seja totalmente homogêneo. Após verificarmos que o C902/3 não é homogêneo, fomos aumentar a agitação para 97,5 rpm onde verificamos que o sistema ainda não é homogêneo mas passamos de uma razão entre a massa total em baixo e a massa total em cima de 4,1 para 1,5. Verifica-se assim por extrapolação linear que a velocidade de agitação para uma razão 1 é de 103 rpm.

Como se sabe que o método de secagem é importante, fomos verificar qual o método de secagem que nos daria resultados concordantes em cada um dos ensaios, assim verificou-se, que o melhor método seria após a filtração a vácuo, lavar os cristais com uma solução saturada de clorato de sódio e posteriormente secá-los com papel absorvente para lhe retirarmos a maior humidade e de seguida secá-los ao ar durante pelo menos três horas.

Antes de se começarem a fazer ensaios para tentar otimizar o processo foi-se verificar o coeficiente de transferência de calor para podermos verificar o que acontece com o aumento da velocidade de agitação, assim como com as diversas rampas de arrefecimento testadas. Verifica-se assim que no C902/3 nos ensaios a 69 rpm, com a rampa de cristalização actual, temos um valor médio de 10000 Kcal/°C.h e nos ensaios a 97,5 rpm temos um coeficiente de transferência de calor variável entre 10000 Kcal/°C.h e 15000 Kcal/°C.h conforme a abertura da válvula.

Para se verificar o efeito do aumento da agitação na granulometria, recolheram-se amostras e determinou-se a granulometria para cada uma das rampas de cristalização testadas. Verifica-se assim que a massa total obtida não é sempre a mesma, variando de ensaio para ensaio, não se verificou realmente um aumento da granulometria, verificando-se sim um aumento da massa total. No entanto nos ensaios em que a temperatura final é inferior a 0°C, obtivemos menor quantidade de finos.

Por fim fomos determinar a zona óptima de funcionamento tendo em conta o diagrama ternário do sistema. Assim verifica-se que a zona de maior produção é entre -5°C e -10°C . No entanto tendo em conta a capacidade da instalação frigorífica, verifica-se que é inviável levar o sistema a -10°C .

Para verificar o efeito dos sulfatos na quantidade de crómio no produto final fizeram-se vários ensaios em laboratório de cristalização por frio em que variávamos as quantidades de cloreto de sódio, de dicromato de sódio e de sulfato de sódio.

Verifica-se assim que uma maior quantidade de sal no início da cristalização provoca um aumento na quantidade de crómio no produto final.

Para se remover os sulfatos do processo, foi-se testar inicialmente um método utilizando uma resina de permuta iónica para reter os sulfatos na parte de depuração da salmoura e um método de cristalização por frio para remover sulfato das águas mães do processo.

Nos ensaios de remoção de sulfatos por permuta iónica verificou-se que a resina Purolite A400, a indicada para remoção de sulfatos, não remove nada.

No caso da cristalização por frio para remoção de sulfatos fizeram-se ensaios para uma temperatura de cristalização a cerca de -10°C . Neste caso verificou-se que se conseguiu remover cerca de 70% dos sulfatos, mas também, se removeu cerca de 40% de clorato de sódio. Como a capacidade da instalação frigorífica é limitada, este método torna-se inviável.

Abstract

This work is divided into three parts, the first one being the improvement of the operative conditions of crystallization of sodium chlorate, the second part the effect of sulphates in the amount of chromium in the final product and the third part is based on the method in the determination to remove sulphates .

The production of sodium chloride is conducted via electrochemical from a solution of NaCl. Afterwards the sodium chlorate is produced by crystallization cold. Such as agitation and the ramps are important in the cooling definition in size, tried up to optimise the process tried to lengthen the degree, reducing the size and layout and see if possible get the increased production.

To determine the effect of increased agitation in size collected samples and is determined to size for each of the ramps of crystallization tested. There is thus that the total mass not obtained and the same, ranging from test to test, not there was the increase in size, there is thus increasing the total mass. However in trials where the final temperature and below 0 °C, got fewer fine

Compared to the effect of sulphate in the amount of chromium it appears that a greater quantity of sulphates early in the crystallization causes an increase in the amount of chromium in the final product.

For removal of sulphates of the process, has been initially a test method using an ion exchange resin to retain sulphates at the clearance of brine and method of crystallization by cold water to remove sulphate mothers of the process.

In the trials of sulphate removal by ion exchange found that the resin PUROLITE A400, indicated for the removal of sulphates, not remove anything.

In the case of crystallization by cooling for removal of sulphates found that has

been achieved remove about 70% of sulphates, but is also removed about 40% of sodium chlorate.

Índice

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO.....	2
ABSTRACT	5
ÍNDICE	7
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABELAS	11
ÍNDICE DE GRÁFICOS	12
SIMBOLOGIA.....	15
1- INTRODUÇÃO AO FENÓMENO DA CRISTALIZAÇÃO.....	16
1.1 - SOBRESSATURAÇÃO.....	17
1.2 - CRISTALIZAÇÃO POR ARREFECIMENTO.....	18
1.3 - INTERACÇÃO ENTRE AS DIFERENTES OPERAÇÕES UNITÁRIAS NO PROCESSO.....	21
1.4 - CRISTALIZAÇÃO BATCH.....	21
1.5 - NUCLEAÇÃO.....	23
1.5.1 - NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA NUMA OPERAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO DESCONTINUA	25
1.6 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS	26
1.6.1 - CRESCIMENTO DE SUPERFÍCIE	27
1.6.2 - CRESCIMENTO POR MECANISMO DE ADSORÇÃO INIBIÇÃO (AI)	28
1.7 - DISPERSÃO DA TAXA DE CRESCIMENTO (GRD)	28
1.8 - CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS	29
1.8.1 - AGLOMERAÇÃO	29
1.8.2 - PUREZA.....	30
1.9 - TECNOLOGIA E DIMENSIONAMENTO DE CRISTALIZADORES	30

1.9.1 - PAPEL DA AGITAÇÃO NA CRISTALIZAÇÃO	31
1.9.2 - SUSPENSÃO HOMOGÉNEA DE PARTÍCULAS	32
1.9.3 - TRANSFERÊNCIA TÉRMICA	32
1.10 - CRITÉRIOS DE ESCOLHA DO CRISTALIZADOR.....	33
1.11 - INCRUSTAMENTO DOS CRISTALIZADORES.....	33
1.12 - CRISTALIZAÇÃO DO CLORATO DE SÓDIO.....	34
1.13 - ESTRATÉGIA PARA AUMENTAR O TAMANHO DO CRISTAL NA CRISTALIZAÇÃO POR ARREFECIMENTO	35
1.14 - EFEITO DOS SULFATOS NA CRISTALIZAÇÃO DO CLORATO DE SÓDIO.....	36
1.15 - MÉTODOS DE REMOÇÃO DE SULFATOS.....	36
1.15.1 - REMOÇÃO DE SULFATOS POR PERMUTA IÓNICA	37
1.15.2 - REMOÇÃO DE SULFATOS POR CRISTALIZAÇÃO A FRIO	38
1.15.3 - REMOÇÃO DE SULFATOS UTILIZANDO MEMBRANAS.....	39
2 – CRISTALIZAÇÃO DO CLORATO DE SÓDIO.....	40
2.1 - MATERIAL UTILIZADO	41
2.2 - CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA A 69 RPM.....	41
2.2.1- <i>Descrição dos ensaios</i>	41
2.2.1.1 - Verificação da quantidade de sólidos no C003 a várias alturas de liquido	41
2.2.1.2 - Análise da granulometria actual no produto final.....	43
2.2.1.3 - Verificação da eficiência do EP para diferentes tempos de residência	43
2.2.1.4 - Verificação da homogeneidade dos cristalizadores C 901/3 e C 902/3.....	45
2.2.1.5 - Caracterização da granulometria a 69 rpm	47
2.2.1.6 - Verificação da massa de sólidos em função do volume total da amostra.....	48
2.2.1.7 - Efeito do método de secagem na granulometria	50
2.2.1.8 - Transferência de calor	53

2.3 - OPTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO.....	59
2.3.1 - Verificação da homogeneidade do cristizador C902/3.....	60
2.3.2 - Verificação da massa de sólidos em função do volume total da amostra.....	61
2.3.3. - Influências das várias variáveis na granulometria	63
2.3.4 - Transferência de calor	70
2.4 - DETERMINAÇÃO DA ZONA ÓPTIMA DE FUNCIONAMENTO	71
3 – EFEITO DOS SULFATOS NA CONCENTRAÇÃO DE CRÓMIO NO PRODUTO FINAL	74
3.1 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS	74
3.1.1 - <i>Variação do teor em crómio do produto final com a variação do teor em sulfatos</i>	74
4 – REMOÇÃO DE SULFATOS	78
4.1 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS	79
4.1.1 - <i>Remoção de sulfatos por permuta iónica</i>	79
4.1.2 - <i>Remoção de sulfatos por cristalização a frio</i>	82
5 - CONCLUSÕES	83
5.1 - CRISTALIZAÇÃO DO CLORATO DE SÓDIO.....	83
5.2 - EFEITO DOS SULFATOS NA CONCENTRAÇÃO DE CRÓMIO NO PRODUTO FINAL .	84
5.3 – REMOÇÃO DE SULFATOS.....	84
6 - PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
6.1 - REMOÇÃO DE SULFATOS	85
6.2 - REMOÇÃO DO CRÓMIO DO PROCESSO	85
7 - BIBLIOGRAFIA	86
ANEXOS	88
ANEXO 1	88
ANEXO 2	88
ANEXO 3	89
ANEXO 4	91

ANEXO 5	94
ANEXO 6	98
ANEXO 7	100
<i>Cristalização de águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio</i>	100
<i>Cristalização de águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio</i> <i>e clorato de sódio</i>	102
<i>Precipitação química</i>	103

Índice de figuras

Figura 1 – Evolução da concentração em solução numa curva de cristalização obtida por arrefecimento ^[1]	16
Figura 2 – Evolução da concentração numa solução na fase líquida, numa operação de cristalização descontínua por arrefecimento ^[2]	19
Figura 3 – Esquemas de cristalizadores de arrefecimento ^[2, 18-369]	19
Figura 4 – Operação de Cristalização Batch com introdução de "sementes"...	22
Figura 5 – operação num cristizador Batch sem "semeado"	22
Figura 6 – Evolução da concentração numa solução na fase líquida numa operação de cristalização descontínua	26
Figura 7 – Dependência da temperatura e da taxa de crescimento a sobressaturações constantes. ^[4]	27
Figura 8 – Esquema de recristalização das águas mães com recuperação de sulfato de sódio decahidratado ^[15]	101
Figura 9 – Recristalização das águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio e clorato de sódio ^[16]	103

Índice de tabelas

Tabela 1 – Massas recolhidas a vários níveis do reservatório C003.....	42
Tabela 2 – Granulometria média no produto final	43
Tabela 3 – Massa obtida nas águas mães do EP a vários tempos de residência e a vários níveis do EP.....	44
Tabela 4 – % de massa obtida em cada peneiro	51
Tabela 5 – Granulometria obtida pelo ensaio 4.....	52
Tabela 6 – Resultados do ensaio 4	52
Tabela 7 - Massa produzida em cada ensaio.....	65
Tabela 8 – Características dos cristais dos ensaios.....	66
Tabela 9 - Massas obtidas no C902/1	68
Tabela 10 – Tempo que demoram a atingir as temperaturas produzidas pelo sistema	72
Tabela 11 – Produção óptima do sistema	72
Tabela 12 – Produção total das três linhas	73
Tabela 13 – Resumo dos resultados dos ensaios da verificação do efeito dos sulfatos na quantidade de crómio no produto final	75
Tabela 14 – Comparação da razão sulfatos/crómio	76
Tabela 15 – Resumo dos ensaios de permuta iónica para remoção de sulfatos	80
Tabela 16 – Resumo dos ensaios de permuta iónica para remoção de sulfatos com aumento da selectividade	81
Tabela 17 – Distribuição granulométrica a 69 rpm e a 2,50 m de profundidade para uma amostra de 15 g	88
Tabela 18 - Dados comparativos para o cálculo do ΔT_{ml}	89
Tabela 19 – Dados comparativos para o cálculo do UA.....	90
Tabela 20 - Resultados dos ensaios a 97,5 rpm	95
Tabela 21 - Evolução da granulometria do C003 ao longo de um ciclo	96
Tabela 22 - Granulometrias obtidas no C902/1	96

Índice de gráficos

Gráfico 1 – Comparação dos ensaios realizados ao C003	42
Gráfico 2 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 1,50 m de altura do liquido do C 901/3.....	45
Gráfico 3 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 1,50 m de altura do liquido do C 902/3.....	46
Gráfico 4 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 0,50 m de altura do liquido do C 901/3.....	46
Gráfico 5 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 0,50 m de altura do liquido do C 902/3.....	47
Gráfico 6 – Granulometria obtida a 69 rpm a 2,50 m de profundidade.....	48
Gráfico 7 – Massa de sólidos em função da massa total a 69 rpm	49
Gráfico 8 – Massa de sólidos em função da massa de salmoura a 69 rpm	49
Gráfico 9 – Relação entre a massa de sólidos obtida e prevista em função da massa total a 69 rpm.....	49
Gráfico 10 – Posição da válvula reguladora do caudal ao longo do tempo para os três cristalizadores.	54
Gráfico 11 – Relação entre a abertura da válvula e a temperatura para o C902/1.....	55
Gráfico 12 – Relação entre a abertura da válvula e a temperatura para o C902/2.....	55
Gráfico 13 – Relação entre a abertura da válvula e a temperatura para o C902/3.....	56
Gráfico 14 – Efeito da lavagem na segunda etapa de cristalização	57
Gráfico 15 – Comparação dos ciclos antes da lavagem e depois da lavagem para a primeira etapa de cristalização.....	59
Gráfico 16 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 0,50 m de profundidade	60
Gráfico 17 – Massa de sólidos em função da massa total para 97,5 rpm	61
Gráfico 18 – Massa de sólidos em função da massa de salmoura para 97,5 rpm	61

Gráfico 19 – Relação entre a massa de sólidos obtida e prevista em função da massa total para 97,5 rpm.....	62
Gráfico 20 – Rampas de arrefecimento testadas a 97,5 rpm	63
Gráfico 21 – Granulometrias obtidas no C902/3 a 97,5 rpm	64
Gráfico 22 – Comparação da granulometria a 69 rpm e 97,5 rpm	67
Gráfico 23 - Evolução da granulometria no C003 ao longo de um ciclo.....	68
Gráfico 24 – Comparação da granulometria obtida no C902/1 com a do C902/3	69
Gráfico 25 – Variação da massa produzida com a temperatura.....	72
Gráfico 26 – Granulometria do produto final.....	88
Gráfico 27 – Comparação do UA ao longo do tempo.....	91
Gráfico 28 – Representação do UA, da Temperatura do cristalizador, da temperatura de entrada e saída da salmoura frigorífica ao longo do tempo para o C902/1.....	91
Gráfico 29 – Representação do UA, da Temperatura do cristalizador, da temperatura de entrada e saída da salmoura frigorífica ao longo do tempo para o C902/2.....	92
Gráfico 30 – Representação do UA, da Temperatura do cristalizador, da temperatura de entrada e saída da salmoura frigorífica ao longo do tempo para o C902/3.....	92
Gráfico 31 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/1 para o 1º intervalo de tempo.....	92
Gráfico 32 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/1 para o 2º intervalo de tempo.....	93
Gráfico 33 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/2 para o 1º intervalo de tempo.....	93
Gráfico 34 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/2 para o 2º intervalo de tempo.....	93

Gráfico 35 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/3 para o 1º intervalo de tempo.....	94
Gráfico 36 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/3 para o 2º intervalo de tempo.....	94
Gráfico 37 – Ensaio do dia 31 de Julho.....	98
Gráfico 38 – Ensaio do dia 02 de Agosto	98
Gráfico 39 – Ensaio do dia 20 de Agosto	98
Gráfico 40 – Ensaio do dia 16 de Agosto	99
Gráfico 41 – Ensaio do dia 21 de Agosto	99
Gráfico 42 – Ensaio do dia 22 de Agosto	99
Gráfico 43 – Ensaio do dia 24 de Agosto	99
Gráfico 44 – Solubilidades do sistema $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_2$	100

Simbologia

T_i – Temperatura de Início da cristalização;

C_i – Concentração de início da cristalização;

T_c – Temperatura no limite da zona metaestável

T_c^{*} - Temperatura de cristalização;

T^{*} - Temperatura de equilíbrio;

T_f – Temperatura final;

M – Alimentação do cristalizador;

C_f^{*} – Concentração final de equilíbrio;

ΔC – Concentração dentro do cristalizador;

DTC – Distribuição de tamanho de cristais;

GRD – Dispersão da taxa de crescimento;

UA – Coeficiente de transferência de calor;

TC – Temperatura dentro do cristalizador;

TE – Temperatura de entrada das águas mães ou da salmoura frigorífica conforme o caso;

TS – Temperatura de saída das águas mães ou da salmoura frigorífica conforme o caso;

M – Massa produzida;

ΔM – Variação da massa produzida;

G – Velocidade de crescimento;

n⁰ – Densidade populacional de núcleos;

B⁰ – Velocidade de nucleação;

1- Introdução ao fenómeno da cristalização

A cristalização é um processo em que há formação de uma nova fase constituída por partículas sólidas (cristais) a partir de uma solução homogénea. Como é um processo de separação pode-se usar na recuperação de sais em meios aquosos, na produção de compostos orgânicos, na eliminação de impurezas e ainda na recuperação de substâncias indesejadas.

Numa cristalização por arrefecimento, a solução á entrada é caracterizada por uma temperatura T_i e uma concentração C_i (ponto M, fig. 1), que se caracteriza por uma linha horizontal, em que não aparecem cristais ao longo do tempo. Após a curva de equilíbrio, os cristais aparecem a uma temperatura T_c , que representa o limite da zona metaestável (zona onde se dá a nucleação primária) e corresponde a uma saturação inicial muito forte. ^[1]

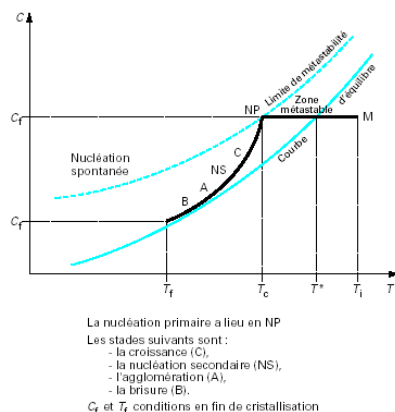


Figura 1 – Evolução da concentração em solução numa curva de cristalização obtida por arrefecimento ^[1]

Muitas vezes aparecem diferenças de temperatura de cristalização T_c^* e da temperatura de equilíbrio T^* de 10°C. Este aparecimento de cristais resulta da nucleação primária. Após o aparecimento dos cristais eles vão aumentar e dar origem a novos cristais por nucleação secundária à superfície do cristal, por choques entre cristais, por choques com a parede do cristizador, ou ainda por

aglomeração. Normalmente a fase cristalina aparece a uma temperatura T_f . A formação dos cristais dá-se por sobressaturação da solução homogénea ^[1].

1.1 - Sobressaturação

Sobressaturação é o estado em que um líquido contém uma maior quantidade de sólido do que normalmente se conseguiria dissolver à temperatura de operação.

Sendo: ^[1]

C – Concentração da solução antes da cristalização;

C* – Concentração de saturação;

$\Delta\mu$ - Força motriz da cristalização;

μ - Diferença de potencial químico duma molécula de um cristal nas fases saturada e sobressaturada, respectivamente;

$$\Delta\mu = KT \ln\left(\frac{C}{C^*}\right) \text{ (Eq. 1)}$$

Com:

$K=1,38 \times 10^{-23}$ J/K, constante de Boltzmann;

T (°K) – Temperatura termodinâmica;

A definição de sobressaturação utilizada a nível industrial é a diferença C-C*, a dita sobressaturação absoluta, esta diferença depende das unidades escolhidas. ^[1]

No caso das soluções electrolíticas ou moléculas que se dissociam, o cálculo da sobressaturação deve passar pelo cálculo das actividades dos iões em solução, pelas seguintes razões: ^[1]

- ✚ A dissociação é mais ou menos completa;
- ✚ À formação de complexos solúveis que armadilham os constituintes do cristal;
- ✚ Há deslocamento de equilíbrios químicos com o pH por causa dum contribuição excedentária dum constituinte do cristal ou da contribuição de impurezas;

A sobressaturação pode ser obtida por diversos métodos, são eles: ^[2]

- ✚ Arrefecimento por troca térmica ou por evaporação dum terço do corpo (arrefecimento directo);
- ✚ Arrefecimento por evaporação sob vácuo;
- ✚ Evaporação isotérmica;
- ✚ Por adição de sal;
- ✚ Por reacção química entre dois corpos solúveis para criar um produto insolúvel, que precipita;

Os diferentes métodos de geração de sobressaturação são aplicados em qualquer cristalizador contínuo em condições de funcionamento constante no tempo: temperatura, pressão, sobressaturação, concentração de sólido ou em cristalizadores descontínuos, neste caso os parâmetros de funcionamento variam com o decorrer da operação. ^[2]

1.2 - Cristalização por arrefecimento

Como o estudo em questão se baseia em cristalização por arrefecimento vamos apenas nos basear neste tipo de cristalização. Este tipo de cristalização utiliza-se quando a variação da solubilidade com a temperatura é importante. ^[2]

Dentro de um cristalizador perfeitamente agitado, a alimentação é representada pelo ponto M e o ponto de funcionamento do cristalizador pelas coordenadas T_f e $(C_f^* + \Delta C)$ e ΔC é a sobressaturação dentro do cristalizador. [2]

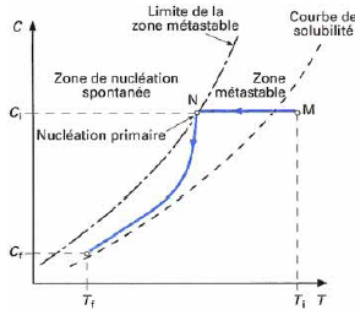


Figura 2 – Evolução da concentração duma solução na fase líquida, numa operação de cristalização descontínua por arrefecimento [2]

O arrefecimento é obtido por troca térmica com as paredes do cristalizador, por uma tubulação tipo envelope, por uma serpentina que serve como tubo de recirculação em torno da agitação ou com a ajuda de recirculação externa, utilizando um permutador. [2]

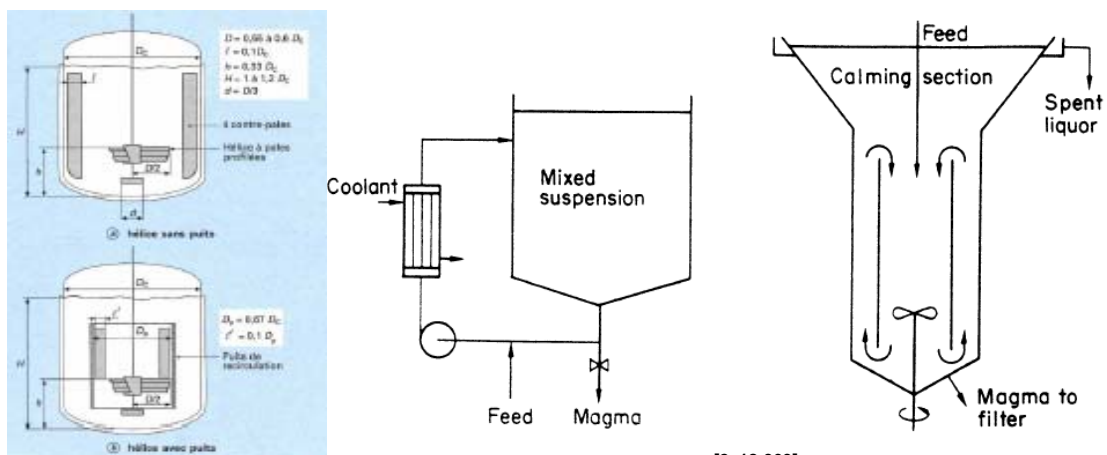


Figura 3 – Esquemas de cristalizadores de arrefecimento [2, 18-369]

A tubulação tipo envelope apesar de diminuir as incrustações diminui também a área de cristalização, a taxa de arrefecimento é menor, [18] pelo que a sua referência na bibliografia existente é muito pouca.

