



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

# PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATRAVÉS DE TÉCNICAS BAYESIANAS

**Bruno Marques Viegas** 

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo Diego Cardoso Estumano

Belém Setembro de 2019

# PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATRAVÉS DE TÉCNICAS BAYESIANAS

Bruno Marques Viegas

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc. (PRODERNA-ITEC/UFPA - Orientador)

:000,0 burdoso Stymon 0 Prof. Diego Cardoso Estumano, D.Sc.

(PRODERNA-ITEC/UFPA - Coorientador)

Prof. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D.Sc.

(PRODERNA-ITEC/UFPA - Membro)

Prof. Cláudio Nahum Alves, D.Sc.

(PPGO-ICEN/UFPA - Membro)

Prof. Marcelo José Raiol Souza, D.Eng.

(CCNT/UEPA - Membro)

Prof. Helcio Rangel Barreto Orlande, Ph.D.

(COPPE/UFRJ - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL SETEMBRO DE 2019

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

### M357p Marques Viegas, Bruno

Proposta de modelo matemático e estimativa de parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha através de técnicas Bayesianas / Bruno Marques Viegas. — 2019. xxx, 253 f. : il. color

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo Coorientador: Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Lama vermelha. 2. Lixiviação. 3. Modelo matemático. 4. Estimativa de parâmetros cinéticos. 5. Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. I. Título.

CDD 620.100113

Dedico este trabalho aos meus pais, Graça e Messias, e ao meu irmão Adriano, que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui. Muito obrigado por tudo!

### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde e por guiar meus passos durante esta caminhada, permitindo a realização desse sonho que teve início ainda no período de graduação.

Aos meus pais, Graça Viegas e Messias Viegas, por serem meus maiores exemplos de humildade, trabalho e honestidade. Por não medirem esforços para me oferecer uma educação de qualidade, renunciando, por muitas vezes, aos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus. Muito obrigado pela base familiar, pelos valores ensinados e por sempre me guiarem para o caminho do bem e dos estudos.

Ao meu irmão, Adriano Viegas, por me ensinar o real valor da irmandade e companheirismo. Muito obrigado pelo exemplo, apoio e incentivo, quando ainda nos primeiros semestres da graduação, comprou meu primeiro livro de Fenômenos de Transporte. Muito obrigado por tudo!

À minha namorada, Julia Rodrigues, pelo apoio diário, por todo amor, carinho, incentivo e compreensão, principalmente nos momentos mais difíceis. Muito obrigado por estar ao meu lado, sendo minha companheira e também melhor amiga, estando sempre disposta a me ouvir e aconselhar em todos os momentos. Obrigado por me ajudar a superar todos os desafios, os quais assumi sabendo que não estaria sozinho.

Ao orientador e amigo, Professor Dr. Emanuel Negrão Macêdo, pela confiança, incentivo e por sempre ter acreditado em mim, quando ainda, no segundo semestre da graduação, deu-me a oportunidade de ingressar na Iniciação Científica. Seus ensinamentos foram muito além do ambiente acadêmico, sendo inestimáveis para minha formação pessoal. É um privilégio ser seu aluno e tê-lo como inspiração. Minha eterna gratidão, admiração e respeito.

Ao orientador e amigo, Professor Dr. Diego Cardoso Estumano, pelo incentivo e apoio em todos os momentos durante a trajetória do doutorado. Certo de que palavras não serão capazes de descrever a imensa gratidão que sinto, guardarei comigo as lições de profissionalismo e dedicação. Agradeço também por todas as conversas, pela paciência e, sobretudo, pela orientação e amizade que levarei para a vida. Ao amigo e Professor Dr. Edílson Marques Magalhães, seu apoio e amizade, ao longo desses anos, foram fundamentais. Muito obrigado pelas experiências compartilhadas e pelo incentivo durante a minha trajetória acadêmica.

Ao amigo e Professor Dr. João Nazareno Quaresma, que me acompanha e incentiva desde a época da graduação. Sempre contribuindo ao longo da minha formação.

Ao amigo e Professor Dr. José Antônio da Silva Souza, pela experiência e conhecimentos transmitidos e por todas valorosas discussões sobre o trabalho desenvolvido.