O uso de circulação externa, com um permutador de calor provoca uma boa mistura dentro do cristalizador e altos rácios de transferência de calor entre o licor e o permutador. A velocidade nos tubos é alta e têm de se usar pequenas diferenças de temperaturas para diminuir a incrustação e a transferência de calor. Este tipo de equipamento pode ser usado para cristalização batch ou contínua. ^[18]

A elevada agitação normalmente necessária em cristalização por arrefecimento, indica-nos a utilização de um tanque com a secção inferior cónica que baixa a velocidade ascendente do licor e impede que o produto do cristalino seja enviado para fora com o licor gasto. Um agitador localizado na região inferior e a existência de serpentinas aumenta a zona de cristalização. ^[18]

Apesar das serpentinas aumentarem a área de arrefecimento, a capacidade da troca térmica é limitada pelas paredes da serpentina devido ao aumento das incrustações, que vai diminuindo progressivamente o coeficiente de transferência de calor que é geralmente muito fraca quando a produtividade é muito elevada. ^[18] Por efeito a diferença de temperaturas entre o meio e a parede de troca é limitada por razões de risco de encrustamento, evocando-se a diferença de temperaturas para esta limitação. Este limite determina o volume da produtividade com a escolha do processo de troca de temperaturas. ^[2]

Na cristalização por arrefecimento devem-se usar dois tanques em série agitados com uma série de serpentinas de arrefecimento. No primeiro andar a operação deve acontecer com uma elevada taxa de transferência de calor, para aumentarmos as trocas térmicas, atingindo-se constantemente o limite da zona metaestável favorecendo a nucleação. Assim deve-se ter um rápido arrefecimento, favorece-se a incrustação e neste ponto envia-se a suspensão do cristalizador para o segundo andar, onde iremos ter uma transferência de calor mais lenta, evitando-se atingir o limite da zona metaestável, favorecendo-se assim o crescimento dos cristais, obtendo-se uma menor DTC. ^[18]

O principal inconveniente deste tipo de tanque é a formação de cristais sobre as serpentinas, dificultando a transferência de calor, para minimizar este problema normalmente usa-se uma construção aço inoxidável, porque as partículas não lhe aderem tão firmemente como aos outros materiais. ^[18]

O problema destas associações de cristalizadores resulta da transferência de calor de aparelho para aparelho, as tubagens necessitam de uma inclinação de 30° com a horizontal, as bombas têm de estar em posição axial para evitar a fractura dos cristais. ^[2]

1.3 - Interacção entre as diferentes operações unitárias no processo

Uma propriedade essencial para a produção de cristais é a existência de uma boa decantação para assegurar uma separação eficiente e uma lavagem correcta do aparelho de separação sólido-líquido. A distribuição de tamanhos e formas dos cristais obtém-se especificamente com o tipo de aparelho de separação sólido-líquido. ^[2]

É importante fixar as concentrações de impurezas para valores constantes de alimentação no cristalizador para se obter cristais com uma qualidade constante. ^[2]

1.4 - Cristalização batch

A distribuição do tamanho dos cristais obtidos nos cristalizadores batch é afectada pela modalidade usada para gerar a sobressaturação e a taxa a que a sobressaturação é gerada. Na refrigeração há diversas rotas que podem ser seguidas para reduzir a temperatura do sistema. ^[3-pag130] O arrefecimento deve ser feito a uma taxa de 10 a 30 °C/h e deve-se manter a suspensão após ter

atingido a temperatura final de cristalização durante pelo menos 15 min. [2-pag26]
 A complexidade de uma operação pode ser ilustrada pelo “semeado” ou não.

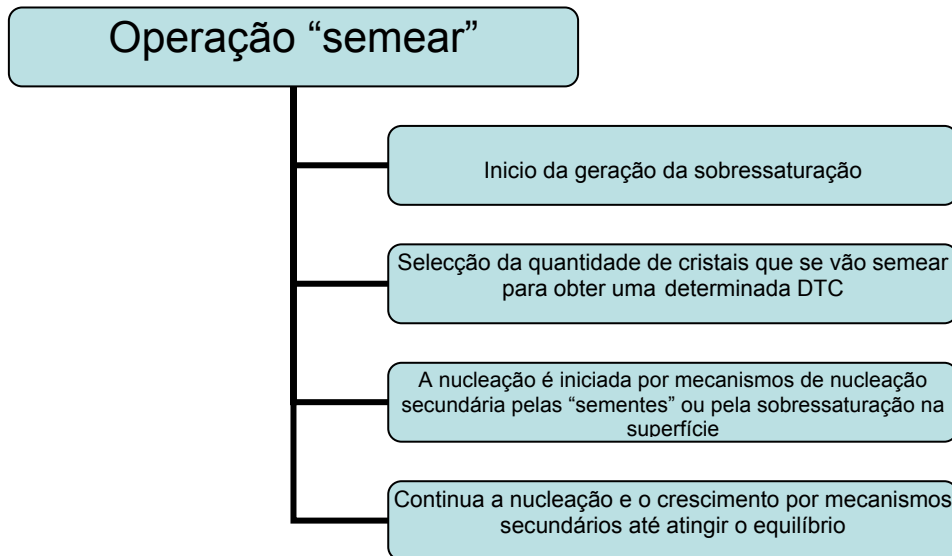


Figura 4 – Operação de Cristalização Batch com introdução de "sementes"

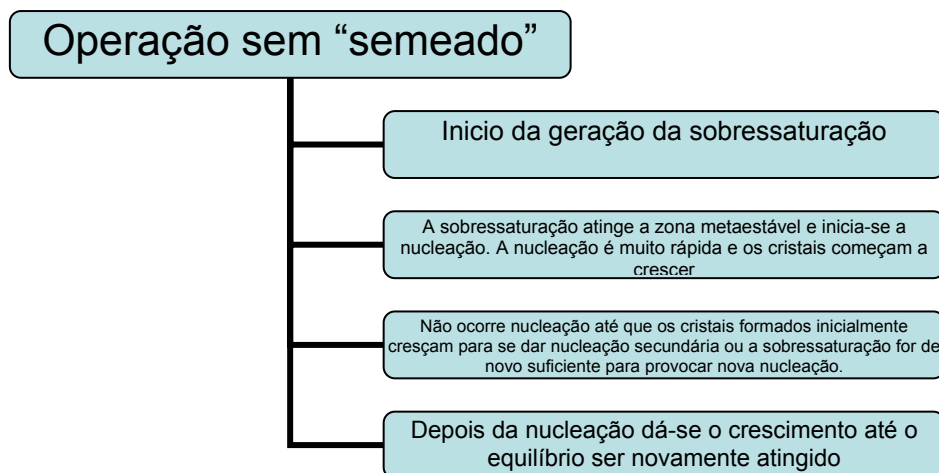


Figura 5 – operação num cristalizador Batch sem "semeado"

A DTC resulta das estratégias de operação esboçadas nas figuras anteriores e depende extremamente do uso de semear, da taxa a que a sobressaturação é gerada e das variáveis que são importantes no mecanismo de nucleação. [3]

O controle da sobressaturação é um factor importante para obter DTC com as características desejadas, e seria útil ter um modelo para relacionar a taxa de refrigeração requerida e manter definida a sobressaturação no cristalizador.

Contrastando com isto é a situação descontrolada de refrigeração natural na qual a taxa de transferência do calor é dada por: ^[3]

$$Q = UA(T - T_c) \text{ (Eq. 2)}$$

Onde U é o coeficiente do calor transferido, A é a área disponível para a transferência de calor, T está a uma temperatura do magma, e T_c é a temperatura do fluido de refrigeração. Se U e T_c forem constantes, o máximo da taxa de calor transferido é mais elevado que a taxa de sobressaturação gerado no começo do processo quando T é mais alta. Estas circunstâncias podem conduzir a nucleação primária excessiva e á formação de incrustações nas superfícies de transferência de calor. ^[3]

O melhor produto é obtido controlando a taxa de sobressaturação. Um objectivo da operação é manter a sobressaturação num valor constante, geralmente abaixo do limite metaestável associado à nucleação primária. ^[3]

1.5 - Nucleação

A nucleação dá-se por diversas formas de acordo com o modo como se origina, assim podemos ter nucleação primária, secundária ou ainda quântica, sendo esta última mais rara e raramente acontece. A nucleação primária pode ser homogénea ou heterogénea e a nucleação secundária pode ser de superfície, de contacto ou aparente.

A nucleação primária homogénea verifica-se quando os embriões se formam no volume da solução ^[2], temos um grande arrefecimento conseguido através das taxas de arrefecimento máximas. ^[4] O processo de formação dos embriões tem em conta a entalpia livre, a chamada energia livre de Gibbs. ^[1]

A nucleação primária heterogénea verifica-se quando os embriões se formam nas paredes do cristalizador, sobre o agitador ou sobre partículas sólidas estranhas em suspensão ^[1]. Assim, a nucleação primária heterogénea faz-se mais facilmente que a nucleação primária homogénea, isto é, o embrião apresenta uma maior afinidade com o substrato, diz-se então que ele é catalisado. Com efeito, a barreira energética a passar para a criação dos embriões sobre o substrato é muito pequena. ^[1]

No mecanismo heterogéneo a zona metaestável é menos larga que no mecanismo homogéneo, por ter um valor de entalpia livre crítico inferior. ^[1]

No desenvolvimento destes cristais podemos promover uma nucleação secundária, que é um mecanismo de extorsão de embriões à superfície dos cristais. ^[1]

A nucleação secundária de contacto resulta da libertação de partículas de tamanhos microscópios continuando os choques quando a suspensão é densa. ^[1]

A nucleação secundária aparente preocupa-se com os cristalizadores que “semeiam”. O “semeado” é uma operação de introdução de cristais de tamanho calibrado numa solução sobressaturada. Favorece-se assim o crescimento da “semente” e evita-se a nucleação primária. ^[1]

As nucleações primárias homogéneas e heterogéneas, assim como a nucleação secundária de superfície têm a particularidade do processo se dar com base nas actividades, pois necessitam da clarificação da barreira energética, que pode aparentar ser uma energia de activação. É um processo com tendência a ter um rápido crescimento nas faces imperfeitas. ^[1]

A nucleação quântica dá-se a temperaturas baixas, com base nas transições de fase perto de zero absoluto. A teoria apropriada da nucleação quântica foi desenvolvida por Lifshits e por Kagan. A primeira transição da fase está

associada à mudança da densidade e conseqüentemente, a formação do núcleo que conduz ao movimento macroscópico na região de nucleação. [4]

Verifica-se assim a existência de uma zona de metaestabilidade própria para cada tipo de nucleação. Inversamente as nucleações secundárias de contacto e aparentes não têm actividades e podem-se desenvolver-se com fracas sobressaturações. [1]

1.5.1 - Nucleação primária numa operação de cristalização descontinua

A nucleação primária faz aparecer os cristais porque a concentração do soluto em solução atinge a zona metaestável. Uma vez que os cristais se formem, eles crescem no soluto por arrefecimento. Se a velocidade de crescimento for elevada, a concentração de soluto em solução, após a nucleação é praticamente igual á solubilidade. Contrariamente, se a velocidade de crescimento for menor, ou a velocidade de arrefecimento muito rápida, o soluto disponível não é inteiramente consumido no crescimento e a concentração de soluto em solução evolui até ao novo limite da zona metaestável para outra nucleação primária. Neste caso, os cristais obtidos são extremamente finos, [2] é um processo a evitar visto não se obter uma uniformidade na DTC.

O limite da zona metaestável é caracterizado por efeitos cinéticos influenciados por parâmetros de condução, em particular a agitação, a temperatura e sobretudo, a natureza e a quantidade de impurezas. [2]

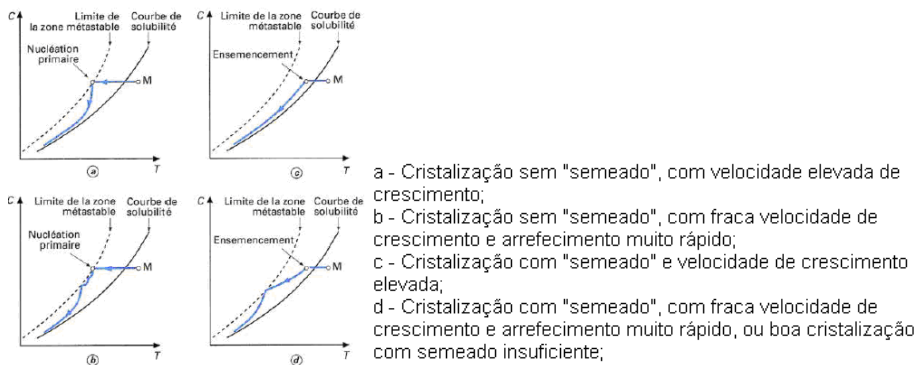


Figura 6 – Evolução da concentração duma solução na fase líquida numa operação de cristalização descontínua

1.6 - Crescimento de cristais

O crescimento de cristais dá-se quando o núcleo estável é criado numa solução. [7] Quando o embrião passa um determinado tamanho crítico começa a crescer, esse crescimento dura enquanto durar a sobressaturação. [1]

Pode-se afirmar que a taxa de crescimento a uma determinada temperatura é proporcional ao quadrado da sobressaturação e á quantidade dos cristais “semente”. [7]

O crescimento dos cristais é afectado por vários factores, são eles: [7, 8]

- ✚ Correntes de concentração;
- ✚ Movimento da solução;
- ✚ Graus de sobressaturação;
- ✚ Temperatura de cristalização;
- ✚ Adição de substâncias estrangeiras à solução;
- ✚ Defeitos;
- ✚ Hidrodinâmica da solução;

Os cristais maiores têm mais rupturas e irregularidades na superfície logo conduzem a taxas de crescimento mais elevadas. Têm uma velocidade térmica mais elevada e conseqüentemente uma camada de limite mais fina da concentração que permite uma transferência térmica mais rápida. [3]

A velocidade de crescimento dos cristais é limitada pela transferência de massa de solutos da solução para o cristal. [2]

1.6.1 - Crescimento de superfície

A adsorção do revestimento influencia substancialmente as cinéticas moleculares de crescimento e determina, que a taxa de crescimento não depende do fluxo hidrodinâmico da solução relativo ao cristal. A não dependência da taxa de crescimento na temperatura e na constante absoluta de sobressaturação ΔC (ΔC é a concentração da solução) foram observadas para diferentes cristais, como se mostra na figura abaixo. [4]

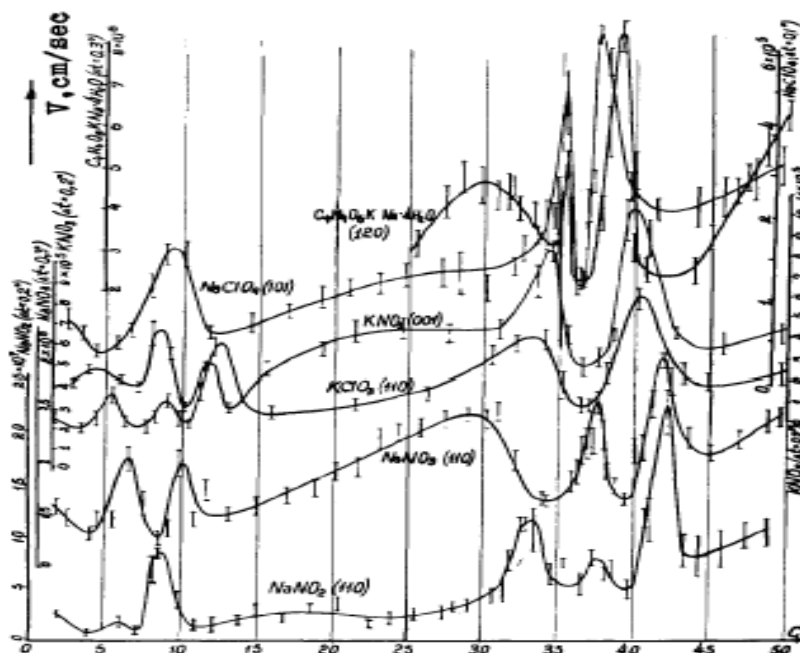


Figura 7 – Dependência da temperatura e da taxa de crescimento a sobressaturações constantes. [4]

De acordo com a figura, verifica-se que para o caso do clorato de sódio, temos a existência de camadas adsorvidas axialmente é conectadas com ligações fortes interpartículas paralelas à superfície, conseqüentemente estas camadas são menos pronunciadas nas superfícies atômicas ásperas. A adsorção do solvente vai influenciar a aspereza. ^[4]

1.6.2 - Crescimento por mecanismo de Adsorção inibição (AI)

O mecanismo de adsorção inibição (AI) para o crescimento tem origem cinética em centros de força termodinâmica para um futuro crescimento. A base deste mecanismo, diz-nos que depois da adsorção é quase impossível existir uma nova adsorção. As partes livres da relação continuam a mover-se, curvando-se para fora e o aumento da curvatura reduz a temperatura por efeito de Gibbs-Thompson. Isto interfere com o mecanismo de transporte necessário ao crescimento de cristais. ^[9]

O crescimento pelo mecanismo AI, ocorre se todas as distâncias de separação entre adsorventes, for menor que o diâmetro crítico ^[9].

1.7 - Dispersão da taxa de crescimento (GRD)

A dispersão de taxas de crescimento é um resultado das redes variando com a deslocação, a densidade entre os núcleos e os cristais de semente. ^[3]

O GRD de cristais pequenos é função das circunstâncias em que eles crescem (temperatura, sobressaturação da solução, presença de um campo magnético). É provavelmente a maneira mais óbvia de explicar as diferenças nas taxas de crescimento. ^[10]

A taxa de crescimento de cristais de clorato de sódio, que crescem em condições externas constantes, é inversamente proporcional à propagação dos defeitos na superfície do cristal. ^[10]

De acordo com o GRD, os cristais maiores devem crescer com taxas de crescimento mais elevadas sob as mesmas condições externas, desde que os cristais maiores tenham grupos de deslocação com actividade mais elevada. ^[10]

Por transmissão topográfica de raios X, observa-se que as sementes maiores crescem mais rapidamente do que as mais pequenas. O GRD é importante porque: ^[10]

- ✚ Fornece a informação sobre como vai ocorrer o processo de crescimento a superfície do cristal;
- ✚ A natureza e o valor do GRD podem dar informação sobre o mecanismo de crescimento;

Assim, deve esperar-se que haja uma ligação entre o GRD e as propriedades físicas dos cristais. O estabelecimento da ligação entre a taxa de crescimento dos cristais e as suas “sementes” indica-nos que temos de escolher as “sementes” de acordo com as propriedades desejadas dos cristais. O estudo do GRD para cristais pequenos é apropriado porque afecta a DTC e daí a qualidade do produto. ^[10]

1.8 - Características dos cristais

1.8.1 - Aglomeração

Muitas das análises de cristalizadores industriais requer que a partícula recuperada do cristalizador seja um único cristal. Muitas das propriedades do cristal são afectadas pela aglomeração. ^[3]

A tendência dos materiais cristalinos para se aglomerarem pode atribuir-se a uma pequena porção de dissolução que tenha lugar á superfície dos cristais e à subsequente reevaporação do solvente. Os cristais podem então ficar fortemente ligados uns aos outros. ^[18]

Um material cristalino aglomerar-se-á mais facilmente se o tamanho das partículas não for uniforme, porque a porosidade é menor num leito de partículas de tamanhos diversos e as partículas finas dissolvem-se mais facilmente. Portanto pode-se reduzir a tendência para a aglomeração formando cristais de tamanho relativamente grande e uniforme. ^[18]

1.8.2 - Pureza

Embora a cristalização fosse usada como processo de separação, as técnicas que usam a cristalização têm tido um crescimento importante. Os mecanismos pelos quais as impurezas podem ser incorporadas nos produtos cristalinos são a adsorção das impurezas nas superfícies do cristal, as fendas e os aglomerados. Uma impureza que tem uma estrutura similar ao material que está a ser cristalizado pode também ser incorporada na sua estrutura. Para se produzir cristais de alta pureza tem de se manter a sobressaturação num nível baixo de modo a que se obtenham cristais grandes. ^[3]

1.9 - Tecnologia e dimensionamento de cristalizadores

A cristalização é uma operação complexa que é influenciada pela sobressaturação, pelas transferências de matéria e de calor, por factores mecânicos tais como a agitação, as bombas de recirculação exterior e os fenómenos cinéticos (nucleação, crescimento, aglomeração, fractura) que

estão em competição para assegurar a produção de cristais, respondendo assim a vários critérios, tais como: ^[2]

- ✚ Serem puros;
- ✚ Terem uma granulometria adaptada às propriedades de uso;

Os cristalizadores mais utilizados hoje em dia são com agitação, uma vez que diminuem o tempo de cristalização. ^[2]

1.9.1 - Papel da agitação na cristalização

A complexidade da competição cinética em jogo no cristalizador faz da agitação a chave do controlo da repartição granulométrica final. ^[2]

A agitação tem as seguintes funções: ^[2]

- ✚ Manter os cristais em suspensão homogénea;
- ✚ Transferência térmica;
- ✚ Transferência de matéria para a partícula no decurso do crescimento;
- ✚ Controle da nucleação;
- ✚ Quebra das partículas em suspensão;

O problema põe-se pela escolha e dimensionamento da agitação do cristalizador que é complexa, uma vez que ao se aumentar a velocidade da agitação aumenta-se o grau de homogeneidade, assim a transferência de calor e matéria é mais uniforme, dá-se a nucleação secundária e a fractura, que reduz o tamanho final médio das partículas e contribui igualmente para a distribuição granulométrica. ^[2]

As influências da agitação são fenómenos cinéticos e conduzem a tamanhos finais contrários. ^[2]

1.9.2 - Suspensão homogénea de partículas

Quando temos um cristizador mal agitado, alguns cristais depositam-se, a sobressaturação ambiente continua a crescer e este crescimento torna-se prejudicial à troca térmica. Se uma zona do cristizador não contém cristais, na decantação, essa zona é fortemente sobressaturada e é propícia à nucleação primária heterogénea, local onde se vai diminuir o tamanho dos cristais obtidos e aumentar a distribuição de tamanhos. ^[2]

Na agitação de suspensões devem-se usar hélices porque:

- ✚ Limpam-se a si próprias durante o funcionamento;
- ✚ Podem usar-se numa larga gama de velocidades;
- ✚ Proporcionam um excelente efeito de corte a altas velocidades;
- ✚ Não danificam as partículas dispersas a baixas velocidades;
- ✚ São razoavelmente económicos em energia, desde que o passo esteja ajustado de acordo com a velocidade;
- ✚ Devido à montagem descentrada, evitam a formação de vórtices;
- ✚ Se forem montados horizontalmente, requerem uma caixa de empanques no líquido e não são eficientes em líquidos viscosos;

1.9.3 - Transferência térmica

Em algumas operações de cristalização por arrefecimento ou evaporação isotérmica é necessário uma energia térmica para que as trocas de calor com a parede do cristizador e com a serpentina interna de dêem. Esta transferência é um factor limitante da produtividade. A intensidade da agitação tem influência directa sobre o coeficiente de transferência térmica, contribuindo assim de maneira preponderante para assegurar a produção necessária. ^[2]

1.10 - Critérios de escolha do cristalizador

A escolha do cristalizador baseia-se nos seguintes aspectos: ^[2]

- ✚ A tonelagem desejada, que condiciona o modo e funcionamento em contínuo ou descontínuo;
- ✚ A curva de solubilidade, não é uma consequência, mas é a escolha do modo de geração da sobressaturação;
- ✚ A importância do incrustamento da parede. Este pode dar-se por arrefecimento ou por evaporação pela parede;
- ✚ A qualidade desejada dos cristais, que orientam a escolha do tipo de cristalizador;
- ✚ O investimento necessário e problemas de segurança, se os produtos são ou não tóxicos, se o solvente é aquoso ou não ou eventualmente inflamável;

1.11 - Incrustamento dos cristalizadores

O incrustamento das paredes do cristalizador cria depósitos, que conduzem a consequências nefastas ao processo. As consequências são: ^[2]

- ✚ Necessidades de uma limpeza da instalação, que é muito penalizante para instalações que funcionam de modo contínuo;
- ✚ Diminuição da produtividade por transferência térmica do aparelho porque a superfície está coberta;
- ✚ Dificuldades de saída e entupimento do depósito interveniente dos elementos de saída e tubagens de transferência;

Temos assim dois tipos de incrustamento possível: ^[2]

- ✚ Incrustamento sobre a parede fria, em que há uma nucleação primária heterogénea e crescimento dos núcleos sobre a parede de arrefecimento;
- ✚ Depósito de cristais em zonas mal agitadas provoca o assentamento para criar a sobressaturação. Este problema resulta de uma má agitação, tem-se assim que aumentar o grau de homogeneidade do cristalizador;

1.12 - Cristalização do clorato de sódio

Quando cristalizado o clorato representa um caso interessante. É um composto iónico aquiral que tem na sua constituição iões esféricos de sódio em ClO_3^- . [11]

A nucleação primária é completamente aleatória, formando-se cristais. A nucleação secundária dá-se depois da nucleação primária que assegurará a quiralidade dos cristais iniciais, durante o resto da cristalização. [11]

Assim a nucleação secundária cresce no ambiente em torno da superfície aquiral a qual passa a ser quiral. Estes novos cristais são afastados por convecção e as “sementes” de crescimento dão origem a novos cristais. [11]

A agitação durante a cristalização é necessária para induzir espontaneamente cristais de NaClO_3 . [11]

De acordo com os autores, pode-se dizer que “semear” e agitar as “sementes” dá origem ao melhor método de produzir NaClO_3 opticamente activo, na sua configuração absoluta. No entanto os métodos de nucleação primária estão mal compreendidos. [11]

1.13 - Estratégia para aumentar o tamanho do cristal na cristalização por arrefecimento

A qualidade e as propriedades dos cristais obtidos são determinadas pela DTC, pela quantidade de finos, pelo tamanho médio e pela largura da distribuição de tamanho. A geração da sobressaturação condiciona a cristalização da solução e depende principalmente da taxa de refrigeração. ^[12]

A eficiência das políticas de controlo depende fortemente da exactidão dos parâmetros cinéticos da nucleação e crescimento, que são necessários para calcular o perfil de temperatura óptima. ^[12]

Como estamos perante um processo em condições não isotérmicas, para calcular a velocidade de cristalização, deve-se utilizar o modelo proposto por Ligeró, demonstrada na equação abaixo. ^[17]

$$\frac{dx}{dt} = Kf(x) = K_0 \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) f(x) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, E_c é a energia de activação tanto para a nucleação como para o crescimento de grãos, e $f(x)$ é determinado por: ^[17]

$$f(x) = n(1-x)[- \ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Para se obter uma melhoria na DTC temos de ter uma operação controlada ou “semear” alguns finos para se dar a nucleação secundária, ^[12] e de seguida começar a dar-se o crescimento.