A todos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), em especial ao Professor Dr. Claudio José Cavalcante Blanco e a Secretária Syglea Rejane dos Santos Vieira.

Aos professores e aos colegas de laboratório, Josiel Lobato, Ingrid Curcino, Raimunda Maia, Edinaldo Cunha, Fábio Pontes, Inaldo Silva, Elenilson Cabral, Augusto Jardim, Leandro Monteiro, Jackline Ferreira, Diego Lopes, Carlos Moura, Berilo Júnior e Josué Ordoñez, pela amizade e pelos aprendizados.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Pará, por contribuir com a minha formação, não só profissional, mas também pessoal. É uma honra fazer parte dessa instituição.

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos." Albert Einstein (1879 - 1955) Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

# PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATRAVÉS DE TÉCNICAS BAYESIANAS

### **Bruno Marques Viegas**

Setembro/2019

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo Diego Cardoso Estumano

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

A lama vermelha, resíduo da indústria de produção da alumina, é obtida durante o processamento da bauxita através do processo Bayer. Devido ser gerada em grande quantidade e possuir muitos óxidos de interesse industrial, a cinética de lixiviação da lama vermelha tornou-se objeto de estudo de muitos pesquisadores. Este trabalho propõe um modelo matemático e a estimativa dos parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha, utilizando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings. Para a estimativa dos parâmetros, utilizaram-se dados reais, obtidos a partir de diferentes experimentos envolvendo a lixiviação da lama vermelha com ácido sulfúrico. Baseado no modelo do núcleo não reagido, foi proposto um modelo matemático, em termos de um sistema de equações diferenciais acopladas, visando a representação da cinética de lixiviação do resíduo. O modelo matemático proposto foi validado ao reproduzir os dados experimentais e a utilização da estatística Bayesiana se mostrou adequada.

Palavras-chave: Lama vermelha, Lixiviação, Modelo matemático, Estimativa de parâmetros cinéticos, Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

## PROPOSAL OF A MATHEMATICAL MODEL AND ESTIMATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF RED MUD LEACHING USING BAYESIAN TECHNIQUES

**Bruno Marques Viegas** 

September/2019

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo Diego Cardoso Estumano

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

Red mud, a residue from the alumina production industry, is obtained during bauxite processing through the Bayer process. Because it is generated in large quantities and has many oxides of industrial interest, the kinetics of red mud leaching have become the object of study by many researchers. This work proposes the mathematical model and the estimation of the kinetic parameters of the leaching of the red mud, using the Markov Chain Monte Carlo method with the Metropolis-Hastings algorithm. To estimate the parameters, actual data were used, obtained from different experiments involving red mud leaching with sulfuric acid. Based on the shrinking core model, a mathematical model was proposed, in terms of a system of coupled differential equations, aiming to represent the kinetics of the waste leaching. The proposed mathematical model was validated by reproducing experimental data and the use of Bayesian statistics was adequate.

Keywords: Red mud, Leaching, Mathematical model, Estimation of kinetic parameters, Markov Chain Monte Carlo Method.

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
1.2 - OBJETIVOS	2
1.2.1 - Objetivos geral	2
1.2.2 - Objetivos específicos	3
1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE	3
1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
1.5 - NOMENCLATURA	4
1.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO 2 - ARTIGO I - PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO	
E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA LIXIVIAÇÃO DA	
LAMA VERMELHA ATRAVÉS DE TÉCNICAS BAYESIANAS	7
2.1 - INTRODUÇÃO	9
2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
2.3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DA	
LAMA VERMELHA	17
2.4 - PROBLEMAS INVERSOS	27
2.4.1 - Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov	30
2.4.2 - Algoritmo de Metropolis-Hastings	33
2.4.3 - Análises dos coeficientes de sensibilidade	34
2.5 - METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA INVERSO E	
ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	36
2.6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
2.6.1 - Análises de estimativa dos parâmetros cinéticos	43
2.6.2 - Análises por fluorescência de raios X	57
2.6.3 - Análises por difração de raios X	58
2.7 - CONCLUSÃO	61
2.8 - NOMENCLATURA	62
2.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