Durante o crescimento os cristais tendem a rejeitar as espécies (impurezas) que baixam seu ponto de fusão, assim estas acumulam-se na superfície do cristal. Estas impurezas podem ser afastadas da superfície do cristal por difusão ou por convecção. ^[13]

1.14 - Efeito dos sulfatos na cristalização do clorato de sódio

Supõe-se que numa solução os iões do sulfato substituem alguns dos iões do clorato nos cristais do clorato de sódio. Como, estes não são estáveis no que respeita ao índice do sulfato e o sulfato regressa ao licor mãe se o tempo de contacto dos cristais com o licor mãe for demasiado longo. O tempo de contacto respeita ao tempo de formação do cristal até que esteja separado completamente do licor mãe. É difícil indicar um valor numérico do tempo de contacto, mas o tempo pode ser controlado regulando os parâmetros de que depende, como o tempo de residência da solução no cristizador, ou pelo tamanho dos cristais quando separado do licor mãe. ^[14]

O sulfato em concentrações elevadas afecta o consumo de potência electrolítica e causa problemas na operação, devido às propriedades das pilhas electrolíticas. Deve-se então controlar a concentração de sulfato nos cristais de clorato ^[14].

No entanto a recuperação de sulfatos pode ser feita no fim do processo ou no início durante a depuração da salmoura.

1.15 - Métodos de remoção de sulfatos

Os sulfatos podem assim ser removidos do processo por permuta iónica utilizando resinas, por cristalização a frio e através de membranas

1.15.1 - Remoção de sulfatos por permuta iónica

A remoção de sulfato pode ser feita por permuta iónica usando resinas com afinidade para a remoção de sulfatos. De acordo com a Purolite, os sulfatos a nível industrial podem ser removidos por quatro resinas, são elas a A300, a A400, a A500 e a A600.^[19]

A resina A400 é do Tipo I de troca de aniões de base forte com capacidade de operação elevada e habilidade para conseguir níveis residuais baixos de silicone. As quantidades mínimas de soda cáustica que são requeridas comparam-se com as resinas clássicas do Tipo I (A600) com estrutura do amónio quaternário baseada em poliestireno. Tem uma estrutura desobstruída de gel, mostrando características excelentes de eficiência e de regeneração.^[19]

A resina Purolite A400 tem a estabilidade física excepcional para um tipo de gel convencional que permite uma vida longa sem o desenvolvimento de pressão excessiva; mostra também uma boa cinética de troca, permitindo níveis de concentração muito baixos dos aniões dos ácidos fortes e fracos conseguidos com débitos práticos.^[19]

A resina Purolite A300 é uma resina do Tipo II, uma resina fortemente básica da troca de aniões do gel com capacidade de operação proeminente e uma eficiência excelente da regeneração. A300 remove todos os iões incluindo o silicone e o CO₂, no entanto, opera melhor quando o líquido a purificar tem uma percentagem elevada de ácidos fortes (FMA). A300 pode ser usada em todos os tipos de equipamento onde a eficiência da regeneração e as capacidades de operação altas são necessárias.^[19]

Purolite A300 tem uma estabilidade física excelente que permite uma vida longa e uma eficiência melhor dentro da gama de operação. Purolite A-300 pode ser regenerado com cloreto de sódio para remover a alcalinidade.^[19]

A resina Purolite A500 é uma resina de tipo I fortemente básica de elevada qualidade. É uma resina macroporosa de troca de aniões com uma estrutura isoporosa de capacidade elevada. Purolite A500 promove um melhor desempenho na desionização como uma armadilha orgânica. ^[19]

1.15.2 - Remoção de sulfatos por cristalização a frio

A remoção de sulfatos por cristalização a frio, desenvolve-se após a decantação em que uma parte das águas deve ser refrigerada rapidamente para formar uma solução sobressaturada e obter os cristais que têm um índice mais elevado do sulfato. ^[14]

Se a sobressaturação for muito rápida, os cristais serão pequenos. O limite superior é ajustado pela eficiência do equipamento de separação. Na prática prefere-se normalmente ter uma taxa de refrigeração não mais alta que 0.7 °C por minuto. A refrigeração pode ocorrer directamente, indirectamente ou por evaporação. A refrigeração evaporativa e a remoção do solvente contribui para a sobressaturação, mas esta contribuição é menor do que a contribuição dada pela diminuição da temperatura. ^[14]

Para impedir que o sulfato nos cristais que têm um índice mais elevado do sulfato retorne à solução, estes cristais devem ser separados rapidamente do licor mãe, apropriadamente dentro de 20 minutos após a refrigeração e/ou a evaporação do solvente ter terminado. ^[14]

Um tamanho de cristal pequeno é uma indicação de que os cristais têm sido formados recentemente, por esta razão o índice do sulfato é mais elevado do que nos cristais que cresceram até um tamanho maior no contacto com o licor mãe por um período de tempo mais longo. Separando e removendo ao menos uma parte destes cristais pequenos do licor de mãe, a quantidade de sulfato que sai do processo é maior. ^[14]

Sabe-se que a quantidade de sulfato aumenta com as diminuições do tamanho do cristal. Logo, quantidade de sulfato removida pode assim ser controlada seleccionando um tamanho máximo predeterminado para os cristais que se querem separar, e seleccionando uma grande proporção destes cristais que devem ser separados e removidos do licor de mãe. A quantidade e o tamanho apropriados são determinados pela optimização económica do processo individual. ^[14]

Em alguns casos, a remoção do sulfato do sistema pode ser conseguida recuperando os cristais que têm uma estadia mais curta no contacto com o licor mãe de um cristalizador em que todo o produto é removido na forma de uma pasta, os cristais que na pasta são menores do que um predeterminado tamanho são separados dos restantes cristais. ^[14]

1.15.3 - Remoção de sulfatos utilizando membranas

Para se removerem sulfatos através de membranas, têm de se usar membranas de nanofiltração.

O mecanismo de rejeição de iões por membranas de nanofiltração é um processo complexo envolvendo diversas variáveis, tais como: a repulsão electrostática entre as cargas da membrana e do soluto, a distribuição do tamanho de poros da membrana, a diferença na difusividade e a solubilidade, entre outros. ^[20]

2 – Cristalização do clorato de sódio

A produção de clorato de sódio é realizada por via electroquímica a partir de uma solução de NaCl (salmoura). De seguida o clorato de sódio é produzido por cristalização a frio.

Sabendo que a agitação e as rampas de arrefecimento são importantes na definição da granulometria, fomos tentar otimizar o processo para tentar aumentar o tamanho do grão, diminuindo a distribuição granulométrica e verificar se é possível obter um aumento da produção.

Inicialmente optamos por caracterizar as condições de funcionamento para depois as podermos otimizar.

No âmbito do meu estágio foram pedidas informações á Swenson para a cristalização por frio de clorato de sódio. Eles sugeriram três modos diferentes, sendo:

1. Um único andar de cristalização;
2. Dois andares de cristalização;
3. Um cristizador por vácuo;

Nos dois primeiros casos a refrigeração seria feita por um permutador de calor, a temperatura final de cristalização seria de -5°C e a salmoura frigorífica circulava no permutador entre $-9,44^{\circ}\text{C}$ e $-8,33^{\circ}\text{C}$.

No terceiro caso consegue-se produzir cristais em que mais de 50% tem mais de 0,840 mm e apenas 5% são menores que 0,150 mm

2.1 - Material Utilizado

Em todos os ensaios utilizou-se material de vidro de uso corrente de laboratório, o recipiente de recolha da amostra e papel de filtro com uma retenção de 4 μ m. No ensaio da determinação do melhor método para determinar a granulometria utilizou-se uma estufa “Carbolite CSF 1200”. Nos ensaios onde se procedeu á determinação da granulometria utilizou-se o seguinte conjunto de peneiros: 1,700 mm, 1,400 mm, 0,850 mm, 0,500 mm e 0,350 mm.

2.2 - Caracterização do sistema a 69 rpm

2.2.1- Descrição dos ensaios

2.2.1.1 - Verificação da quantidade de sólidos no C003 a várias alturas de líquido

O C003 é um reservatório intermédio entre a cristalização e a decantação, ou seja, após o fim da cristalização os cristalizadores C902 despejam para o C003 que envia a solução para o EP onde é feita a separação dos cristais das águas mães.

Recolheram-se várias amostras a várias alturas de líquido do C003, durante vários dias para se poder retirar algumas conclusões acerca da quantidade de sólidos existentes. Os ensaios dos dias 12 e 13 de Abril foram feitos para se poder comparar com os obtidos no dia 11 de Abril. O recipiente usado para recolher a amostra tem um volume de cerca de 250 ml.

As amostras foram recolhidas no ponto de amostragem do reservatório situado na parte inferior do mesmo, após a recolha da amostra esta foi filtrada sob acção da gravidade com filtros de uso corrente na fábrica. Após esta filtração os cristais obtidos foram pesados. Os resultados obtidos encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 1 – Massas recolhidas a vários níveis do reservatório C003

11-Abr-07		12-Abr-07		30-Abr-07	
Nível do C003	Massa de cristais (g) (húmidos)	Nível do C003	Massa de cristais (g) (húmidos)	Nível do C003	Massa de cristais (g) (húmidos)
30%	19,2	37%	15	65%	64,8
35%	26,9	63%	54,9	45%	35,4
43%	16,2	80%	91		
50%	32,9				
58%	39,6				
63%	51,4				
75%	74,6				
80%	89,9				
86%	116,3				
90%	197,5				
97%	191,5				

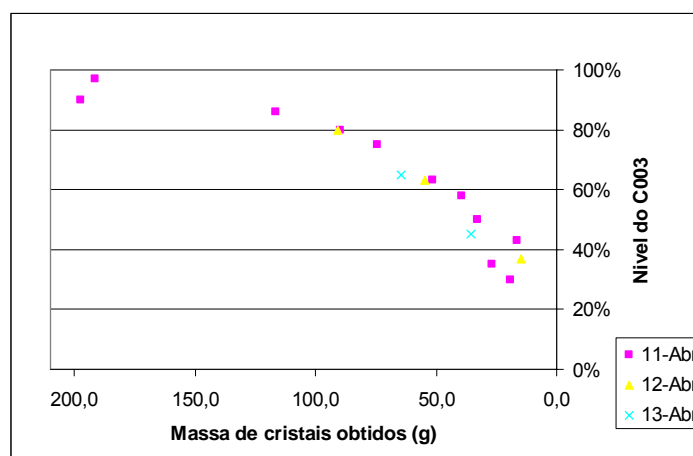


Gráfico 1 – Comparação dos ensaios realizados ao C003

Pela observação do gráfico acima verifica-se que à medida que o nível de solução no C003 diminui a massa de cristais também diminui, sendo aproximadamente igual nos três ensaios. Assim pode-se afirmar que a quantidade de cristais presentes em dada nível do C003 é constante.

2.2.1.2 - Análise da granulometria actual no produto final

Para se ter uma ideia da DTC, foi-se verificar a granulometria dos cristais, efectuando-se a média dos valores obtidos ao longo dos meses. O gráfico da granulometria feita mensalmente encontra-se no anexo 1.

Tabela 2 – Granulometria média no produto final

	Média
0,063 mm (%)	2,83
0,125 mm (%)	32,64
0,250 mm (%)	47,93
0,500 mm (%)	14,49
1,000 mm (%)	1,13
Diâmetro médio (mm)	0,32

Verifica-se assim que a maioria dos cristais tem um diâmetro inferior a 0,250 mm.

2.2.1.3 - Verificação da eficiência do EP para diferentes tempos de residência

O EP (decantador) é o recipiente onde é feita a separação das águas mães dos cristais de clorato de sódio que são enviados para a centrífuga e posteriormente para o secador. As águas mães são enviadas de novo para o processo.

Recolheram-se várias amostras das águas mães á saída do EP, filtraram-se e verificou-se a quantidade de sólido existente. As amostras tinham um volume aproximado de 250 ml. Para variarmos o tempo de residência variávamos o caudal que o C003 fornecia ao EP.

Tabela 3 – Massa obtida nas águas mães do EP a vários tempos de residência e a vários níveis do EP

RPM (C703)	Débito (m ³ /h)	P cristais húmidos (g)
48,2	12	2,5
47,2	12	2,2
Velocidade máxima (50 HZ)	13,8	2,1
	13,8	2
Velocidade máxima + 10% (56Hz)	15,6	2
	15,6	2,1
	15,6	2
	15,6	2
	15,6	2,1
	15,6	2,2

Verifica-se que esta massa foi obtida por diferença entre o peso do filtro molhado e o peso do filtro húmido após a filtração, no entanto estas 2g podem ser impurezas que ficaram retidas no interior do filtro aumentando assim o seu peso, visto quando olhamos para o filtro nada se encontrar á sua superfície.

Estes ensaios foram realizados a vários níveis do C003, verificando-se que o nível não é importante.

Com um débito de 12 m³/h o C003 demora cerca de 40 minutos a vazar, com 13,8 m³/h demora 35 minutos e com 15,6 m³/h demora 30 minutos.

Pela análise da tabela acima verifica-se que o aumento da velocidade da bomba aumenta o débito ao EP, mantendo constante o débito á centrífuga, diminuindo assim o tempo de residência dentro do EP.

Pode-se assim concluir que o EP independentemente das condições de funcionamento estudado apresenta sempre a mesma eficiência.

2.2.1.4 - Verificação da homogeneidade dos cristalizadores C 901/3 e C 902/3

O processo de cristalização do clorato de sódio é composto por três linhas de cristalização. Como a linha três é a mais eficiente foram-se realizar os ensaios na mesma, assim o cristalizador C901 é o de primeira linha onde é feito um primeiro arrefecimento entre os 40°C e os 20°C e o C902 é o de segunda linha onde é feito um arrefecimento desde os 20°C até temperaturas entre 0°C e os -5°C

Inicialmente recolhemos várias amostras de cerca de 250 ml a uma profundidade de liquido de 2,50 m e 1,50 m, para se poder observar a homogeneidade dos cristalizadores. Foram assim obtidos os seguintes gráficos.

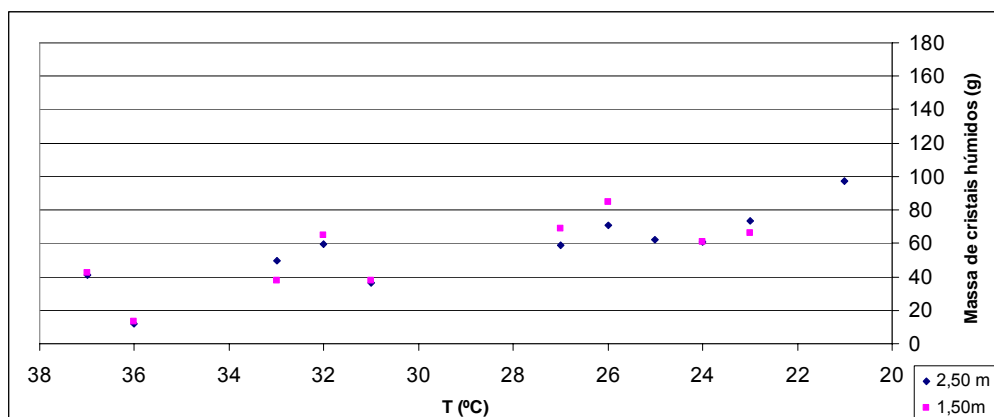


Gráfico 2 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 1,50 m de altura do liquido do C 901/3

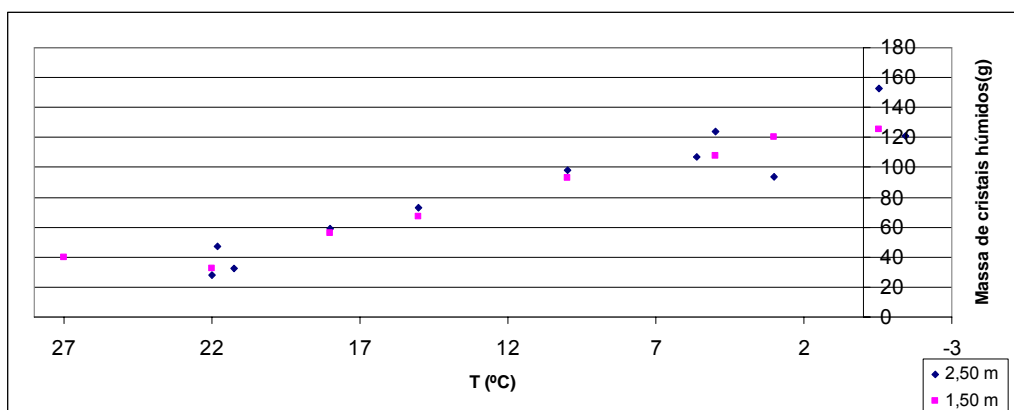


Gráfico 3 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 1,50 m de altura do líquido do C 902/3

Pela análise dos gráficos acima verifica-se um certo grau de homogeneidade dos cristalizadores C 901/3 e C 902/3 a uma altura de líquido entre 2,50 m e 1,50 m de altura de líquido. Verifica-se ainda uma quebra nas massas de cristais quando se passa do C 901/3 para o C 902/3.

Para se comprovar esta homogeneidade e tentar perceber a que se deve esta quebra na massa de cristais, recolheram-se algumas amostras a 0,50 m de altura do líquido. Os resultados obtidos foram os seguintes:

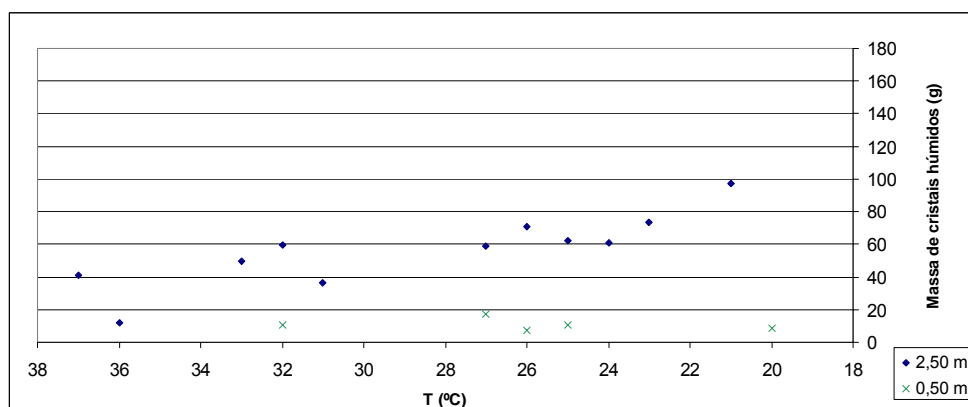


Gráfico 4 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 0,50 m de altura do líquido do C 901/3

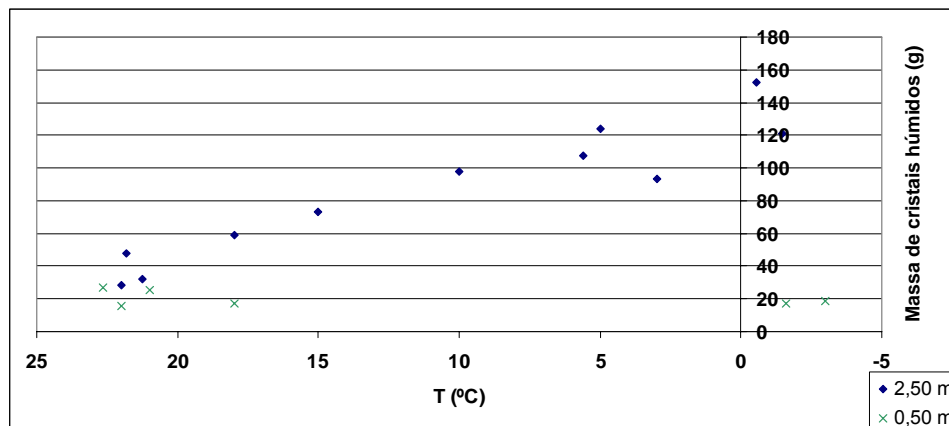


Gráfico 5 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 0,50 m de altura do líquido do C 902/3

Pela análise dos últimos dois gráficos, a quebra na massa de cristais a uma altura de líquido de 2,50 m deve-se a uma melhor agitação no início da segunda etapa de cristalização visto termos aproximadamente a mesma quantidade de sólidos a 0,5 m e 2,50 m de altura do líquido. Temos assim uma razão entre a massa total obtida a 2,50 m e 0,50 m de 4,1.

Assim no fim da primeira etapa de cristalização deveremos ter a mesma velocidade de agitação que temos no início da segunda etapa, 69 rpm, para garantir que o sistema seja o mais homogéneo possível.

2.2.1.5 - Caracterização da granulometria a 69 rpm

Como vimos inicialmente que o cristalizador não é homogéneo e a quantidade total de cristais existente a 0,50 m é muito pouca e sabendo que a 1,50 m e a 2,50 m o sistema é homogéneo, resolveu-se recolher as amostras a 2,50 m. A tabela referente às granulometrias obtidas bem como aos dados referentes ao ensaio encontram-se no anexo 2.