CAPÍTULO 3 - ARTIGO II – LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA:
DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO FENOMENOLÓGICO E
ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS POR INFERÊNCIA
BAYESIANA
3.1 - INTRODUÇÃO
3.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DA
LAMA VERMELHA
3.3 - PROBLEMAS INVERSOS
3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO
3.4.1 - Estimativa dos parâmetros cinéticos do Modelo 1 (M1) e do Modelo
2 (M <sub>2</sub> )
3.5 - CONCLUSÕES
3.6 - NOMENCLATURA
3.7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS
4.1 - CONCLUSÕES GERAIS
4.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS
APÊNDICE I – ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS
PARÂMETROS ESTIMADOS
I.1 - CADEIAS DE MARKOV PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I.2 - CADEIAS DE MARKOV PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I.3 - CADEIAS DE MARKOV PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I.4 - CADEIAS DE MARKOV PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
APENDICE II – ANALISE DE SENSIBILIDADE REDUZIDA E
DEPENDENCIA LINEAK

II.1 - LVC LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	134

II.2 - LVC LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
II.3 - LVN LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
II.4 - LVN LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
APÊNDICE III – ANÁLISE DOS RESÍDUOS
III.1 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
III.2 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
III.3 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
III.4 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
APÊNDICE IV – ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS
IV.1 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
IV.2 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
IV.3 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
IV.4 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
APÊNDICE V – ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS
PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO 1 (M1)
V.1 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC
LIXIVIADA A 20% DE H2SO4
V.2 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC
LIXIVIADA A 30% DE H2SO4
V.3 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

V.4 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174
APÊNDICE VI – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE REDUZIDA E	
DEPENDÊNCIA LINEAR DO MODELO 1 (M1)	178
VI.1 - LVC LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	178
VI.2 - LVC LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	183
VI.3 - LVN LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	188
VI.4 - LVN LIXIVIADA A 30% DE H2SO4 DO MODELO 1 (M1)	193

# APÊNDICE VII – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1)..... 198

VII.1 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC	
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	198
VII.2 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200
VII.3 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	202
VII.4 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	204

# APÊNDICE VIII – ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS DO

MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	206
VIII.1 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	206
VIII.2 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	207
VIII.3 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	208
VIII.4 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 1 (M <sub>1</sub> )	209

# 

IX.1 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 $(M_2)$ PARA A LVC	
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210
IX.2 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 ( $M_2$ ) PARA A LVC	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	213
IX.3 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 (M2) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	216
IX.4 - CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 ( $M_2$ ) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	219

# APÊNDICE X – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE REDUZIDA E

DEPENDÊNCIA LINEAR DO MODELO 2 (M2)	222
X.1 - LVC LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 2 (M <sub>2</sub> )	222
X.2 - LVC LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 2 (M <sub>2</sub> )	228
X.3 - LVN LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 2 (M <sub>2</sub> )	234
X.4 - LVN LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> DO MODELO 2 (M <sub>2</sub> )	240

## APÊNDICE XI – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2)..... 246

XI.1 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVC	
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	246
XI.2 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVC	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	248
XI.3 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 20% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	250
XI.4 - ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVN	
LIXIVIADA A 30% DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	252

### LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma da metodologia experimental para o processo de	
	lixiviação	14
Figura 2.2	Reator utilizado no processo de lixiviação	16
Figura 2.3	Estágios da reação não catalítica baseado no modelo do núcleo	
	não reagido	17
Figura 2.4	Obtenção dos parâmetros cinéticos de lixiviação do óxido de	
	alumínio a partir das medidas experimentais de ferro e	
	titânio	36
Figura 2.5	Algoritmo para a estimativa dos parâmetros cinéticos da	
	lixiviação da lama vermelha	42
Figura 2.6	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b) $K_3(90)$ e 30%	
	(v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> c) $\alpha$ , d) $\alpha_2$	44
Figura 2.7	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da a) LVC a 30% (v/v)	
	de H2SO4 e b) LVN a 20% (v/v) de H2SO4	47
Figura 2.8	Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e	
	as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99%	
	para a LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de	
	a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico	
	nas três temperaturas	49
Figura 2.9	Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e	
	as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99%	
	para a LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de	
	a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico	
	nas três temperaturas	50
Figura 2.10	Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e	
	as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99%	
	para a LVN lixiviada a 20% (v/v) de H2SO4 nas temperaturas de	
	a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico	
	nas três temperaturas	51