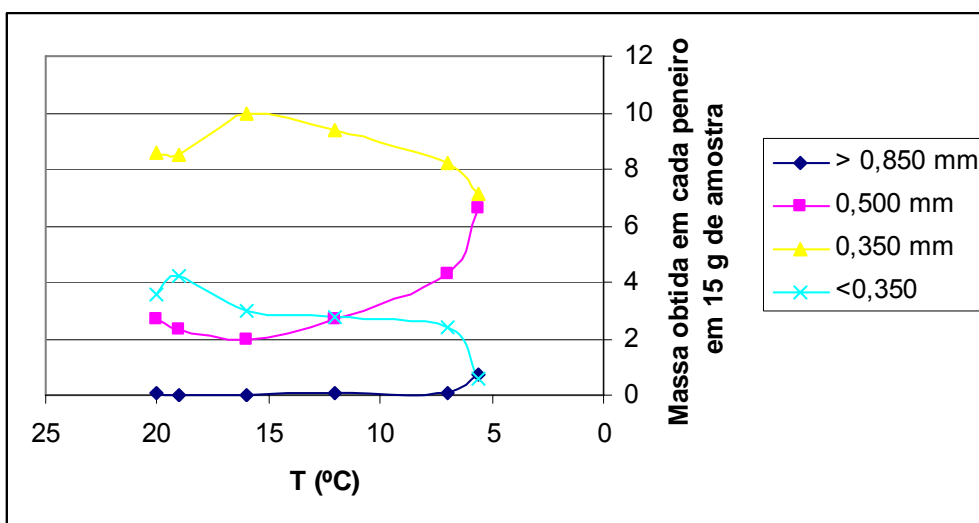


Gráfico 6 – Granulometria obtida a 69 rpm a 2,50 m de profundidade

Pela análise do gráfico verifica-se que os cristais com mais de 0,850 mm praticamente não crescem, verificando-se um aumento nos cristais com 0,500 mm e uma diminuição dos mais pequenos.

2.2.1.6 - Verificação da massa de sólidos em função do volume total da amostra

Para verificarmos a quantidade de cristais ao longo do tempo com o abaixamento da temperatura foi-se verificar qual a relação entre a quantidade de cristais e de salmoura na nossa amostra, para se verificar se era possível determinar a massa de cristais sabendo o peso total da amostra.

Recolheram-se várias amostras no interior do C 902/3 com aproximadamente 230 ml, filtrou-se a amostra a vácuo e posteriormente pesou-se a massa de cristais obtida e a massa de salmoura existente.

Apresentam-se de seguida os gráficos da relação entre a massa total da amostras e a massa de cristais, assim como a relação entre a massa de cristais e a massa de salmoura.

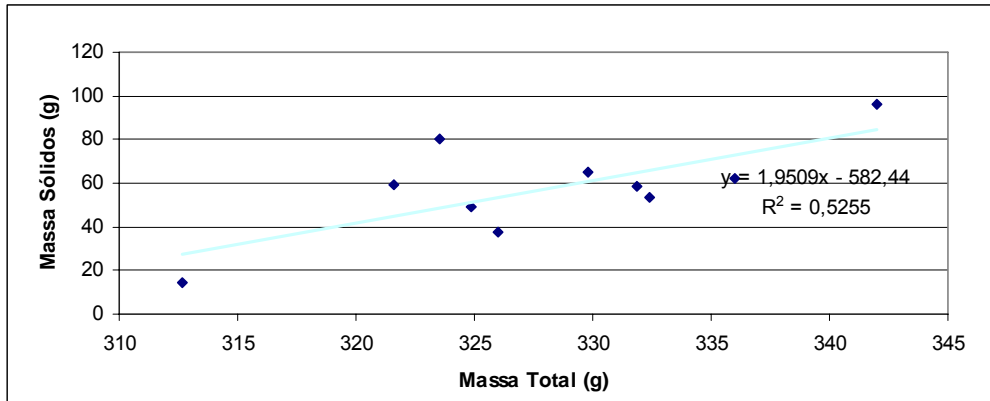


Gráfico 7 – Massa de sólidos em função da massa total a 69 rpm

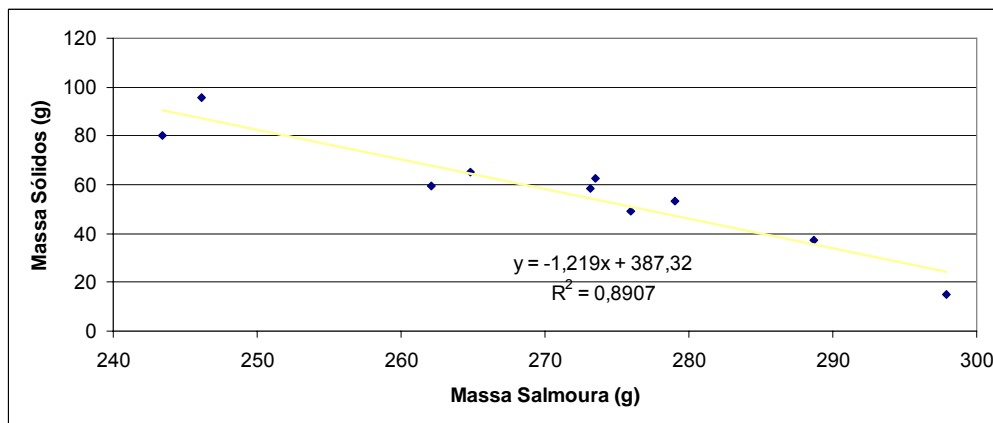


Gráfico 8 – Massa de sólidos em função da massa de salmoura a 69 rpm

Pela análise dos gráficos acima, verificou-se que o gráfico da massa de sólidos em função da massa de salmoura nos dá um ajuste melhor. Através dele e sabendo que $m_T = m_{sólidos} + m_{salmoura}$ determinou-se a massa de sólidos esperada.

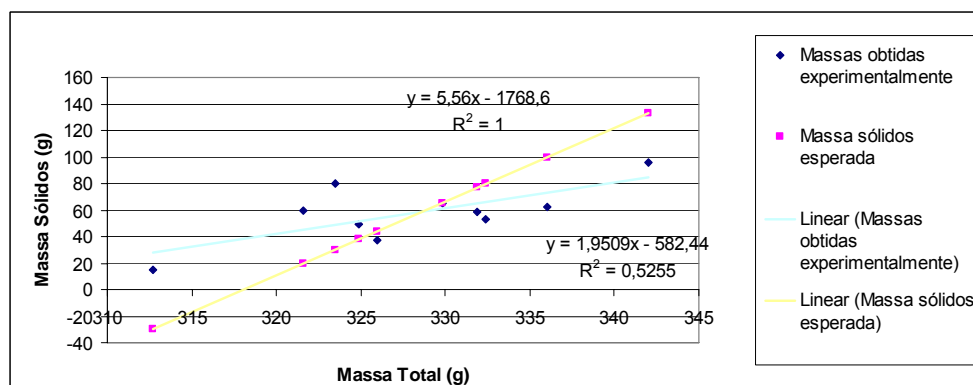


Gráfico 9 – Relação entre a massa de sólidos obtida e prevista em função da massa total a 69 rpm

Pela análise deste gráfico verifica-se que a massa de cristais obtida inicialmente está acima do valor esperado e após uma determinado altura encontra-se abaixo deste. Este facto pode ser devido a uma má agitação no interior do C 902/3 que não promove uma suspensão homogénea ao longo do processo de cristalização.

Para tal deve-se aumentar a agitação do cristalizador para promover uma suspensão homogénea ao longo da cristalização.

2.2.1.7 - Efeito do método de secagem na granulometria

Para se comprovar a eficiência do método de secagem utilizado, recolheu-se uma amostra da saída do EP e secou-se por vários métodos deferentes.

Ensaio 1 – A amostra era filtrada a vácuo e de seguida fazia-se a granulometria

Ensaio 2 – A amostra era filtrada a vácuo, colocada na estufa durante 18 h a 110°C durante e de seguida fazia-se a granulometria

Ensaio 3 – A amostra era decantada e colocada na estufa a 110°C durante 18h e de seguida fazia-se a granulometria.

Após retirar as amostras da estufa, verificou-se que elas estavam completamente agarradas entre si e ao cadinho e tendo-se que proceder á sua quebra para se conseguirem retirar do recipiente e posteriormente fazer a sua granulometria.

Tabela 4 – % de massa obtida em cada peneiro

Peneiro	Amostra Filtrada	Amostra filtrada e estufa	Amostra decantada e estufa
1,7 mm	9,20	16,00	32,80
1,4 mm	16,40	7,20	2,40
0,85 mm	50,00	24,00	47,60
0,5 mm	16,00	26,40	13,20
0,315 mm	3,60	14,80	2,40
<0,315 mm	4,80	11,60	1,60

Pela análise das amostras verifica-se que o método de secagem na estufa promove a aglomeração, visto eles terem ficado todos agarrados principalmente na amostra que foi decantada, que ainda se encontrava muito molhada em relação á que tinha sido filtrada. Como se teve de partir os aglomerados para fazer a granulometria, os resultados apresentados não são muito fiáveis visto o tamanho depender dos aglomerados que se partiram. Assim se conclui que o método de secagem influencia a granulometria final das amostras.

Como estes ensaio não foram conclusivos, resolveu-se fazer um quarto ensaio em que a amostra era filtrada a vácuo, lavada com uma solução de clorato de sódio saturada para se proceder á remoção do crómio.

Ensaio 4 – As amostras após a filtração e a lavagem foram colocadas na estufa durante 6 h.

Tabela 5 – Granulometria obtida pelo ensaio 4

Amostra		Amostras filtradas e colocadas na estufa durante 6 h ¹		
Peneiros	1,700 mm	0	0	0,1
	1,400 mm	0,2	0,2	0,1
	0,850 mm	4,6	5,2	4,1
	0,500 mm	4,8	4,7	4,4
	0,315 mm	3,7	3,4	4,1
	<0,315 mm	2	1,9	2,4

Como se verificou que os ensaios não eram conclusivos, realizou-se um quinto ensaio em que a amostra após ser lavada foi seca com papel absorvente e dividida em duas. Uma delas colocou-se na estufa e a outra ficou ao ar. Em ambas o tempo de secagem foi de 3h. Após se verificar a existência de menos aglomerados na amostra que foi seca ao ar, repetiu-se o ensaio para comprovarmos os resultados.

Tabela 6 – Resultados do ensaio 5

Amostra		Amostra filtrada, seca com papel absorvente e colocada na estufa durante 3h	Amostra filtrada, seca com papel absorvente e colocada ao ar durante 3h	
Peneiros (massa obtida em cada peneiro)	>0,850 mm	0,2	0,2	0,3
	0,500 mm	6,2	3,8	4
	0,315 mm	7,4	8,7	8,5
	<0,315 mm	1,9	2,8	2,7

Pela análise dos resultados verifica-se que o melhor método de secagem é o do ensaio em que a amostra após ser filtrada a vácuo é lavada com uma solução saturada de clorato de sódio, seca com papel absorvente e seca ao ar.

¹ Como mais de metade da amostra eram "pedras" e se encontravam no primeiro peneiro, procedeu-se ao seu esmagamento como já se tinha feito para as retirar do vidro de relógio à saída da estufa.

2.2.1.8 - Transferência de calor

Sabendo que velocidade normal de cristalização é de 69 rpm e que esta é insuficiente para uma boa homogeneização fomos determinar a granulometria e o coeficiente de transferência de calor a esta velocidade para ver o efeito do aumento da velocidade de agitação na homogeneidade e na DTC.

Inicialmente calculou-se o coeficiente de transferência de calor e caracterizou-se o sistema para 69 rpm. Posteriormente fizeram-se vários ensaios a 97.5 rpm onde se estudou o efeito do aumento da velocidade de agitação na massa total obtida, das rampas de arrefecimento na DTC e o coeficiente de transferência de calor em jogo para cada rampa de arrefecimento.

O método de cálculo utilizado para determinar o coeficiente de transferência de calor encontra-se exemplificado no anexo 3. Apesar de estarmos só a realizar ensaios na linha 3, fomos calcular o coeficiente de transferência de calor para as três linhas associado ao processo de arrefecimento da salmoura clorada cloratada. De acordo com o anexo 3 um intervalo de 15 min é suficientemente pequeno para que não existam erros associados ao seu cálculo.

Para os cristalizadores C902 bastou calcular o UA em intervalos para se compreender o que se passa em cada ciclo, no caso dos C901 isso não foi possível uma vez que a TE das águas mães é variável conforme a sua origem.

Considerando o comportamento do cristalizador aproximadamente constante ao longo do tempo, utilizou-se apenas um intervalo de tempo determinado aleatoriamente.

Nos cristalizadores C 902 não temos o caudal de arrefecimento, fomos calcular o coeficiente de transferência de calor através da salmoura clorada cloratada. Para se poder fazer uma análise do valor obtido para cada um dos cristalizadores, teve-se de ter em conta o facto de que são arrefecidos com

salmoura frigorífica em paralelo, ou seja, mesmo mantendo duas das válvulas com abertura aproximadamente constante e variando a abertura da outra é o suficiente para se obterem caudais de arrefecimento diferentes, considerou-se ainda um volume de salmoura clorada cloratada de 8 m³.

Assim sendo os resultado obtidos foram os seguintes:

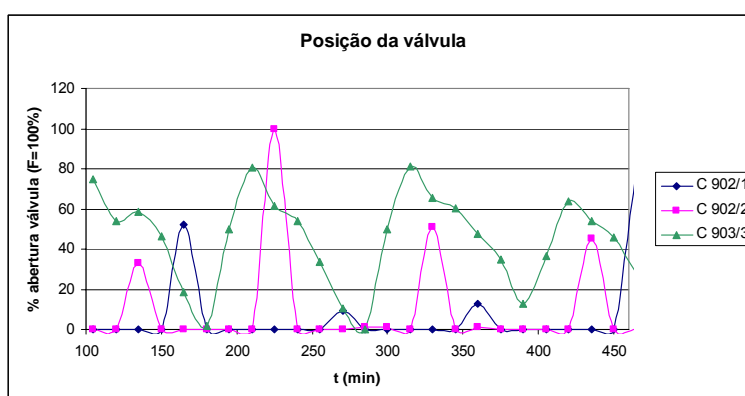


Gráfico 10 – Posição da válvula reguladora do caudal ao longo do tempo para os três cristalizadores.

Pela análise do gráfico verifica-se que a abertura da válvula do C902/1 e do C902/2 durante o processo de cristalização é praticamente constante, variando apenas na altura do vazamento e do enchimento, ou seja, quando começa a vazar começa-se a fechar a válvula e quando começa a encher começa-se a abrir a válvula. O mesmo se verifica no C902/3, mas muito mais acentuada que nos outros dois, ou seja, neste caso a abertura da válvula é feita lentamente à medida que a cristalização avança enquanto que nos outros dois durante o processo de cristalização ela está toda aberta.

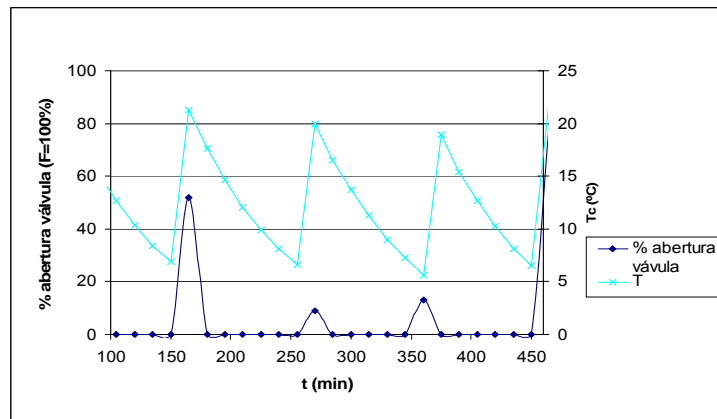


Gráfico 11 – Relação entre a abertura da válvula e a temperatura para o C902/1

Pela análise do gráfico acima verifica-se que a válvula apenas fecha parcialmente quando o cristalizador está a encher, observando-se pelo aumento da temperatura, após o qual a válvula abre na totalidade para se começar o arrefecimento.

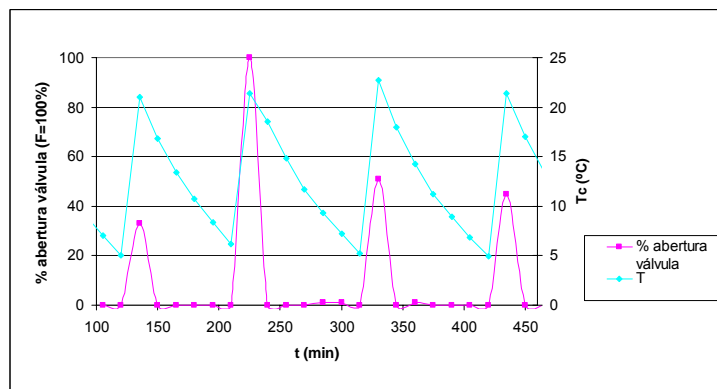


Gráfico 12 – Relação entre a abertura da válvula e a temperatura para o C902/2

Pela análise do gráfico acima verifica-se o mesmo que para o C902/1, mas neste caso a válvula fecha mais.

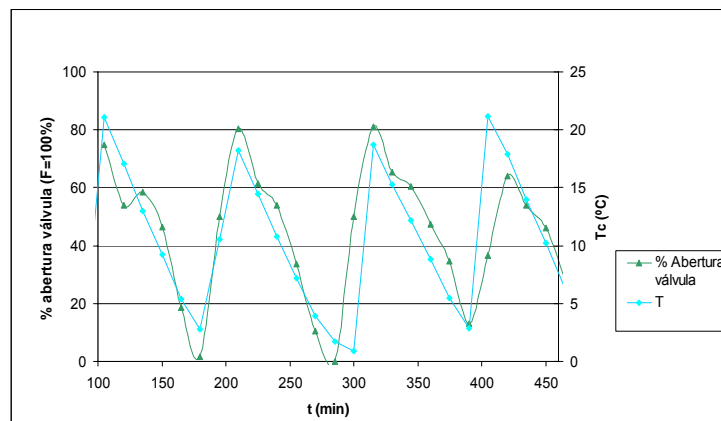


Gráfico 13 – Relação entre a abertura da válvula e a temperatura para o C902/3

Para o C902/3 verifica-se que quando o cristalizador está a encher a válvula está a fechar, quando este acaba de encher, a temperatura é máxima, a válvula começa a abrir e a temperatura a descer.

Para se poder analisar o coeficiente de transferência de calor em causa durante o processo de arrefecimento, foi-se calcular o coeficiente de transferência de calor para intervalos de tempo aleatórios, os gráficos encontram-se no anexo 4

Pela análise dos gráficos do C902/1 e do C902/2 verifica-se que apesar de se esperar que o UA aumentasse ao longo da cristalização com o abaixamento da temperatura e apesar da válvula estar praticamente com abertura constante, o caudal de arrefecimento vai variando ao longo do tempo. Assim quando fechamos a válvula do C902/3 o caudal aumenta e aumenta o UA, quando abrimos a válvula do C902/3 o UA diminui porque estamos a diminuir o caudal do fluxo de arrefecimento e o UA aumenta quando fechamos a válvula do C902/3. Assim pode-se dizer que tanto o C902/1 e o C902/2 têm UA idênticos sendo o seu valor cerca de 3000 Kcal/°C h.

Pela análise do gráfico para o C902/3 verifica-se que de acordo com o esperado durante a cristalização com o abaixamento da temperatura o UA aumenta com o aumento do caudal. Verifica-se que em determinadas zonas no fim da etapa de cristalização o UA diminui uma vez que a válvula começa a

fechar diminuindo assim o caudal, logo o UA começa a diminuir. Apresenta um UA superior aos outros dois, cerca de 10000 Kcal/°C h, facto que está de acordo com o esperado visto as serpentinas serem mais eficientes que a caixa.

Após verificarmos a transferência de calor em causa, foi-se verificar o efeito da transferência de calor antes e depois da lavagem dos cristalizadores. Verifica-se assim de acordo com os gráficos que se encontram no anexo 4 que após a lavagem existe um ligeiro aumento do UA, para se verificar se a lavagem é eficiente fomos verificar durante quanto tempo dura este efeito. No gráfico abaixo apresenta-se este efeito.

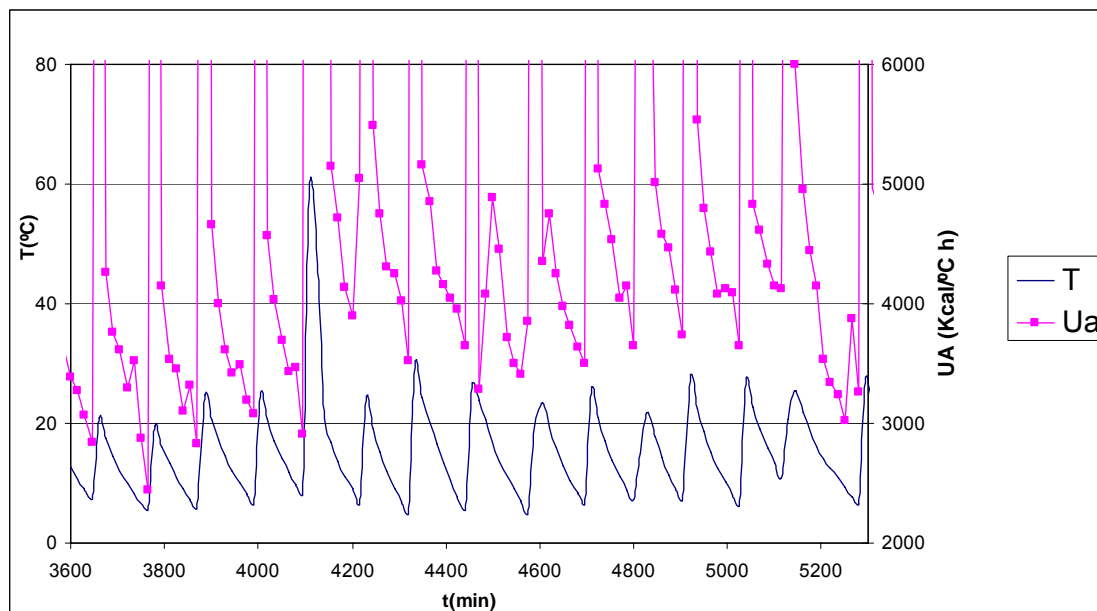


Gráfico 14 – Efeito da lavagem na segunda etapa de cristalização

Pela análise do gráfico acima verifica-se que o efeito da lavagem dura apenas 9 ciclos.

Nos cristalizadores C901, apesar de termos o caudal de águas mães que circulam no interior da serpentina, fomos calcular o coeficiente de transferência de calor do lado da salmoura clorada cloratada, para utilizarmos o mesmo método de cálculo que para os C902, utilizou-se também um volume de 8 m³.

Como não tínhamos a temperatura de entrada das águas mães na serpentina escolheram-se dois ciclos aleatoriamente e foi-se determinar em cada minuto qual era a temperatura de entrada em cada cristalizador, uma vez que eles estão em série e não estão sempre com a mesma ordem de funcionamento e a sua ordem só muda após o enchimento do cristalizador que estiver a vazar.

Os resultados obtidos encontram-se no anexo 4

Pela análise dos gráficos, verifica-se que quando o cristalizador acaba de encher, a temperatura de saída das águas mães está a aquecer, correspondendo assim á passagem do cristalizador de primeiro tempo para terceiro tempo, verifica-se assim um aumento muito grande do coeficiente de transferência de calor.

Verifica-se ainda que durante a cristalização o coeficiente global de transferência de calor aumenta ao longo do tempo uma vez que a diferença de temperaturas entre a serpentina e o meio é cada vez menor, e a taxa de arrefecimento ser praticamente constante, facto que está de acordo com o esperado, tendo um valor entre 5000 e 10000 Kcal/°C h.

Ao longo do ciclo verificam-se algumas variações no coeficiente de transferência de calor, quando temos variações bruscas de temperatura, ou seja, para variações abaixo dos 15°C, a variação é muito pequena, facto observado normalmente quando um cristalizador passa de terceiro tempo para segundo tempo. Quando temos variações superiores a 20°C, verifica-se um aumento muito grande do coeficiente de transferência de calor, facto observado quando o cristalizador passa de segundo para primeiro tempo e de primeiro para terceiro tempo.

Observa-se ainda que no fim da cristalização do C901/2, no caso do gráfico para o primeiro intervalo de tempo, que um abaixamento brusco da temperatura dentro do cristalizador, corresponde a um abaixamento mais brusco na temperatura de saída das águas mães e a um aumento brusco do

coeficiente de transferência de calor, no entanto este aumento não é devido a um aumento nem do caudal de arrefecimento, nem da temperatura de entrada das águas m̄es.

Por fim foi-se verificar o efeito da lavagem no coeficiente de transferência de calor, comparando ciclos antes da lavagem com ciclos depois da lavagem.

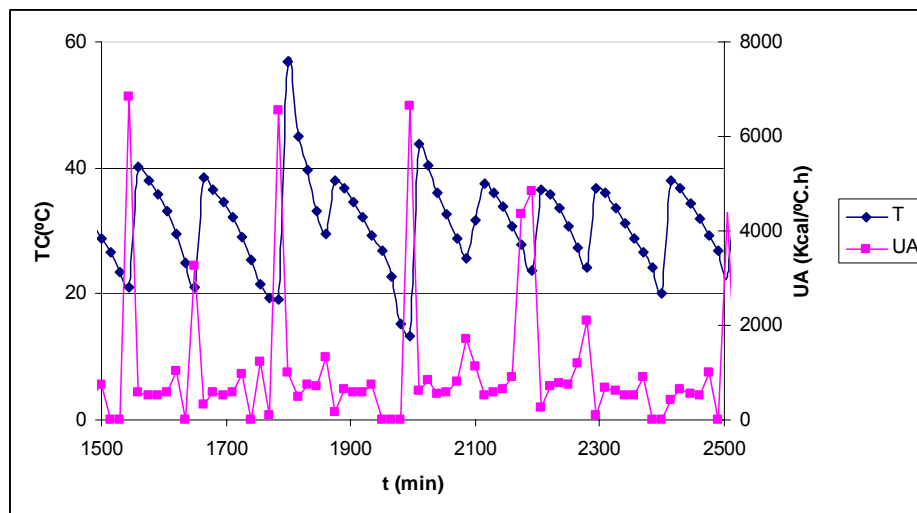


Gráfico 15 – Comparação dos ciclos antes da lavagem e depois da lavagem para a primeira etapa de cristalização

Verificou-se assim que para qualquer um dos cristalizadores a lavagem não tem qualquer influência, visto o UA não apresentar variações significativas antes e depois da lavagem.

2.3 - Optimização do processo de cristalização

Após o cálculo do coeficiente de transferência de calor para o sistema a 69 rpm e da caracterização do sistema, aumentou-se a velocidade do agitador para 97,5 rpm e caracterizou-se a cristalização. Para cada ensaio determinou-se o coeficiente de transferência de calor, a rampa de arrefecimento e a granulometria obtida.

Como no caso anterior as amostras foram recolhidas a 2,50 m de profundidade. As tabelas referentes às granulometrias obtidas bem como aos dados referentes a cada ensaio encontram-se no anexo 5.

Inicialmente começou-se por proceder á determinação da homogeneidade do sistema, visto ser importante para efectuar uma boa cristalização.

2.3.1 - Verificação da homogeneidade do cristalizador C902/3

Como se verificou que o sistema a 69 rpm não é homogéneo, foi-se aumentar a velocidade do agitador para verificarmos qual o velocidade ideal de agitação. A velocidade de agitação máxima conseguida foi de 97 rpm, assim foram-se recolher amostras para determinar a homogeneidade do sistema.

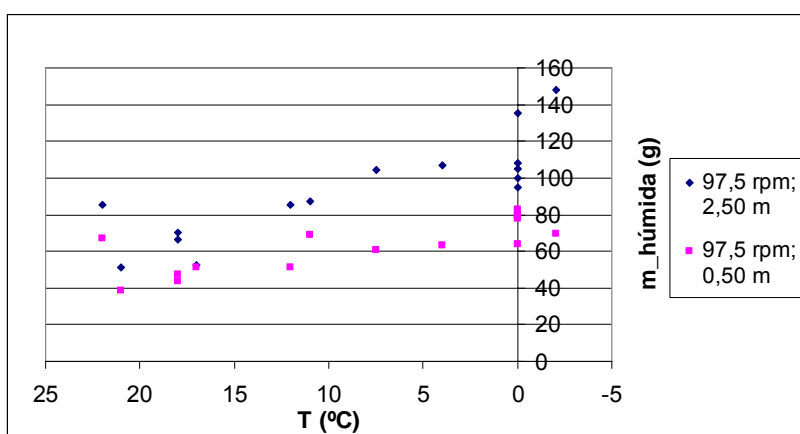


Gráfico 16 – Comparação das massas de cristais húmidos obtidas a 2,50 m e 0,50 m de profundidade

De acordo com o gráfico acima e comparando com o de agitação a 69² rpm verifica-se um aumento do grau de homogeneidade, assim passamos de uma razão entre a massa a 2,50 m de profundidade e a massa a 0,5 m de profundidade de 4,1 para 1,5. De acordo com as razões obtidas e considerando

² Página 48

que com uma razão igual a 1 o sistema é totalmente homogéneo obtemos uma velocidade de agitação de 103 rpm.

2.3.2 - Verificação da massa de sólidos em função do volume total da amostra

Como no caso do sistema a 69 rpm, para 97,5 rpm também se foi verificar a quantidade de massa obtida em função da massa de salmoura com a massa total, para se comprovar se sabendo o peso total de amostra se pode dizer qual a massa final de cristais. Apresentam-se de seguida os gráficos obtidos.

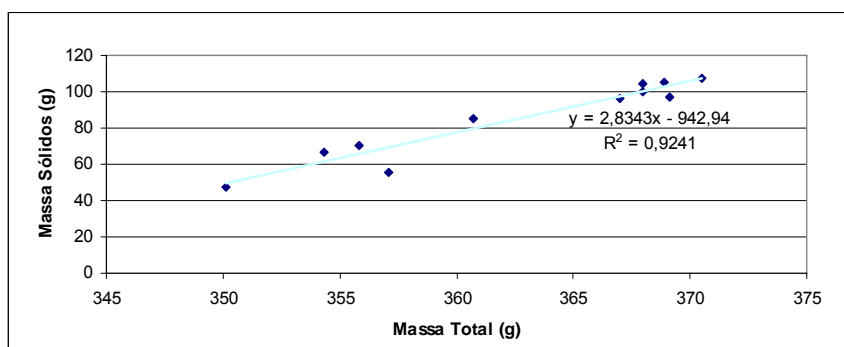


Gráfico 17 – Massa de sólidos em função da massa total para 97,5 rpm

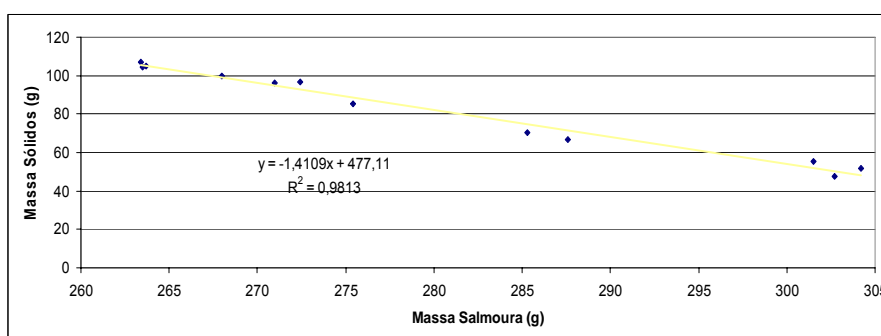


Gráfico 18 – Massa de sólidos em função da massa de salmoura para 97,5 rpm

Pelos gráficos acima, verifica-se que o gráfico da massa de sólidos em função da massa de salmoura dá um ajuste melhor que a relação entre a massa de sólidos e a massa total.

Comparando os gráficos acima com os para 69 rpm³ verifica-se um ajuste muito melhor.

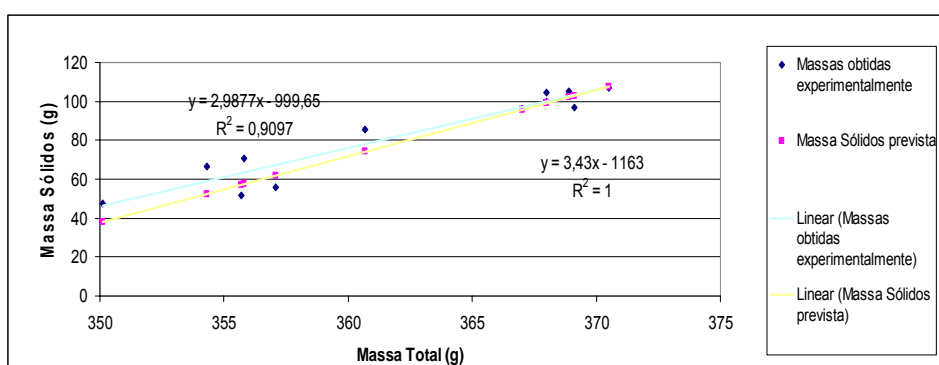


Gráfico 19 – Relação entre a massa de sólidos obtida e prevista em função da massa total para 97,5 rpm

Pela análise do gráfico acima verifica-se que a massa obtida e a massa prevista são praticamente idênticas. Verifica-se assim que com o aumento da agitação a massa de sólidos obtida está mais perto da prevista.

Como a suspensão é praticamente homogênea verifica-se que a agitação está muito perto do valor ideal, valor este que está de acordo com o esperado, 102 rpm.

Verifica-se ainda que com o aumento da agitação a massa de sólidos obtida na nossa amostra é diferente, logo não se pode dizer que a massa de sólidos esperada é constante para um determinado peso total.

³ Ver página 48

2.3.3. - Influências das várias variáveis na granulometria

Após se verificar que 97,5 rpm está muito próximo do valor ideal de agitação, verificou-se a influência do aumento da agitação para diversas rampas de arrefecimento. De seguida apresenta-se o gráfico das várias rampas de arrefecimento testadas.

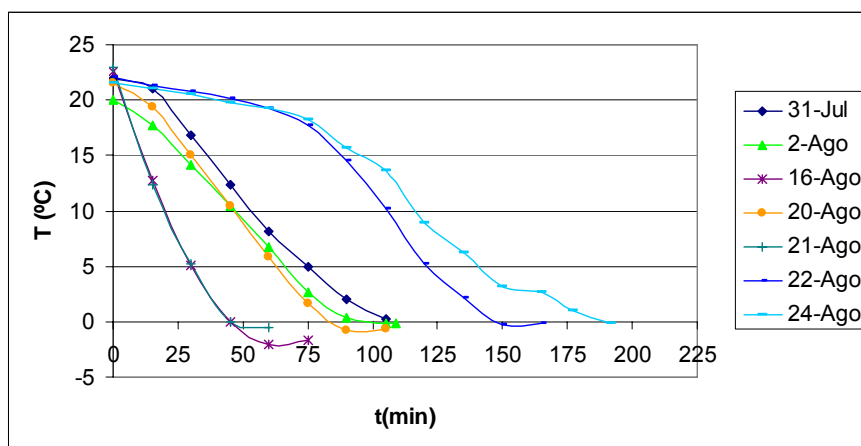


Gráfico 20 – Rampas de arrefecimento testadas a 97,5 rpm

Após a recolha das amostras nas diversas rampas de arrefecimento, fomos verificar o efeito da rampa de arrefecimento na granulometria.

Nos ensaios do dia 31 de Julho, 2 de Agosto e 20 Agosto levou-se o sistema a 0 °C sem se controlar o tempo que demorava, ou seja, fizeram-se ensaios para tempos normais de cristalização. Após estes ensaios foi-se verificar o efeito de um arrefecimento rápido (ensaios dos dias 16 e 21 de Agosto) e o efeito de um arrefecimento lento (ensaios dos dias 22 e 24 de Agosto). Em todos os ensaios deixou-se o sistema ficar durante 15 minutos á temperatura final de cristalização para se verificar o efeito deste tempo de espera, efeito este produzido no C003.

No anexo 5 apresenta-se as tabelas referente ás massas obtidas em cada ensaio assim como as respectivas granulometrias. De seguida apresenta-se

um gráfico com a comparação das granulometrias de cada ensaio tendo em conta a amostra total recolhida.

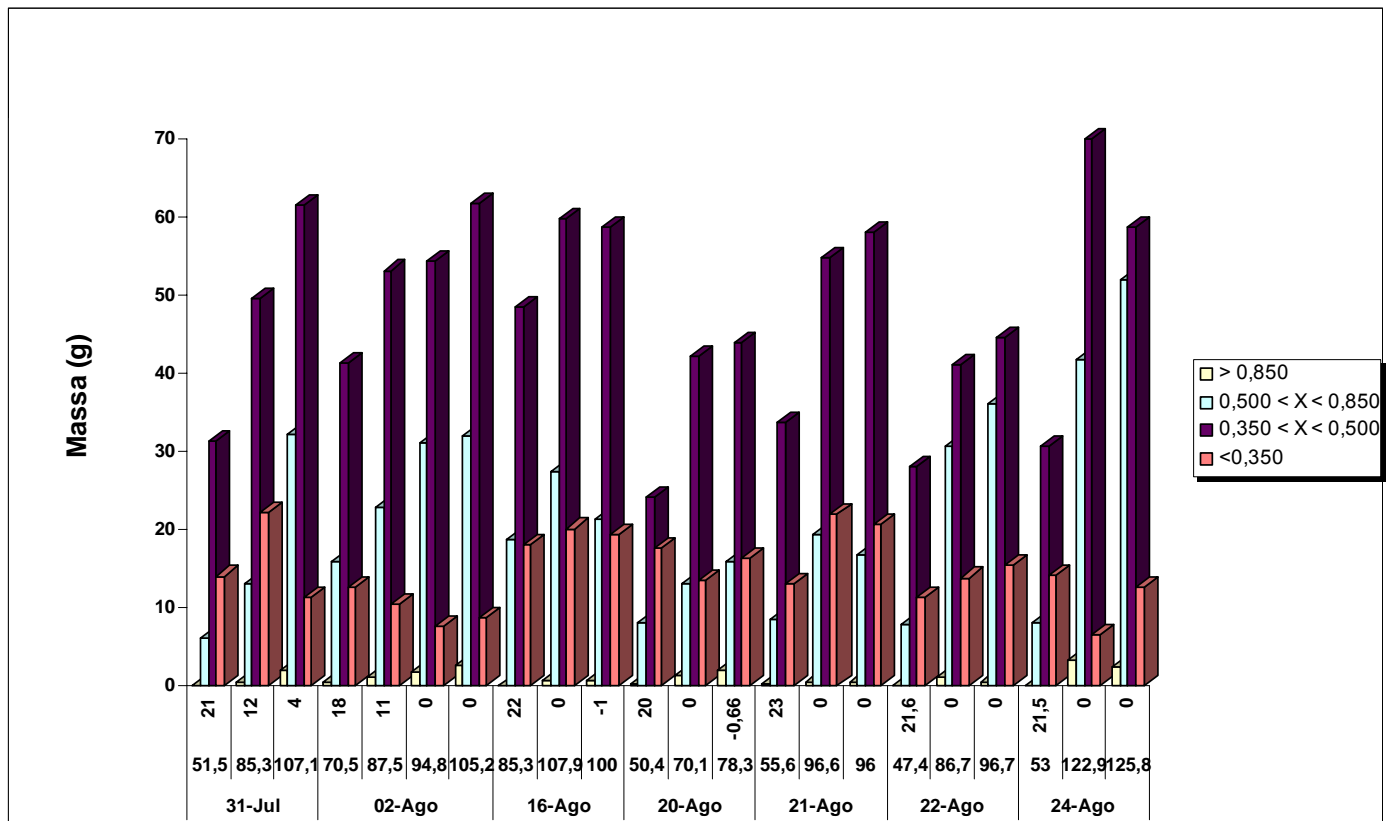


Gráfico 21 – Granulometrias obtidas no C902/3 a 97,5 rpm

Pela análise do gráfico acima verifica-se que a massa obtida não é sempre a mesma, bem como as granulometrias obtidas são variáveis de ensaio para ensaio, facto que seria de esperar, uma vez que a rampa de arrefecimento influencia a granulometria final.

Seria de esperar que os ensaios do dia 22 e 24 de Agosto produzissem menor quantidade de finos e maior quantidade de cristais superiores a 0,850 mm. Relativamente aos cristais superiores a 0,850 mm eles não aparecem e em relação aos finos não são os ensaios onde se obtêm menos quantidades.

Os ensaios do dia 16 e 21 de Agosto seriam os ensaios onde se obteriam uma grande quantidade de finos, visto termos um arrefecimento muito rápido e eles não terem tempo de crescer.

Comparando os ensaios de rampas de arrefecimento intermédias, dias 31 de Julho, 2 e 20 de Agosto, o ensaio do dia 2 de Agosto produz uma menor quantidade de finos, relativamente aos outros dois.

Verifica-se ainda que o tempo de espera de 15 min nem sempre tem o mesmo efeito, verificando-se em alguns casos mesmo uma diminuição da granulometria

Observa-se ainda que praticamente não existem cristais com tamanho superior a 0,850 mm, facto que não seria de esperar, tendo em conta a proposta da Swenson que nos indicava a existência de 50% de cristais superiores a 0,840 mm. Verifica-se assim algum mecanismo de inibição de crescimento.

Esta inibição de crescimento pode ser devido ao crómio existente no sistema que cristaliza em simultâneo com o clorato de sódio e que se coloca à sua superfície impedindo assim o crescimento dos cristais.

De seguida foi-se verificar a massa produzida em cada ensaio. Na tabela abaixo indica-se a massa produzida por cada grau.

Tabela 7 – Massa produzida em cada ensaio

Ensaio	Massa _{início} (g)	Massa _{fim} (g)	Δm (g)	T _{início} (°C)	T _{fim} (°C)	Produção (g/°C)
31-Jul	51,5	107,1	55,6	21	4	3,27
2-Ago	70,5	105,2	34,7	18	0	1,93
16-Ago	85,3	100	14,7	22	0	0,67
20-Ago	50,4	78,3	27,9	20	-0,66	1,35
21-Ago	55,6	96	40,4	23	0	1,77
22-Ago	47,4	96,7	49,3	21,6	0	2,28
24-Ago	53	125,8	72,8	21,5	0	3,37

Verifica-se que a massa produzida não é sempre a mesma, verifica-se ainda que não aparecem cristais maiores que 0,850 mm. Para se verificar se a não existência do cristais maiores que 0,850 mm com C902/3 se deve á má

agitação e eles ficam no fundo, foi-se recolher amostras no C003 para verificar se existem ou não.

Antes da análise da granulometria ao C003, foi-se determinar a velocidade de crescimento dos cristais, G , a densidade populacional de núcleos, n^0 , e a velocidade de nucleação, B^0 . Os cálculos foram efectuados tendo em conta a granulometria final de cada ensaio.

Tabela 8 – Características dos cristais dos ensaios

Ensaio	31-Jul	02-Ago	16-Ago	20-Ago	21-Ago	22-Ago	24-Ago
G (m/s)	1,62E-05	1,75E-05	2,45E-05	1,75E-05	3,07E-05	1,12E-05	9,58E-06
n^0 (num parti/mm m³)	16,44	16,44	31,19	29,37	47,46	6,3	5,47
B^0 (num part/s m³)	2,66E-04	2,88E-04	7,64E-04	5,14E-04	1,46E-03	7,06E-05	5,24E-05

Verifica-se assim que a velocidade de crescimento dos cristais é diferente de ensaio para ensaio, no entanto o ensaio que tem menor G é o que apresenta um tempo de residência maior. Os ensaios com tempo de residência idêntico (31 de Julho, 2 de Agosto e 20 de Agosto) têm G idênticos. Os ensaios com menor tempo de residência são os que apresentam maior G .

Os efeitos verificados para a velocidade de crescimento de cristais também se verificam para a densidade populacional dos núcleos e para a velocidade de nucleação.

Assim, conclui-se que quanto maior for o tempo de residência, menor a velocidade de crescimento de cristais, bem como a velocidade de nucleação, facto que está de acordo com o esperado. No entanto com o aumento do tempo de residência deveria-se verificar um aumento da granulometria final, facto que não se verifica, comprova-se assim a inibição de crescimento dos cristais.

Após a determinação da granulometria a 97,5 rpm foi-se comparar com a obtida a 69 rpm. Os resultados obtidos são os seguintes:

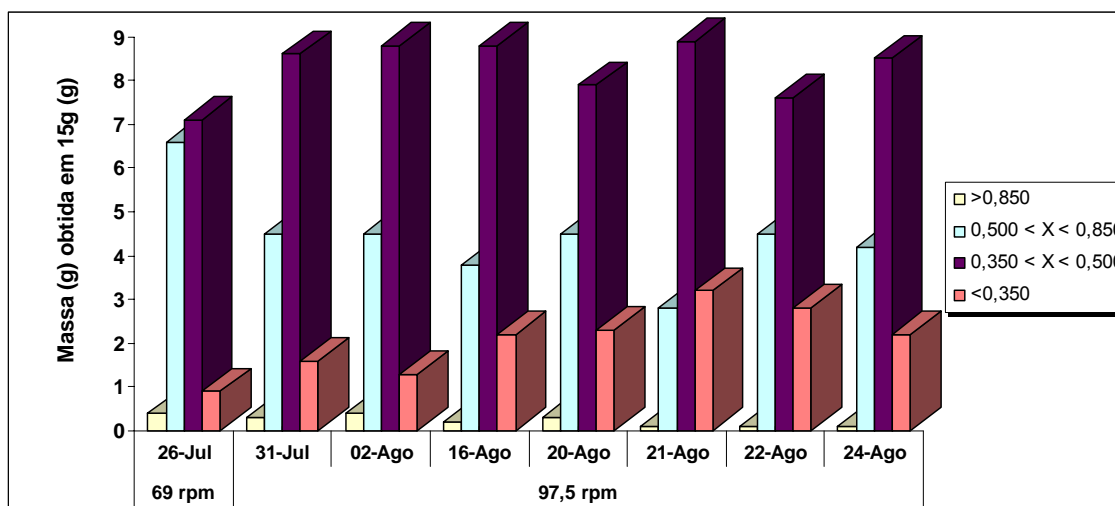


Gráfico 22 – Comparação da granulometria a 69 rpm e 97,5 rpm

Pela análise do gráfico acima, verifica-se que com o aumento da velocidade de agitação houve uma diminuição dos cristais com tamanho entre 0,500 mm e 0,850 mm e um aumento dos cristais com tamanho entre 0,350 mm e 0,500 mm. Assim se conclui que o aumento da velocidade de agitação foi prejudicial ao aumento do tamanho do grão, apesar do sistema ser mais homogêneo.

Após a determinação de algumas características dos cristais, foram-se recolher as amostras no C003 para verificar as granulometrias. No anexo 5 encontra-se a tabela referente às granulometrias obtidas no C003.

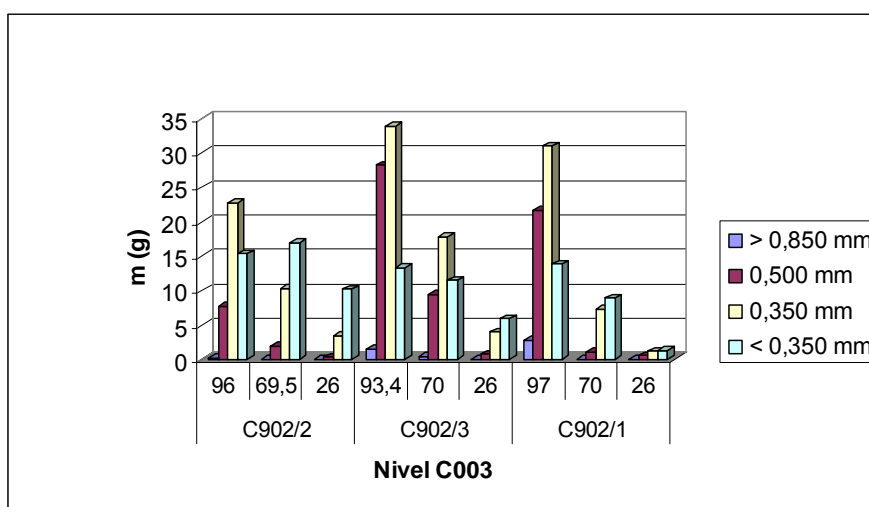


Gráfico 23 - Evolução da granulometria no C003 ao longo de um ciclo

Pela análise do gráfico acima verifica-se que praticamente não existe cristais com uma dimensão acima de 0,850 mm, facto comprovado com os resultados obtidos no C902/3, verifica-se ainda que os cristais maiores aparecem após o vazamento do C902/3 e do C902/1. Como o C902/1 e o C902/2 são iguais deveriam produzir cristais de igual tamanho, logo foi-se verificar a granulometria obtida no C902/1 para verificar se estes cristais maiores vêm dele, ou foram cristais que ficaram no C003 da cristalização anterior.