Figura 2.11	Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e	
	as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99%	
	para a LVN lixiviada a 30% (v/v) de H2SO4 nas temperaturas de	
	a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico	
	nas três temperaturas	52
Figura 2.12	Análise dos resíduos para a) LVC a 20% (v/v) de H2SO4 para o	
	titânio a 80 °C; b) LVC a 30% (v/v) de H2SO4 para o ferro a 60	
	°C; c) LVN a 20% (v/v) de H2SO4 para o titânio a 90 °C; e d)	
	LVN a 30% (v/v) de H2SO4 para o ferro a 90 °C	53
Figura 2.13	Análise da equação de Arrhenius para LVC a 20% (v/v) de	
	H2SO4	55
Figura 2.14	Difratograma da LVN antes e após o processo de lixiviação	59
Figura 2.15	Difratograma da LVC antes e após o processo de lixiviação	59
Figura 3.1	Estados da Cadeia de Markov para a LVC $(M_1)$ lixiviada a 30%	
	(v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\gamma$ , b) $K_1(80)$ e LVN (M <sub>2</sub> ) a 20% (v/v) de	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> c) $Ea_{Fe}$ , d) $Ea_{Ti}$	90
Figura 3.2	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da a) LVN (M1) a 20%	
	(v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e b) LVC (M <sub>2</sub> ) a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95
Figura 3.3	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC	
	$(M_1)$ lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60	
	°C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	97
Figura 3.4	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC	
	$(M_1)$ lixiviada a 30% $(v/v)$ de $H_2SO_4$ nas temperaturas de a) 60	
	°C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	98
Figura 3.5	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN	
	$(M_1)$ lixiviada a 20% (v/v) de $H_2SO_4$ nas temperaturas de a) 60	
	°C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	99

Figura 3.6	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN	
	$(M_1)$ lixiviada a 30% $(v/v)$ de $H_2SO_4$ nas temperaturas de a) 60	
	°C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	100
Figura 3.7	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC	
	(M <sub>2</sub> ) lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60	
	°C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	101
Figura 3.8	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
-	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC	
	$(M_2)$ lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60	
	°C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	102
Figura 3.9	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
C	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN	
	$(M_2)$ lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60	
	°C: b) 80 °C e c) 90 °C: e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	103
Figura 3.10	Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas	
0	considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN	
	$(M_2)$ lixiviada a 30% $(v/v)$ de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60	
	°C: b) 80 °C e c) 90 °C: e d) o consumo de ácido	
	sulfúrico	104
Figura 3.11	Análise dos resíduos para a) LVC (M <sub>1</sub> ) a 20% ( $v/v$ ) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	101
118414 0111	para o titânio a 60 °C: b) LVN (M <sub>1</sub> ) a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para	
	o ferro a 80 °C · c) LVC (M <sub>2</sub> ) a 20% (y/y) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para o titânio	
	a 90 °C: e d) LVN (M <sub>2</sub> ) a 30% ( $\sqrt{y}$ ) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para o ferro a 60	
	۵۲ در در ۲۰ ۲۰ (۲۰۱۰) م ۲۰۰۰ (۲۰۰۰) م ۲۰۰۰ م ۲۰۰۰ م ۲۰۰۰ م ۲۰۰۰ م ۲۰۰۰ م ۲۰۰۰ م	106
Figura 3 12	Análise da equação de Arrhenius para LVN a $30\%$ (y/y) de	100
1 izula 3.12	Haso	108
	112004	100

Figura I.1	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b) $K_1(80)$ , c)	
	$K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	122
Figura I.2	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b) $K_2(90)$ , c)	
	$K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $\alpha$	123
Figura I.3	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\beta$ , b) $\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e)	
	α <sub>2</sub>	124
Figura I.4	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b) $K_1(80)$ , c)	
	$K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	125
Figura I.5	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b) $K_2(90)$ , c)	
	$K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $\alpha$	126
Figura I.6	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC	
	lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\beta$ , b) $\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e)	
	α <sub>2</sub>	127
Figura I.7	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b) $K_1(80)$ , c)	
	$K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	128
Figura I.8	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b) $K_2(90)$ , c)	
	$K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $\alpha$	129
Figura I.9	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN	
	lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\beta$ , b) $\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e)	
	<i>α</i> <sub>2</sub>	130