Nos ensaios ao C902/1 além de verificar a granulometria, verificou-se também a homogeneidade, os resultados apresentam-se na tabela seguinte.

Tabela 9 - Massas obtidas no C902/1

Data	04-Set				05-Set			
Hora Enchimento	14.43				10.14			
Hora Recolha	14.53		17.08		10.20		12.00	
T recolha °C	20		5		20		2	
Profundidade (m)	2,5	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5	2,5	0,5
Massa de sólidos	79,3	4,2	135	0,3	68,7	5	182,8	0,3
Massa de salmoura	286	319,1	243,1	309,2	291,3	312,1	213,1	324

Verifica-se assim que o C902/1 é muito heterogéneo, tendo uma razão média entre a massa a 2,50 m e 0,50 m no início de 529.5 e no fim de 16,5.

Por observação do cristalizador após o vazamento e durante o enchimento para se tentar perceber a que se deve esta má homogeneidade, observa-se que quando o cristalizador vaza, ele fica com grandes quantidade de clorato de sódio no fundo e agarrado às paredes do cristalizador. Quando começa a encher verifica-se que até cerca de meio da caixa ele é perfeitamente agitado e após esta altura começa a deixar de se notar qualquer tipo de agitação. Este facto pode ser por dois motivos, são eles, a presença da caixa ou então o tipo de pás. Visto que com uma agitação de 71 rpm seria de esperar uma maior homogeneidade, de acordo com o observado no C902/3.

Conclui-se assim que se deve averiguar qual o facto responsável pela não homogeneidade do cristalizador, visto serem os dois factos diferentes do C902/3.

Após a determinação da homogeneidade foi-se verificar a granulometria. Os ensaios realizados no C902/1 vão ser comparados com o do dia 31 de Julho visto este ensaio estar dentro da gama de temperaturas obtidas no C902/1. indica-se de seguida o gráfico da granulometria comparada com a obtida no C902/3.

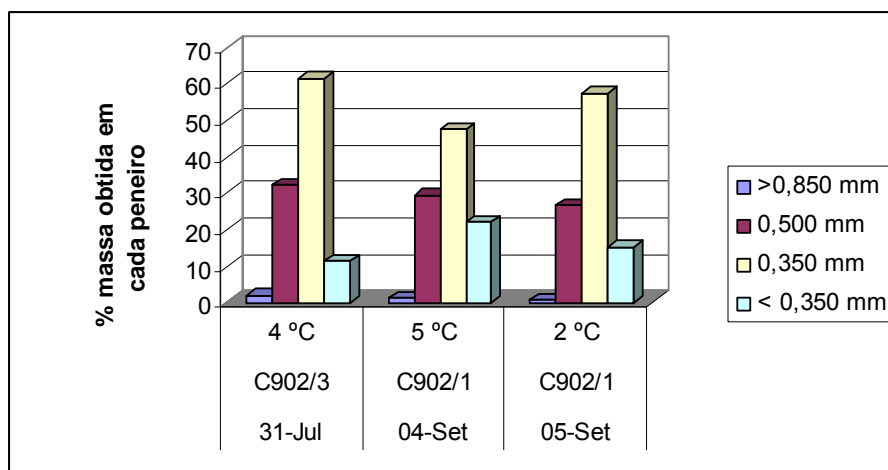


Gráfico 24 – Comparação da granulometria obtida no C902/1 com a do C902/3

Verifica-se assim um aumento dos finos no C902/1 relativamente ao C902/3 e uma diminuição dos cristais com 0,500 mm.

Concluimos assim uma menor granulometria do C902/1 e do C902/2 relativamente ao C902/3

2.3.4 - Transferência de calor

Após a realização de cada ensaio foi-se verificar a transferência de calor imposta pelo sistema, os gráficos relativos a cada ensaio encontram-se no anexo 6.

Para os ensaios realizados nos dias 31 de Julho, 2 de Agosto e 20 de Agosto obtivemos um UA médio de 10000 Kcal/°C h, para um arrefecimento de cerca de 85 minutos.

Após a verificação da transferência de calor imposta para o sistema para 85 minutos, fomos ver a transferência de calor para um arrefecimento de cerca de 40 minutos e para um arrefecimento para mais de 120 minutos.

Para um arrefecimento rápido, 40 minutos, temos um UA de cerca de 15000 Kcal/°C h e no caso de um arrefecimento lento temos um UA entre 1000 Kcal/°C h e 15000 Kcal/°C h á medida que se vai abrindo a válvula, inicialmente a quantidade de calor transferida é mínima e vai aumentando á medida que se vai abrindo a válvula.

Após a verificação do UA para o sistema a 97,5 rpm fomos compará-lo com o UA do sistema a 69 rpm. Para um tempo de arrefecimento de 120 min a 69 rpm temos um UA de 10000 Kcal/°C h, para o sistema a 97,5 rpm o UA é variável

indo desde 10000 Kcal/°C h para um arrefecimento de 85 min até cerca de 15000 Kcal/°C h para um arrefecimento de 40 min. Para um arrefecimento de 120 min temos um UA de cerca de 1000 Kcal/°C h no início quando temos um arrefecimento lento até cerca de 15000 Kcal/°C h no fim quando temos um arrefecimento mais rápido.

Assim se conclui que o aumento da agitação provoca o aumento do UA, logo para os mesmos tempos de cristalização temos um arrefecimento mais rápido.

O aumento da velocidade de agitação apesar de aumentar a taxa de arrefecimento diminui o tamanho do grão.

2.4 - Determinação da zona óptima de funcionamento

Para se determinar a zona óptima de funcionamento foi-se verificar, de acordo com o diagrama de solubilidade do sistema NaCl-NaClO₃-H₂O quais as zonas de maior produção.

Para os cálculos considerou-se a válvula toda aberta (UA=15000 Kcal/°C h) e um título de 410 g/kg de NaClO₃ e 90 g/kg de NaCl. Considerou-se ainda tendo em conta a capacidade actual a instalação frigorífica que a temperatura de entrada da salmoura frigorífica é de -12 °C.

Para cada temperatura dentro do cristalizador e sabendo a temperatura de entrada da salmoura frigorífica foi-se determinar a temperatura de saída da salmoura frigorífica e que variação é que esta temperatura introduzia no sistema. Os resultados encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 10 – Tempo que demoram a atingir as temperaturas produzidas pelo sistema

TC (°C)	TE (°C)	TS (°C)	t (min)	t_total (min)
20	-12	2,7		
15	-12	0,38	6,72	6,72
10	-12	-1,9	8,09	14,82
5	-12	-4,2	10,17	24,99
0	-12	-6,5	13,68	38,67
-5	-12	-8,8	20,86	59,53
-10	-12	-11,1	43,95	103,48

Para se determinar produção total obtida, considerou-se apenas a produção por cristalizador, sabendo que cada cristalizador leva 11,4 toneladas de salmoura clorada cloratada (SCC).

Tabela 11 – Produção óptima do sistema

TC (°C)	M (g/kg)	ΔM	t (min)	g/°C	g/kg min	kg/tons h	tons/h
20	75,00						
15	90,50	15,50	6,72	3,10	13,47	808,04	9,21
10	106,00	15,50	14,82	3,10	7,15	429,20	4,89
5	126,00	20,00	24,99	4,00	5,04	302,52	3,45
0	141,00	15,00	38,67	3,00	3,65	218,80	2,49
-5	163,00	22,00	59,53	4,40	2,74	164,30	1,87
-10	184,00	21,00	103,5	4,20	1,78	106,69	1,22
-15	198,00	14,00		2,80			

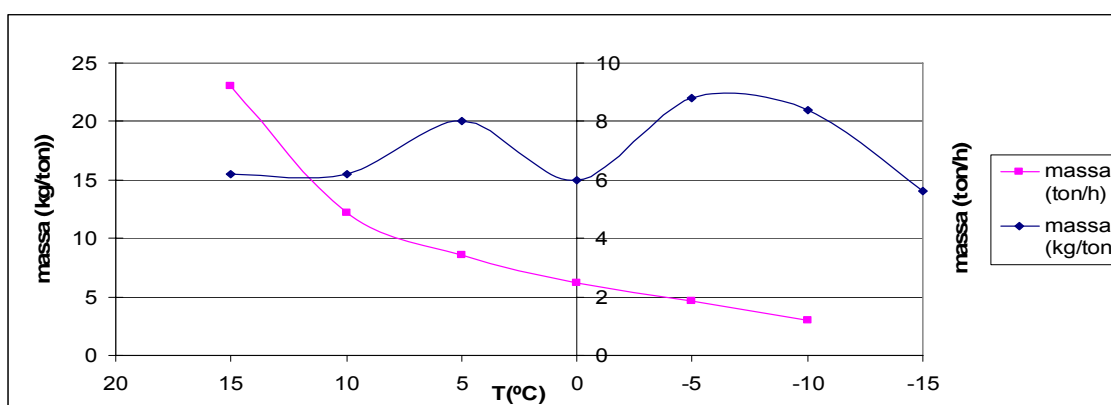


Gráfico 25 – Variação da massa produzida com a temperatura

Pela análise do gráfico e das tabelas acima verifica-se que a zona de maior produção é entre os $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto a partir dos $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a produção por hora desce muito, ou seja passamos de um produção de 1,87 tons/h para 1,22 tons /h, ou seja, para se ir de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ necessita-se de 20min para produzir 22 g/kg e para ir de -5°C - $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ necessita-se de 44 min, para produzir a mesma 21 g/kg.

Considerando agora os três cristalizadores e que todos têm capacidade para receber as 11,4 tons de SCC temos assim 34,2 tons de SCC.

Tabela 12 – Produção total das três linhas

TC ($^{\circ}\text{C}$)	tons/h (1 cristalizador)	tons/h (3 cristalizadores)
20		
15	9,21	27,63
10	4,89	14,68
5	3,45	10,35
0	2,49	7,48
-5	1,87	5,62
-10	1,22	3,65

Verifica-se assim uma quebra na produção ao longo do tempo, se vazarmos o cristalizador a 0°C em vez de 5°C , temos uma quebra de 0,96 tons/h devido não só ao tempo de cristalização ser maior mas também a uma zona de menor produção. Quando passamos a uma zona de maior produção, zona entre -5°C e $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ para produzirmos a mesma quantidade demoramos o dobro do tempo, logo existe uma quebra na produção.

Assim se possível a temperatura final de cristalização deve ser a 5°C ou a -5°C , zonas onde a perda de produção é menor.

No entanto, para se vazar os cristalizadores a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao fim de 60 minutos é necessário testar a eficiência do EP para um débito de $24\text{ m}^3/\text{h}$ (ou seja, vazar cada cristalizador de 20 em 20 minutos).

3 – Efeito dos sulfatos na concentração de crómio no produto final

De acordo com dados recolhidos na fabricação, verifiquei que o aumento do teor em crómio no produto final resulta do aumento dos sulfatos no início da cristalização. Para comprovar esta ideia, fomos realizar ensaios em laboratório.

Para a realização destes ensaios utilizou-se material de vidro de uso corrente em laboratório, um agitador magnético, uma placa de aquecimento modelo IKAMAG PET, um banho termoestabilizado Modelo HAAKE V com um controlador HAAKE DL, como liquido de refrigeração utilizou-se etilenoglicol que suporta temperaturas até -18°C , um termómetro modelo TERIMBER e filtros de papel MN 640m com uma capacidade de retenção superior a $5\ \mu\text{m}$.

3.1 - Descrição dos ensaios

3.1.1 - Variação do teor em crómio do produto final com a variação do teor em sulfatos

Para se verificar o efeito dos sulfatos no crómio fizemos várias soluções variando o teor em cloreto de sódio, dicromato de sódio e sulfato de sódio. Os ensaios foram realizados com o pH entre 10 e 11, para aproximar as condições no laboratório às da fabricação.

A solução inicialmente é colocada no banho que se encontra a -5°C e assim que atinge esta temperatura, deixa-se estar durante 30 min para que esta atinja o equilíbrio.

Após os 30 minutos filtrou-se a solução e mandou-se analisar o teor em crómio total, crómio (VI) e sulfatos. Nos ensaios 1, 2 e 3 apenas se filtrou a solução e no ensaio 4 e 5 lavaram-se os cristais com uma solução saturada em clorato de

sódio para evitar a dissolução dos cristais durante a lavagem para retirar o crómio existente á superfície dos cristais.

Tabela 13 – Resumo dos resultados dos ensaios da verificação do efeito dos sulfatos na quantidade de crómio no produto final

Ensaio	Quantidades colocadas em cada ensaio				Quantidades obtidas em cada ensaio			
	CLS (g/kg)	NaCl (g/kg)	Dicromato de sódio (g/kg)	Sulfato de sódio (g/kg)	Cr (g/kg)	Cr6+ (g/kg)	SO4 (g/kg)	R=n(SO4)/n(Cr6+)
1	380	50	3	5	0,55	0,32		
	380	50	3	0	0,49	0,3		
2	380	65	3	5	1,08	0,44	2,08	2,56
	380	65	3	0	1,12	0,59	0,024	0,02
3	380	65	2	0	0,47	0,33	0,025	0,04
4	380	65	3	5	0,004	ND	0,87	47
5	380	65	3	0	0,01	0,009	0,003	0,18
	380	65	3	5	0,007	0,001	0,42	227

No primeiro ensaio, verificou-se que a adição de sulfatos no início da cristalização nada influência a quantidade de crómio no produto final.

No segundo ensaio aumentamos a concentração de cloreto de sódio na solução, mantendo constante todas as outras concentrações, verificamos assim um aumento do teor em crómio no produto final.

No terceiro ensaio mantivemos as concentrações de clorato de sódio, cloreto de sódio e sulfato de sódio, mas diminuimos a concentração em dicromato de sódio. Verificamos assim uma quebra na concentração de crómio no produto final.

No quarto e quinto ensaio procedeu-se á lavagem dos cristais com uma solução saturada em clorato de sódio, verificando-se assim um diminuição na quantidade total de crómio no produto final e uma diminuição da quantidade de sulfatos, quantidades estas eliminada com a lavagem, quando comparada com

o primeiro ensaio em que a quantidade de cloreto de sódio em solução é menor, e a concentração de clorato de sódio, dicromato de sódio e sulfato de sódio é a mesma.

Comparando os ensaios 1 e 2 concluímos que os sulfatos do cloreto de sódio aumentam a quantidade de crómio no produto final, uma vez que com a diminuição do teor em crómio no início diminuámos a quantidade de crómio no fim do processo, mantendo constante a quantidade de sulfatos no início.

Pela análise da razão entre a quantidade de sulfatos e a quantidade de crómio (VI), verifica-se que a razão é maior após a lavagem, pois com a lavagem elimina-se uma maior quantidade de crómio (VI) do que sulfatos, logo para se diminuir a quantidade de sulfatos no produto final, deve-se remover a maior quantidade de sulfatos possível antes de cristalização.

No fim da análise da razão sulfatos/crómio para os ensaios realizados foi-se comparar com os valores obtidos no produto final, onde a quantidade de crómio em solução é menor.

Tabela 14 – Comparação da razão sulfatos/crómio

		$R=n(\text{SO}_4)/n(\text{Cr}6+)$
Ensaio	2	2,56
		0,02
	3	0,04
	4	47
	5	0,18
227		
PF	06-05-2007	2,7
	01-04-2007	5,41
	04-03-2007	1,8

Pela análise da tabela acima, verifica-se que a razão de sulfatos/crómio não é sempre a mesma, verifica-se assim que a quantidade de sulfato e de crómio não é sempre a mesma, mesmo no produto final em que as quantidades não são muito variáveis temos razões diferentes.

Verifica-se ainda que a quantidade de crómio no produto final praticamente não varia, assim estas diferenças vem da quantidade de sulfatos que é muito variável, logo quanto maior a quantidade de sulfatos maior vais ser a nossa razão.

4 – Remoção de sulfatos

Como se verificou, pelos ensaios anteriores, que a quantidade de sulfatos no início da cristalização influencia a quantidade de crómio no produto final, foram-se investigar métodos de remoção de sulfatos. Encontramos assim três métodos diferentes e com aplicação em diferentes zonas do processo.

Apesar de existirem três métodos para remover sulfatos fomos apenas testar dois deles. O primeiro método é a utilização de uma resina de permuta iónica, com afinidade para sulfatos, com aplicação na zona de depuração e purificação da salmoura, a resina usada é a A400.

A resina A 400 é uma resina de base forte que opera na forma de ião cloreto para remoção de iões sulfato. Estas resinas podem ser regeneradas com soluções de NaCl. Durante o funcionamento os iões sulfato trocam com os iões cloreto devido à alta selectividade das resinas de base forte para iões sulfato.

O segundo método é um método de cristalização por frio e aplicado às águas mães após a decantação.

A remoção de sulfatos por cristalização a frio pode ser feita de três modos diferentes. Por Cristalização de águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio, por cristalização de águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio e clorato de sódio e por precipitação química.

No anexo 7 encontra-se uma descrição pormenorizada destes três métodos.

4.1 - Descrição dos ensaios

4.1.1 - Remoção de sulfatos por permuta iónica

De acordo com a Purolite a resina A 400 é a que tem maior selectividade a iões sulfato, logo por indicação deles foi-se testar quanto á remoção de sulfatos.

Realizaram-se vários ensaios para testar a resina A 400 quanto á remoção de sulfatos, sendo que em cada ensaio se ia variando o volume de leite. Para tal utilizou-se uma bureta em que se colocava no fundo uma determinada quantidade de algodão para que a resina em contacto com a salmoura não saísse pela torneira, de seguida colocava-se a resina e por fim colocava-se de novo algodão para que a resina não flutuasse.

Em cada ensaio tentou-se que o caudal que passasse pela resina fosse sempre o mesmo. Em cada ensaio fez-se passar salmoura pela resina mais do que uma vez para se ver a evolução na retenção dos sulfatos. Os ensaios 1, 2 e 3 foram realizados á temperatura ambiente e a pH 10,4, o quarto ensaio foi realizado á temperatura ambiente e a pH 5,7 e o quinto ensaio foi realizado a 50°C e a pH 5. Neste ensaio a temperatura á saída de coluna foi de 35°C.

No primeiro ensaio temos um volume de leite de 8 Bv/h e um caudal de salmoura de 60 ml/h, o que foi conseguido nas duas vezes que se passou a salmoura apenas regulando a torneira da bureta, ou seja, no inicio temos a torneira quase fechada e no fim está toda aberta.

No segundo ensaio temos um volume de leite de 1,6 Bv/h e um caudal de 60 ml/h de salmoura, repetindo-se o processo descrito anteriormente.

No terceiro ensaio temos um volume de leito de 1 Bv/h, neste caso em vez de se fazer passar duas soluções pela resina fez-se passar três, verificando-se que nas duas primeiras soluções conseguiu-se passar 60 ml/h de salmoura bastando regular a abertura da torneira e na última solução apenas se conseguiu passar 22 ml/h com a torneira toda aberta.

No quarto e no quinto ensaio temos um volume de leito de 7,5 Bv/h e fizeram-se passar duas soluções de 60 ml/h.

Na tabela abaixo encontra-se um resumo dos ensaios realizados assim como os respectivos resultados.

Tabela 15 – Resumo dos ensaios de permuta iónica para remoção de sulfatos

Ensaio	Amostra	Quantidade de sulfatos obtida	Volume de leito (Bv/h)	Q (ml/h)	L/D	% SO ₄ removida
Branco	1	1,61				
1	2	1,67	8	60	7,5/1	-3,73
	3	1,56	8	60	7,5/1	3,11
2	4	1,98	1,6	60	37,5/1	-22,98
	5	1,64	1,6	60	37,5/1	-1,86
3	6	1,85	1	60	58/1	-14,91
	7	1,71	1	60	58/1	-6,21
	8	1,68	1	22	58/1	-4,35
4	9	1,60	8	60	7,5/1	0,62
	10	1,58	8	60	7,5/1	1,86
5	11	1,64	8	60,00	7,5/1	-1,86
	12	1,70	8	60,00	7,5/1	-5,59

Para se poder analisar os resultados obtidos mandou-se analisar a solução antes de realizar qualquer ensaio. Após cada solução passar pela resina mandou-se analisar a quantidade de sulfatos existente, para assim se poder determinar a quantidade removida.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que a resina A 400 não remove sulfatos, tendo-se até em alguns ensaios obtidas quantidades mais elevadas de sulfatos, verifica-se ainda que nos ensaios a pH 10.4 á medida que se vai passando salmoura pela resina, ela demora cada vez mais a passar, ou seja, ao longo do tempo não se consegue obter um caudal constante, contrariamente no ensaio a pH 5,7 e a pH 5 consegue-se obter um caudal constante. Observa-se ainda que nos ensaios a pH 10,4 á medida que a salmoura passa pela resina, ela vai criando “buracos” no seu interior, o mesmo não se verifica nos ensaios a pH ácido.

Como se verificou que esta resina não tem qualquer afinidade para a remoção de sulfatos e após comunicação dos resultados á Purolite, por indicação deles procedeu-se á repetição dos ensaios onde se aumentou a selectividade da resina. Os ensaios foram realizados á temperatura ambiente e a pH 10

Tabela 16 – Resumo dos ensaios de permuta iónica para remoção de sulfatos com aumento da selectividade

Ensaio	Amostra	Quantidade de sulfatos obtida	Volume de leite (Bv/h)	Q (ml/h)	L/D	% SO4 removida
Branco	0	1,23				
1	1	1,27	40	60	1,5/1	-3,25
	2	1,18	40	60	1,5/1	4,06
2	3	1,46	20	60	3/1	-18,70
	4	1,47	20	60	3/1	-19.50

Verifica-se assim que também nestes ensaios a resina não tem qualquer afinidade para a remoção de sulfatos.

4.1.2 - Remoção de sulfatos por cristalização a frio

Neste caso foi-se testar o método em que se obtém apenas cristais de sulfato de sódio.

Para remover o ião sulfato de um licor aquoso de clorato de sódio, dilui-se o licor com água antes de se refrigerar a uma temperatura em que o sulfato de sódio decahidratado cristalize e o clorato de sódio não. ^[15]

Neste ensaio a 100 ml de águas mães da saída do EP, adicionou-se 100 ml de água e cristalizou-se a frio a -10°C durante 30 min. No fim obtivemos 1,25g de cristais.

Verificou-se a remoção de 77% de sulfatos e 42.6% de clorato, como não pretendemos cristalizar clorato, temos de adicionar maior quantidade de água para diminui ainda mais a solubilidade do clorato.

Tendo em conta as constantes de solubilidade, determinou-se que para cristalizar apenas sulfatos a -10°C devemos adicionar 165 ml de água. Ao se adicionar esta quantidade de água verifica-se que a solução congela. Assim foi-se experimentar fazer pequenas adições de água para verificar qual a quantidade máxima que posso adicionar sem que a solução congele.

Adicionou-se 110 ml de água aos 100 ml de águas mães e verificou-se que a solução não cristaliza nem congela, ou seja, nada acontece.

Deveria-se então repetir os ensaios com iguais quantidades de água e águas mães com uma temperatura superior a -10°C e durante menos tempo de cristalização, visto que os primeiros cristais a se formarem serem os de Na_2SO_4 , logo devia-se determinar o tempo de cristalização em que ainda não há cristais de NaClO_3 formados.

5 - Conclusões

5.1 - Cristalização do clorato de sódio

Pela análise dos resultados obtidos, verifica-se que mesmo com o aumento da agitação não se verifica um aumento do tamanho do cristal, verificando-se ainda um aumento dos finos. Verifica-se sim uma inibição no crescimento dos cristais. Verifica-se ainda que o aumento da agitação não foi suficiente para se obter um sistema homogéneo.

Conclui-se assim que para obtermos um sistema totalmente homogéneo deveríamos ter uma velocidade de agitação de pelo menos 103 rpm, no entanto como este aumento da agitação não beneficia o sistema, assim se conclui que a agitação deve-se manter no 69 rpm.

Relativamente à grande DTC, ela resulta da má agitação do C902/1 e do C902/2 que praticamente não se nota a agitação sendo realmente muito heterogéneos, ficando grandes quantidades de clorato dentro do cristizador quando ele vaza.

Assim se conclui que a segunda etapa de cristalização deveria ser uniformizada, ou seja, colocar os cristalizadores C902/1 e C902/2 iguais ao C902/3, para assim diminuirmos a grande DTC existente. Deveria-se ainda verificar se o não crescimento dos cristais acima de 0,500 mm se deve ao crómio que se deposita na parede dos cristais, actuando como uma impureza e inibindo o seu crescimento.

A zona óptima de funcionamento situa-se entre os -5°C e os -10°C , mas devido á limitação da capacidade da instalação frigorífica os cristalizadores deveriam operar a 5°C .

Relativamente á primeira etapa de cristalização a velocidade de agitação deveria passar para 69 rpm, que é a velocidade em que o cristalizador é homogéneo, velocidade igual á do cristalizador de segunda etapa.

5.2 - Efeito dos sulfatos na concentração de crómio no produto final

Após a análise dos resultados verifica-se que o aumento da concentração de crómio no produto formado está relacionado com o aumento da concentração de sal. O aumento da concentração de sal faz aumentar a concentração de sulfatos.

5.3 – Remoção de sulfatos

Dos dois métodos testados para remoção de sulfatos verifica-se que a resina A400 não tem qualquer afinidade á remoção de sulfatos, no método por cristalização a frio verifica-se a remoção de 70% dos sulfatos. Verificando-se que este método é o melhor.

No entanto, como os ensaios foram feitos a -10 °C e a instalação frigorífica não tem capacidade para operar nesta gama de temperatura, logo este tipo de cristalização mostra-se inviável.

Verifica-se ainda que com um tempo de reacção de 30 minutos a quantidade removida de sulfatos foi de 70%, mas ainda se removeu cerca de 40% de clorato de sódio. Como os primeiros cristais a formarem-se são os de sulfato de sódio, seria possível com um tempo de reacção menor remover a mesma quantidade de sulfatos mas menor quantidade de clorato de sódio.

6 - Proposta para trabalhos futuros

6.1 - Remoção de sulfatos

Como se sabe que é importante eliminar os sulfatos do processo, proponho mais testes aos métodos descritos anteriormente.

No caso da resina de permuta iónica, utilizar outra que tenha afinidade para iões negativos, nomeadamente iões sulfato.

No que diz respeito á cristalização de sulfatos, proponho que sejam efectuados mais testes a temperaturas superiores, visto a instalação frigorífica não ter capacidade para trabalhar nesta gama de temperaturas e durante menos tempo, visto os cristais de sulfato de sódio serem os primeiros a formar-se.

6.2 - Remoção do crómio do processo

Como o crómio se deposita sobre a superfície dos cristais e tem-se de proceder á lavagem dos mesmos para o retirar e nesta lavagem existem perdas de clorato, era importante eliminar o crómio do processo antes da cristalização ou substituí-lo por outro composto que faça o mesmo efeito e que não entre na estrutura do clorato, uma vez que ele pode ser o responsável pelo não crescimento dos cristais de clorato de sódio.

Como o crómio é necessário durante a electrolise, e se ele não interferir na formação dos cristais do clorato de sódio, podería-se se possível eliminá-lo antes da pré-cristalização e adicioná-lo de novo ao processo antes de electrolise.

7 - Bibliografia

- [1] “Cristallisation-Aspects théoriques”; Techniques de l’ingénieur;
- [2] “Cristallisation-Aspects pratiques”; Techniques de l’ingénieur ;
- [3] “Crystallization”; Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons Vol. 8;
- [4] “Crystallization”; A. A. Chernov; Institute of Crystallography of the USSR Academy of Sciences;
- [5] “Crystallization – Part I. Transport Phenomena of Nucleation and Crystal Growth”; Robert C. Reid, Gregory D. Botsaris, Geoffrey Margolis, Donald J. Kirwan, Edward G. Ersan, Jefferson Tester e Franklin Wong; November 1970;
- [6] “Crystallization and Precipitation”; Ulmanns; John W. Mullin; University College London, Torrington Place, London WC1E7JE, united Kingdom;
- [7] “Crystallization”, Chemical Engineering Reviews;
- [8] “Morfology and Growth Kinetics of Large sodium Chlorate crystals Grown in the Presence and Absence of sodium Dithionate Impurity”; R. Ristic, J. N. Sherwood e K. Wojciechowski; 6 May 1993;
- [9] “Computation of crystal growth arrest by an Adsorption-Inhibition mechanism”; Lucien N. Brush e Edward Le; 17 June 2005;
- [10] “Connection between Growth Rate of Large Rochelle Salt Crystals and Growth Rate Dispersion of their Seeds”; M. M. Mitrovic´; 30 November 1994;
- [11] “Asymmetric Synthesis of Optically Active Sodium Chlorate and Bromate Crystals”, Richard M. Pagni, Robert N. Compton; 23 May 2002;
- [12] “An Online Strategy To Increase the Average Crystal Size during Organic Batch Cooling Crystallization”, F. Lewiner, G. Févotte, J. P. Lein, F. Puel; 02-08-2002;
- [13] “Crystal Growth”; R. A. Laudise, J. R. Carruthers, K. A. Jackson; 1971;
- [14] Patente “US 5148805”;
- [15] Patente “CA 2048565”;
- [16] Patente “US 4702805”;

- [17] “Estudo de cinética de cristalização de mulita”; N. F. Nascimento, N. T. Silva e G. P. Thim; Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Departamento de química; Brasil;
- [18] “Crystallization” J. W. Mullin; University of London; fourth Edition
- [19] www.purolite.com
- [20] “Seleccção de membranas de nanofiltração para remoção de sulfatos”; Soares, M.C.B.V; Bertrand, A.M; Moura, J.A.P. Instituto de energia nuclear e centro de tecnologia mineral – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro;

Anexos

Anexo 1

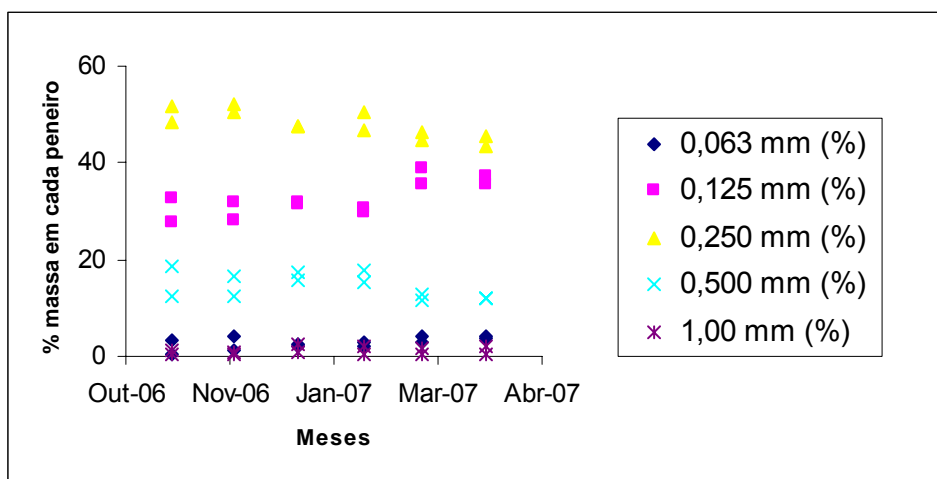


Gráfico 26 – Granulometria do produto final

Anexo 2

Tabela 17 – Distribuição granulométrica a 69 rpm e a 2,50 m de profundidade para uma amostra de 15 g

Data		26-Jul	26-Jul	26-Jul	26-Jul	26-Jul	26-Jul
Hora Enchimento		14.21	14.21	14.21	14.21	14.21	14.21
Hora Recolha		14.22	14.40	14.55	15.10	15.28	15.45
T recolha °C		20	19	16	12	7	5,6
Peneiros (massa obtida em cada peneiro)	> 0,850 mm	0,1	0	0	0,1	0,1	0,7
	0,500 mm	2,7	2,3	2	2,7	4,3	6,6
	0,350 mm	8,6	8,5	10	9,4	8,2	7,1
	<0,350	3,6	4,2	3	2,8	2,4	0,6

Anexo 3

Para se determinar o melhor método para efectuar os cálculos de transferência de calor entre a serpentina e o meio nos cristalizadores, foi-se ver a variação da média do ΔT_{ml} calculado para cada instante e do ΔT_{ml} calculado através da média das temperaturas. De acordo com a tabela abaixo verificou-se que para a nossa gama de temperaturas de operação existia um erro inferior a 3%.

Tabela 18 - Dados comparativos para o cálculo do ΔT_{ml}

	TE	TS	TC	ΔT_{ml}	ΔT_{ml_medio}	Erro
0	-10	30	50	36,41	29,27	3%
15	-15	40	45	22,13		
Média	-12,5	35	47,5	30,28		
0	10	20	30	14,43	11,76	0%
15	20	30	35	9,10		
Média	15	25	32,5	11,80		
0	5	20	30	16,37	14,40	1%
15	10	30	35	12,43		
Média	7,5	25	32,5	14,54		

Após verificarmos que era indiferente usar o ΔT_{ml} médio ou o ΔT_{ml} da média das temperaturas, foi-se determinar se um intervalo de 15 min era suficientemente pequeno para que o erro associado ao cálculo do UA fosse mínimo. Para isso foi-se determinar o valor do UA em intervalos de 15 min e de seguida dividiu-se esse intervalo em intervalos de 3 min e calculou-se o UA nesse intervalo de 3 min.

Tabela 19 – Dados comparativos para o cálculo do UA

t (min)	T (°C)	ΔT ml	ΔT médio (°C)	ΔT ml _médio	Q (Kcal/h)	UA (Kcal/°C/h)	ΔT ml_médio	Q (Kcal /h)	UA (Kcal/°C h)	
0	40	57	58							
3	39	56	56				57	185265	3260	
6	37	55	55				56	185265	3333	
9	36	54	54				54	185265	3410	
12	35	52	52				53	185265	3490	
15	34	51	51	54	185265	3410	52	185265	3574	100%
18	32	50	50				51	185265	3663	
21	31	49	49				49	185265	3755	
24	30	47	47				48	185265	3853	
27	29	46	46				47	185265	3956	
30	27	45	45				46	185265	4065	
33	26	44	44	47	185265	3956	44	185265	4180	100%
36	25	42	42				43	185265	4301	
39	24	41	41				42	185265	4430	
42	22	40	40				41	185265	4566	
45	21	39	39				39	185265	4712	
48	20	37	37				38	185265	4867	
51	19	36	36	39	185265	4712	37	185265	5032	100%
54	17	35	35				36	185265	5209	
57	16	34	34				34	185265	5399	
60	15	32	32				33	185265	5604	
63	14	31	31				32	185265	5825	
66	12	30	30				31	185265	6063	
69	11	29	29	32	185265	5825	29	185265	6323	100%
72	10	27	27				28	185265	6605	
75	9	26	26				27	185265	6914	
78	7	25	25				26	185265	7254	
81	6	24	24				24	185265	7628	
84	5	22	22				23	185265	8044	
87	4	21	21	24	185265	7629	22	185265	8508	101%
90	2	20	20				21	185265	9028	
93	1	19	19				19	185265	9617	
96	0	17	17				18	185265	10289	
99	-1	16	16				17	185265	11062	
102	-3	15	15				15	185265	11962	
105	-4	14	14	17	185265	11065	14	185265	13024	101%
108	-5	12	12				13	185265	14294	
111	-6	11	11				12	185265	15844	
114	-8	10	10				10	185265	17777	
117	-9	9	9				9	185265	20262	
120	-10	7	7	10	185265	17811	8	185265	23583	103%

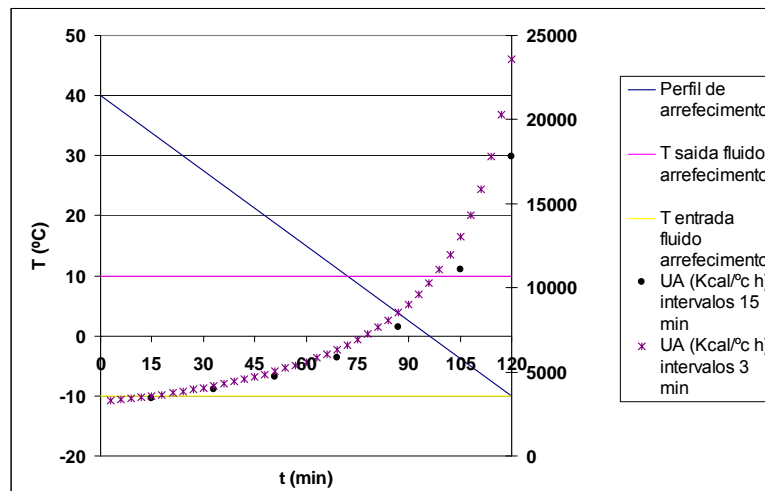


Gráfico 27 – Comparação do UA ao longo do tempo

Pela análise dos resultados obtidos verificamos que utilizar um intervalo de 15 min ou utilizar um intervalo de 3 min é a mesma coisa.

Após a determinação do método usado para efectuar os cálculos do coeficiente global de transferência de calor, foi-se calcular para cada um dos cristalizadores o coeficiente de transferência de calor associado ao processo de arrefecimento da salmoura clorada cloratada.

Anexo 4

Neste anexo encontram-se gráficos exemplificativos da transferência de calor em causa durante o processo de arrefecimento dos cristalizadores.

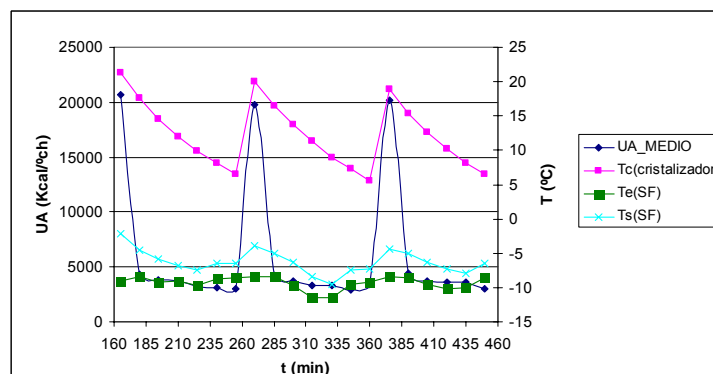


Gráfico 28 – Representação do UA, da Temperatura do cristalizador, da temperatura de entrada e saída da salmoura frigorífica ao longo do tempo para o C902/1.

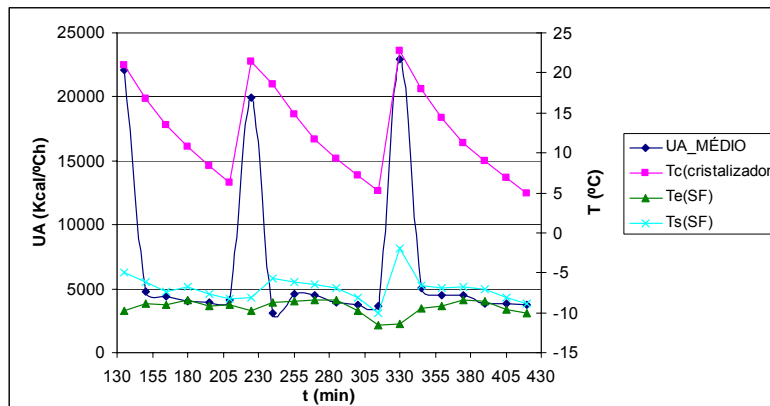


Gráfico 29 – Representação do UA, da Temperatura do cristalizador, da temperatura de entrada e saída da salmoura frigorífica ao longo do tempo para o C902/2.

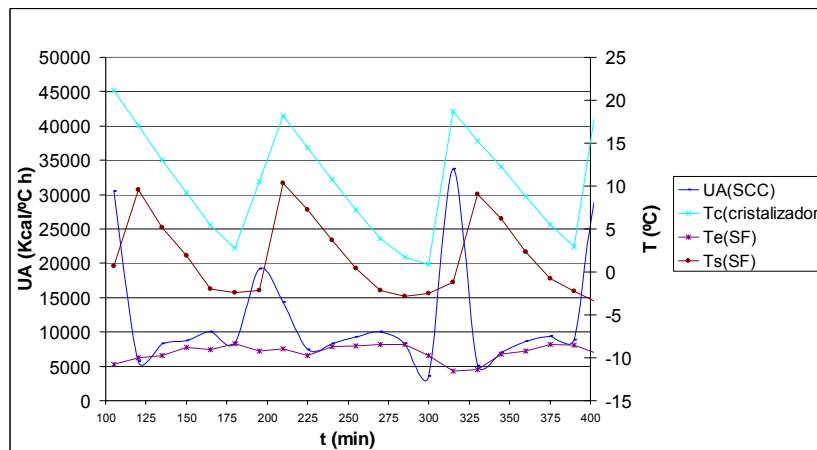


Gráfico 30 – Representação do UA, da Temperatura do cristalizador, da temperatura de entrada e saída da salmoura frigorífica ao longo do tempo para o C902/3.

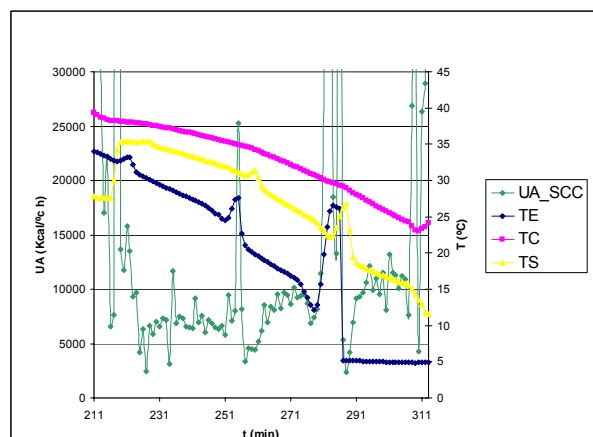


Gráfico 31 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/1 para o 1º intervalo de tempo.

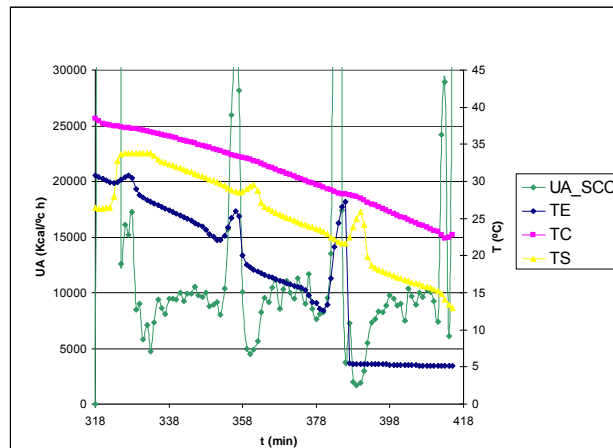


Gráfico 32 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/1 para o 2º intervalo de tempo.

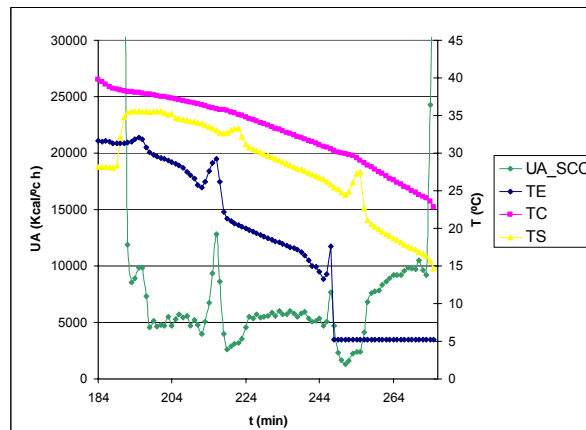


Gráfico 33 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/2 para o 1º intervalo de tempo.

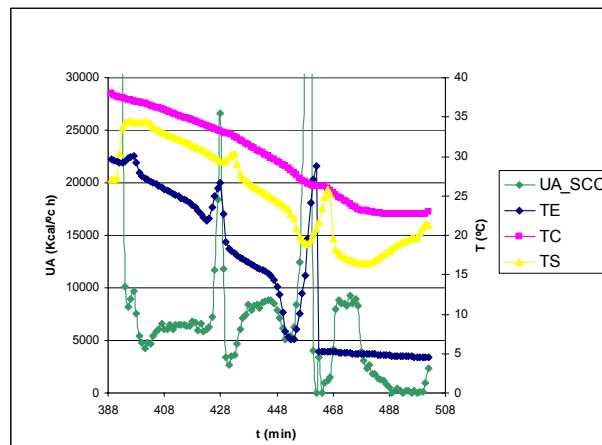


Gráfico 34 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristalizador do C901/2 para o 2º intervalo de tempo.

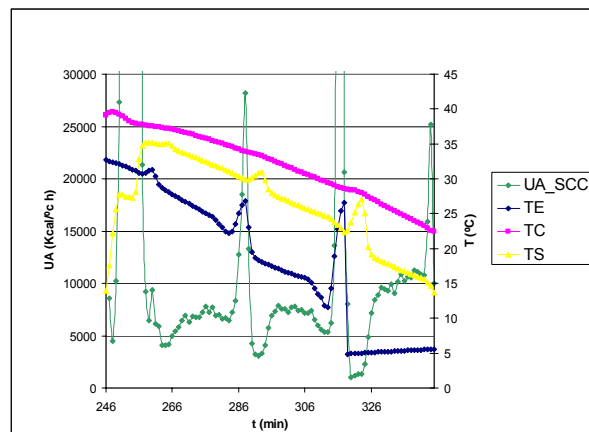


Gráfico 35 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristizador do C901/3 para o 1º intervalo de tempo.

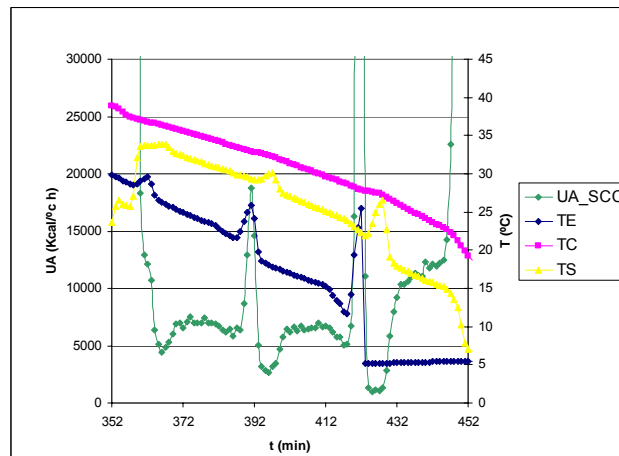


Gráfico 36 – Relação entre o coeficiente de transferência de calor com as temperaturas de entrada e saída das águas mães e com a temperatura dentro do cristizador do C901/3 para o 2º intervalo de tempo.

Anexo 5

Neste anexo encontram-se as tabelas relativas as granulometrias obtidas nos ensaios da optimização do processo de cristalização.

Na tabela abaixo cada cor corresponde a um ensaio diferente.