Figura I.10	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN	
	lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b) $K_1(80)$ , c)	
	$K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	131
Figura I.11	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN	
	lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b) $K_2(90)$ , c)	
	$K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $\alpha$	132
Figura I.12	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN	
	lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\beta$ , b) $\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e)	
	$\alpha_2$	133
Figura II.1	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ , b)	
	$K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$	134
Figura II.2	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $\beta$ , b)	
	$\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$	135
Figura II.3	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ ,	
	b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$ , e) $\beta$ , f) $\gamma$	136
Figura II.4	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $\alpha_0$ ,	
	b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$	137
Figura II.5	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ , b)	
	$K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$	138
Figura II.6	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $\beta$ , b)	
	$\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$	139

Figura II.7	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ ,	
	b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$ , e) $\beta$ , f) $\gamma$	140
Figura II.8	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $\alpha_0$ ,	
	b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$	141
Figura II.9	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ , b)	
	$K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$	142
Figura II.10	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $\beta$ , b)	
	$\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$	143
Figura II.11	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ ,	
	b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$ , e) $\beta$ , f) $\gamma$	144
Figura II.12	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $\alpha_0$ ,	
	b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$	145
Figura II.13	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ , b)	
	$K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$	146
Figura II.14	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30%	
	comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a) $\beta$ , b)	
	$\gamma$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$	147
Figura II.15	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $K_1$ ,	
	b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $\alpha$ , e) $\beta$ , f) $\gamma$	148

Figura II.16	Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30%	
	comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a) $\alpha_0$ ,	
	b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$	149
Figura III.1	Análise dos resíduos para o ferro da LVC a 20% a) 60 °C; b) 80	
	°C; c) 90 °C	150
Figura III.2	Análise dos resíduos para o titânio da LVC a 20% a) 60 °C; b)	
	80 °C; c) 90 °C	151
Figura III.3	Análise dos resíduos para o ferro da LVC a 30% a) 60 °C; b) 80	
	°C; c) 90 °C	152
Figura III.4	Análise dos resíduos para o titânio da LVC a 30% a) 60 °C; b)	
	80 °C; c) 90 °C	153
Figura III.5	Análise dos resíduos para o ferro da LVN a 20% a) 60 °C; b) 80	
	°C; c) 90 °C	154
Figura III.6	Análise dos resíduos para o titânio da LVN a 20% a) 60 °C; b)	
	80 °C; c) 90 °C	155
Figura III.7	Análise dos resíduos para o ferro da LVN a 30% a) 60 °C; b) 80	
	°C; c) 90 °C	156
Figura III.8	Análise dos resíduos para o titânio da LVN a 30% a) 60 °C; b)	
	80 °C; c) 90 °C	157
Figura IV.1	Análise da equação de Arrhenius para a LVC a 20% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio	158
Figura IV.2	Análise da equação de Arrhenius para a LVC a 30% de $H_2SO_4$	
	a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio	159
Figura IV.3	Análise da equação de Arrhenius para a LVN a 20% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio	160
Figura IV.4	Análise da equação de Arrhenius para a LVN a 30% de $H_2SO_4$	
	a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio	161
Figura V.1	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b)	
	$K_1(80)$ , c) $K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	162

Figura V.2	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b)	
	$K_2(90)$ , c) $K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $K_4(60)$	163
Figura V.3	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_4(80)$ , b)	
	$K_4(90)$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	164
Figura V.4	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c)	
	$\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	165
Figura V.5	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b)	
	$K_1(80)$ , c) $K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	166
Figura V.6	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b)	
	$K_2(90)$ , c) $K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $K_4(60)$	167
Figura V.7	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_4(80)$ , b)	
	$K_4(90)$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	168
Figura V.8	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c)	
	$\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	169
Figura V.9	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b)	
	$K_1(80)$ , c) $K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	170
Figura V.10	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b)	
	$K_2(90)$ , c) $K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $K_4(60)$	171