Tabela 20 - Resultados dos ensaios a 97,5 rpm

Data		31-Jul	31-Jul	31-Jul	02-Ago	02-Ago	02-Ago	02-Ago	16-Ago	16-Ago	16-Ago
Hora Enchimento		15.32	15.32	15.32	15.00	15.00	15.00	15.00	10.29	10.29	10.29
Hora Recolha		15.50	16.20	16.55	15.10	15.42	16.32	16.48	10.30	11.12	11.37
T recolha °C		21	12	4	18	11	0	0	22	0	0
Peneiros (% massa obtida em cada peneiro)	> 0,850 mm	0,0	0,7	2,0	0,7	1,3	2,0	2,7	0,0	0,7	0,7
	0,500 mm	12,0	15,3	30,0	22,7	26,0	32,7	30,0	22,0	25,3	21,3
	0,350 mm	60,7	58,0	57,3	58,7	60,7	57,3	58,7	56,0	55,3	58,7
	< 0,35 mm	27,3	26,0	10,7	18,0	12,0	8,0	8,7	22,0	18,7	19,3
Massa de sólidos		51,5	85,3	107,1	70,5	87,5	94,8	105,2	85,3	107,9	100
Massa de salmoura		304,2	280,4	263,4	285,3	278,1	273,7	263,7	275,4	260,4	268

Data		20-Ago	20-Ago	20-Ago	21-Ago	21-Ago	21-Ago	22-Ago	22-Ago	22-Ago	24-Ago	24-Ago	24-Ago
Hora Enchimento		14.23	14.23	14.23	9.49	9.49	9.49	9.06	9.06	9.06	14.44	14.44	14.44
Hora Recolha		14.33	15.47	16.03	9.50	10.38	10.54	9.13	11.34	11.53	14.48	17.49	18.06
T recolha °C		20	0	-0,66	23	0	0	21,6	0	0	21,5	0	0
Peneiros (% massa obtida em cada peneiro)	> 0,850 mm	0,7	2,0	2,7	0,7	0,7	0,7	0,0	1,3	0,7	0,0	2,7	2,0
	0,500 mm	16,0	18,7	20,0	15,3	20,0	17,3	16,7	35,3	37,3	15,3	34,0	41,3
	0,350 mm	48,0	60,0	56,0	60,7	56,7	60,0	59,3	47,3	46,0	58,0	52,7	46,7
	< 0,35 mm	35,3	19,3	21,3	23,3	22,7	22,0	24,0	16,0	16,0	26,7	10,7	10,0
Massa de sólidos		50,4	70,1	78,3	55,6	96,6	96	47,4	86,7	96,7	53	122,9	125,8
Massa de salmoura		308,7	288,8	290,2	301,5	270,5	271	302,7	274,7	272,4	298,8	239,3	239,6

Tabela 21 - Evolução da granulometria do C003 ao longo de um ciclo

Data		30-Ago								
Hora Recolha		9.44	9.57	10.14	10.20	10.30	10.50	10.55	11.09	11.28
Origem		C902/2			C902/3			C902/1		
Nível C003		96	69,5	26	93,4	70	26	97	70	26
Massa obtida em cada peneiro	> 0,850 mm	0,3	0	0	1,5	0,5	0	2,8	0	0
	0,500 mm	7,7	1,9	0,4	28,2	9,4	0,8	21,7	1,2	0,6
	0,350 mm	22,8	10,3	3,5	33,9	17,8	4	31	7,3	1,2
	< 0,350 mm	15,4	17	10,2	13,3	11,5	5,9	13,9	8,9	1,3
Massa de sólidos húmidos		61,3	38,8	18,6	102,1	52	14,2	92	23,1	4,1
Massa de salmoura		155,6	195,4	213,3	166,3	196,1	210,3	176,0	169,2	227,1
Massa de cada ensaio		46,2	29,2	14,0	76,9	39,2	10,7	69,3	17,4	3,1

Tabela 22 - Granulometrias obtidas no C902/1

Data		04-Set		05-Set	
Hora Enchimento		14.43		10.14	
Hora Recolha		14.53	17.08	10.20	12.00
T recolha °C		20	5	20	2
Peneiros (% massa obtida em cada peneiro)	>0,850 mm	0,67	1,33	0,00	0,67
	0,500 mm	19,33	29,33	8,67	26,67
	0,350 mm	52,67	47,33	59,33	57,33
	< 0,350 mm	27,33	22,00	32,00	15,33
Massa de sólidos		79,3	135	68,7	182,8

Massa de salmoura	286	243,1	291,3	213,1
--------------------------	-----	-------	-------	-------

Anexo 6

Neste anexo encontram-se os gráficos referentes á transferência de calor em jogo em cada ensaio, para cada ensaio encontram-se duas tabelas, uma onde se relaciona a transferência de calor com a abertura da válvula e outro em que se relaciona as temperaturas do sistema com a transferência de calor em jogo.

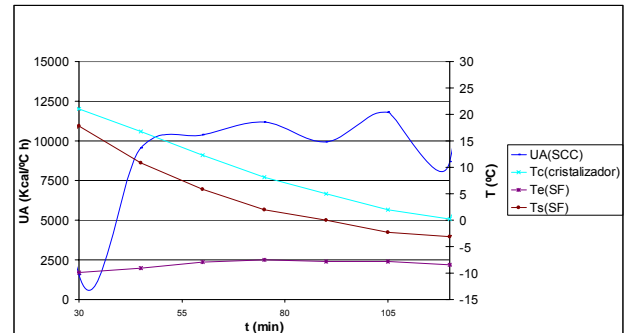
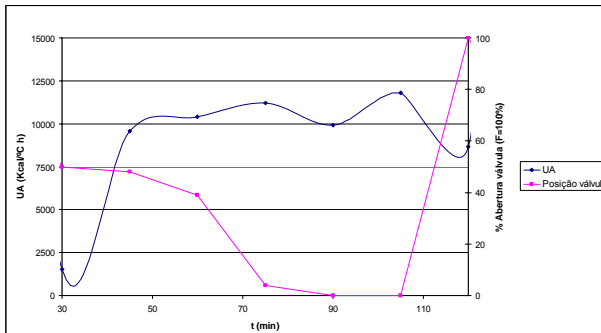


Gráfico 37 – Ensaio do dia 31 de Julho

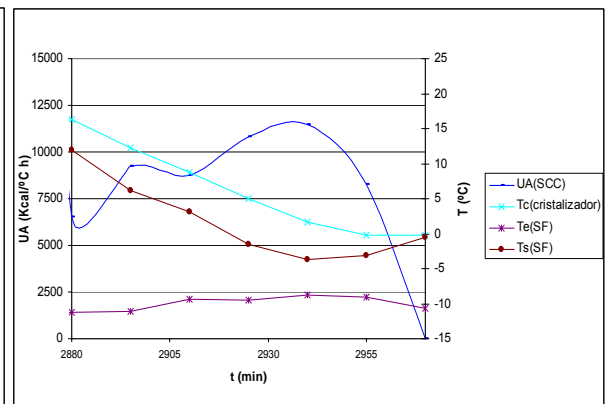
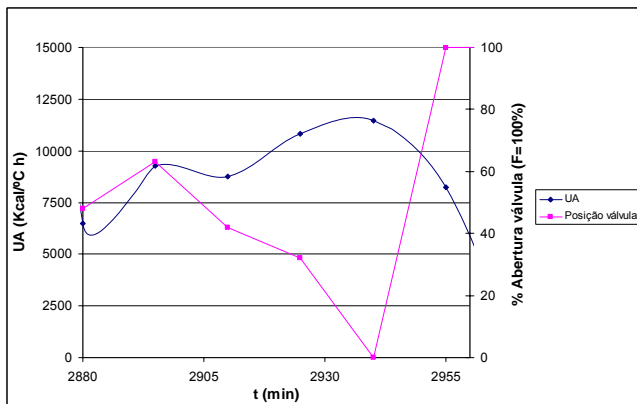


Gráfico 38 – Ensaio do dia 02 de Agosto

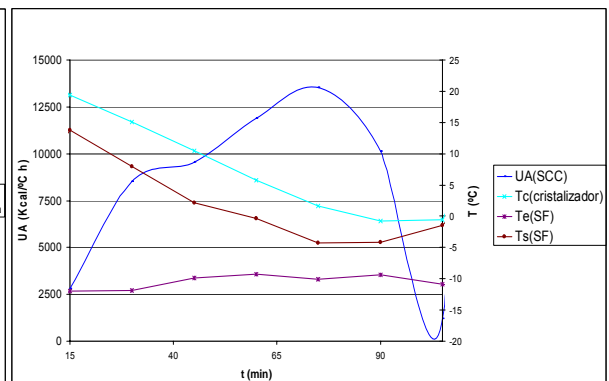
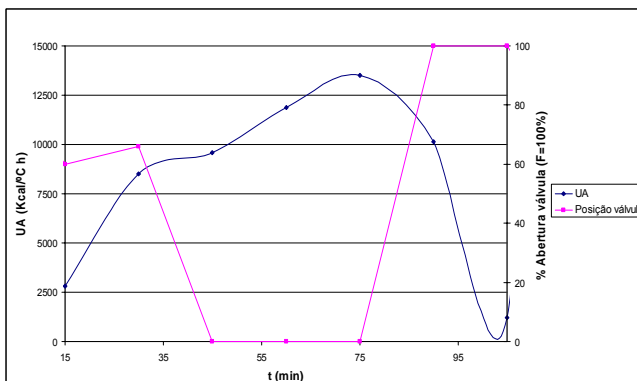


Gráfico 39 – Ensaio do dia 20 de Agosto

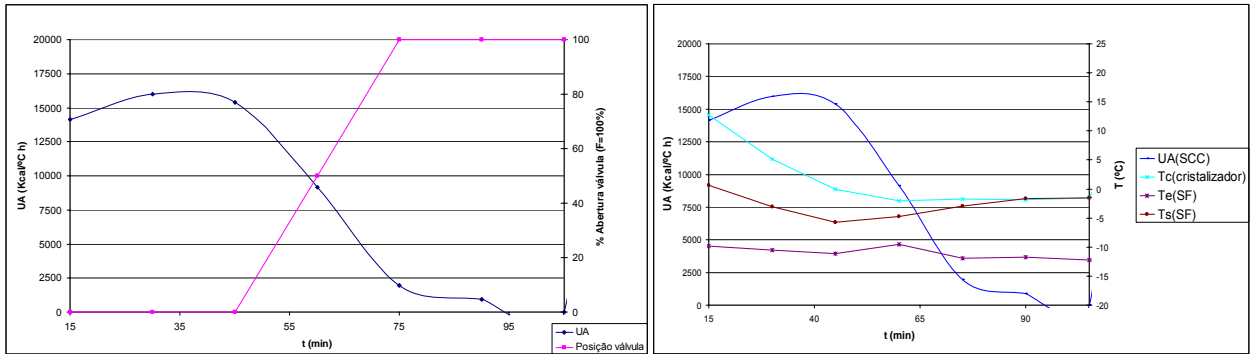


Gráfico 40 – Ensaio do dia 16 de Agosto

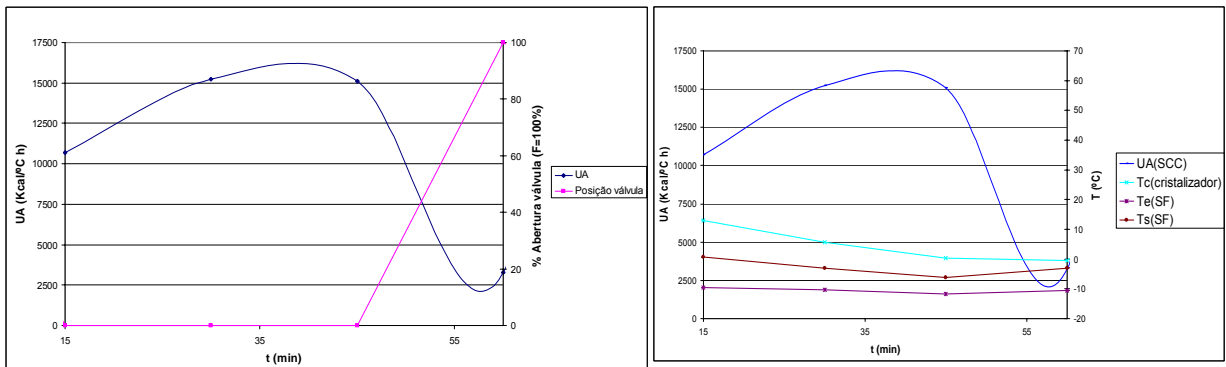


Gráfico 41 – Ensaio do dia 21 de Agosto

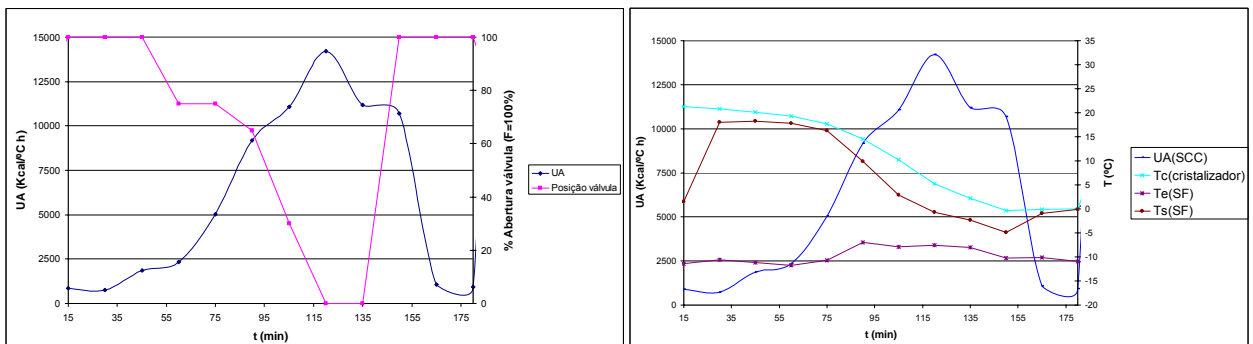


Gráfico 42 – Ensaio do dia 22 de Agosto

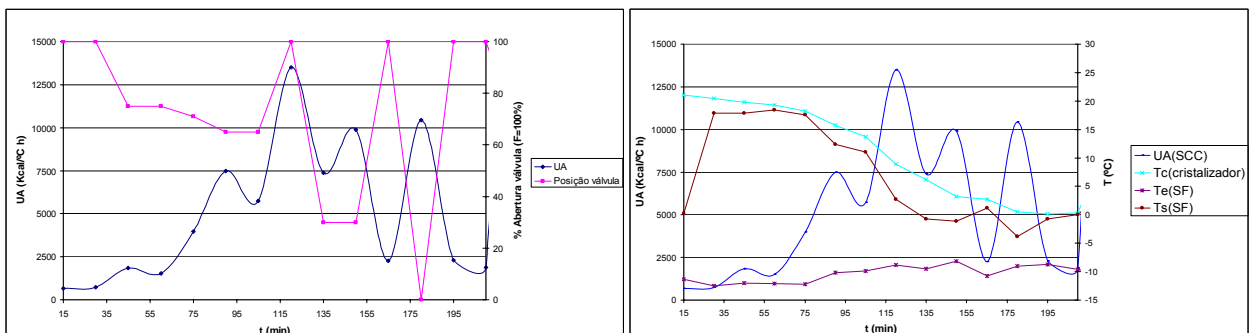


Gráfico 43 – Ensaio do dia 24 de Agosto

Anexo 7

Para se verificar se realmente era possível remover o Na_2SO_4 do NaClO_3 foi-se verificar as solubilidades do sistema. Tendo em conta que em solução temos 8,7 g/kg de SO_4^{2-} em 305 g/kg de NaClO_3 não se foi verificar o efeito dos sulfatos na solubilidade do clorato de sódio.

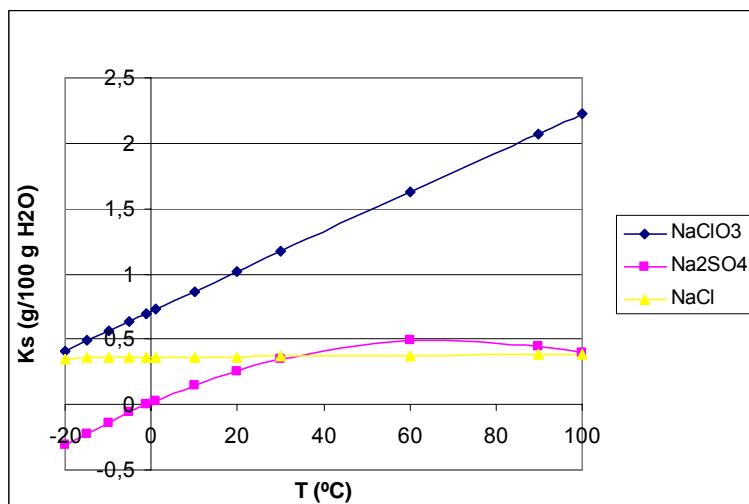


Gráfico 44 – Solubilidades do sistema $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_2$

Cristalização de águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio

Para remover o ião sulfato de um licor aquoso de clorato de sódio, dilui-se o licor com água antes de se refrigerar a uma temperatura em que o sulfato de sódio decahidratado cristalize e o clorato de sódio não. ^[15]

Os iões sulfatos podem assim ser separados por uma cristalização física. Se o licor for diluído a uma concentração a que o clorato de sódio é solúvel à temperatura de cristalização do sulfato de sódio, este cristaliza e o clorato de

sódio não. Desta maneira consegue-se remover o ião sulfato do licor de clorato de sódio sem precipitação química, tal como na adição de cálcio ou bário, com será demonstrado mais á frente. ^[15]

Embora a água seja adicionada ao licor, não é necessário evaporar nenhuma água adicional porque o licor diluído do clorato de sódio pode ser usado para dissolver o cloreto de sódio e dar origem à salmoura em que o licor é preparado. ^[15]

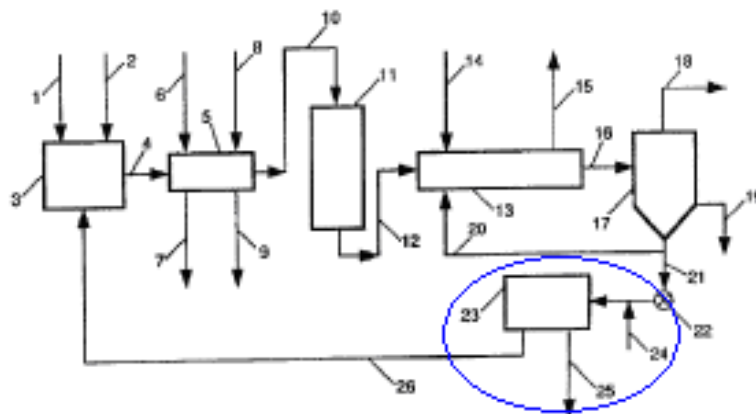


Figura 8 – Esquema de recristalização das águas mães com recuperação de sulfato de sódio decahidratado ^[15]

De acordo com a figura acima, à saída do cristalizador 17, os cristais saem pela corrente 19 e as águas mães pela corrente 21 (solução saturada de clorato de sódio e sulfato de sódio), uma parte desta é reciclada pela corrente 20 e a outra é enviada pela válvula 22 para o cristalizador secundário 23, onde se adiciona água pela corrente 24, para diluir as águas mães de modo a que o clorato de sódio não cristalize, ^[15] e assim se obtenham cristais de sulfato de sódio decahidratado.

A solubilidade do clorato de sódio no licor à temperatura seleccionada pode ser determinada experimentalmente pela dissolução do licor refrigerado. ^[15]

No cristalizador 23, o licor é refrigerado entre -15°C e 0°C para cristalizar o sulfato de sódio decahidratado que sai pela linha 25. A temperatura de cristalização é entre -12°C e -8°C . ^[15]

Cristalização de águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio e clorato de sódio

Ao refrigerarmos uma parte das águas mães que saem do cristalizador, até uma temperatura em que se efectue a cristalização dos sais de sulfato através do sulfato de sódio, na mistura com os sais de cloreto de sódio e na produção de uma solução fria saturada das águas mães gastas. ^[16]

Remove-se assim os sais cristalinos das águas mães e dá-se a reciclagem das águas que saem da reacção anterior, que têm uma quantidade de sulfato menor e mantida num nível constante predeterminado. ^[16]

Se refrigerarmos as águas mães que resultam da cristalização selectiva do clorato de sódio substancialmente puro a temperaturas abaixo das que se consideram normais para a cristalização sob vácuo, provoca uma diminuição da solubilidade do sulfato de sódio. ^[16]

A redução de 5°C na temperatura, reduz a concentração de sulfato de sódio e a saturação cai para um factor aproximadamente de 2% a 4% para um valor de 1,25% com 0.5% de sulfato de sódio. ^[16]

Ao refrigerar a solução a -5°C, a solubilidade do clorato de sódio diminui, beneficiando-se assim a co-cristalização do sulfato de sódio e do clorato de sódio. Assim neste caso iríamos obter cristais de clorato de sódio e sulfato de sódio (11%). ^[16]

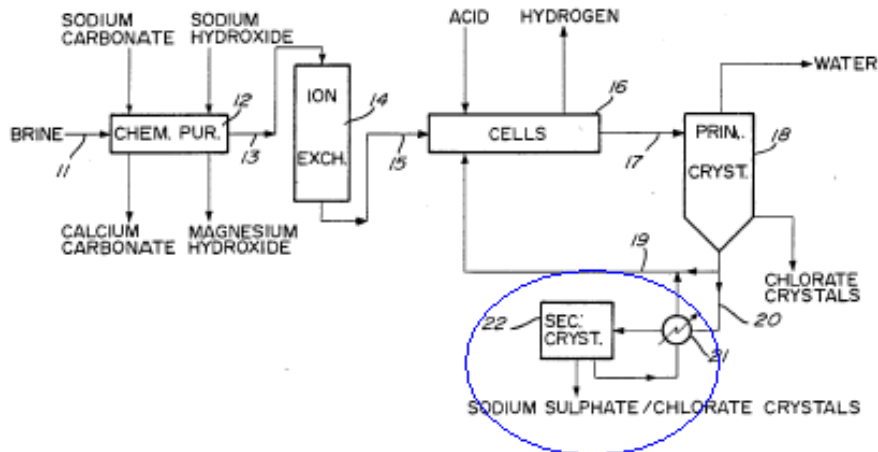


Figura 9 – Recristalização das águas mães com obtenção de cristais de sulfato de sódio e clorato de sódio ^[16]

Precipitação química

Um método alternativo para controlar a concentração do sulfato é a reacção do licor da alimentação com o licor do cristalizador ou das águas mãe do cristalizador, em inteiro ou em parte, com produtos químicos que formam compostos de sulfato que são relativamente insolúveis no licor. Os exemplos típicos são as reacções com cloreto de bário ou carbonato de bário, para dar origem ao sulfato de bário, e a reacção com cloreto de cálcio para dar o sulfato de cálcio. Em alguns casos a reacção com compostos de bário é preferida para impedir a introdução do cálcio às pilhas electrolíticas. ^[16]

O processo tem diversas desvantagens. A principal desvantagem é que a adição de quantidades excessivas de compostos de bário que resultará em bário adicional que vai incorporar as pilhas electrolíticas. Este bário dá forma a um depósito do sulfato no revestimento do ânodo que detiora à operação da pilha. ^[16]

Além da reacção com o ião do sulfato, o bário combinar-se-á também com o cromato para dar forma ao cromato do bário e, assim, deve ser adicionado bário suficiente para reagir com o cromato e com o sulfato. A quantidade de bário adicionada é perdida consequentemente. Os compostos de bário e o dicromato de sódio são caros e este representa um desperdício significativo de reagentes químicos. O sulfato de bário e a lama resultantes do cromato de bário devem ser separados. ^[16]

Uma outra desvantagem é a reacção com o cloreto de cálcio que produz sulfato de cálcio. Esta reacção requer a adição de quantidades mais do que estequiométricamente previstas de cálcio ao licor para controlar a concentração do sulfato restante na solução no licor. ^[16]

O cálcio detiora à operação da pilha, logo este cálcio adicional deve ser removido, tipicamente, pela adição do carbonato de sódio, que precipita o cálcio como carbonato de cálcio. ^[16]

Uma última desvantagem são os sólidos que são produzidos, pelo bário ou pelo cálcio que estão contaminados com crómio na forma de cromato ou dicromato, que são considerados ambientalmente indesejáveis. ^[16]