Figura V.11	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_4(80)$ , b)	
	$K_4(90)$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	172
Figura V.12	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c)	
	$\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	173
Figura V.13	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_1(60)$ , b)	
	$K_1(80)$ , c) $K_1(90)$ , d) $K_2(60)$	174
Figura V.14	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_2(80)$ , b)	
	$K_2(90)$ , c) $K_3(60)$ , d) $K_3(80)$ , e) $K_3(90)$ , f) $K_4(60)$	175
Figura V.15	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_4(80)$ , b)	
	$K_4(90)$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	176
Figura V.16	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1	
	(M <sub>1</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c)	
	$\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	177
Figura VI.1	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da	
	LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_1$ , b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $K_4$	178
Figura VI.2	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da	
	LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	$^{\circ}$ C a) $\alpha$ , b) $\beta$ , c) $\gamma$ , d) $\eta$ , e) $\alpha_0$ , f) $\alpha_1$	179
Figura VI.3	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 ( $M_1$ ) da LVC a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro	
	a 60, 80 e 90 °C a) $\alpha_2$ , b) $\alpha_3$ , e titânio a 60, 80 e 90 °C c) K	
	$ \begin{array}{c} 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0$	100
	$\mathbf{u} \mathbf{n}_2, \mathbf{c} \mathbf{n}_3, \mathbf{l} \mathbf{n}_4$	180

Figura VI.4	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 ( $M_1$ ) da	
	LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha$ , b) $\beta$ , c) $\gamma$ , d) $\eta$ , e) $\alpha_0$ , f) $\alpha_1$	181
Figura VI.5	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 ( $M_1$ ) da	
	LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha_2$ , b) $\alpha_3$	182
Figura VI.6	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 ( $M_1$ ) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_1$ , b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $K_4$	183
Figura VI.7	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha$ , b) $\beta$ , c) $\gamma$ , d) $\eta$ , e) $\alpha_0$ , f) $\alpha_1$	184
Figura VI.8	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro	
	a 60, 80 e 90 °C a) $\alpha_2$ , b) $\alpha_3$ , e titânio a 60, 80 e 90 °C c) $K_1$ ,	
	d) $K_2$ , e) $K_3$ , f) $K_4$	185
Figura VI.9	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 $(M_1)$ da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha$ , b) $\beta$ , c) $\gamma$ , d) $\eta$ , e) $\alpha_0$ , f) $\alpha_1$	186
Figura VI.10	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha_2$ , b) $\alpha_3$	187
Figura VI.11	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_1$ , b) $K_2$ , c) $K_3$ , d) $K_4$	188
Figura VI.12	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 $(M_1)$ da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha$ , b) $\beta$ , c) $\gamma$ , d) $\eta$ , e) $\alpha_0$ , f) $\alpha_1$	189

Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1  $(M_1)$  da Figura VI.13 LVN a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ , e titânio a 60, 80 e 90 °C c)  $K_1$ , d)  $K_2$ , e)  $K_3$ , f)  $K_4$ ..... 190 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da Figura VI.14 LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$  , b)  $\beta$  , c)  $\gamma$  , d)  $\eta$  , e)  $\alpha_0$  , f)  $\alpha_1$  ..... 191 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da Figura VI.15 LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ ..... 192 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da Figura VI.16 LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $K_4$ ..... 193 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da Figura VI.17 LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$  , b)  $\beta$  , c)  $\gamma$  , d)  $\eta$  , e)  $\alpha_0$  , f)  $\alpha_1$  ..... 194 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da Figura VI.18 LVN a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ , e titânio a 60, 80 e 90 °C c)  $K_1$ , d)  $K_2$ , e)  $K_3$ , f)  $K_4$ ..... 195 Figura VI.19 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M1) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$  , b)  $\beta$  , c)  $\gamma$  , d)  $\eta$  , e)  $\alpha_0$  , f)  $\alpha_1$  ..... 196 Figura VI.20 Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ ..... 197 Figura VII.1 Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVC a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C..... 198 Figura VII.2 Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o titânio da LVC a 199 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.....

Figura VII.3	Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVC a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	200
Figura VII.4	Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o titânio da LVC a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	201
Figura VII.5	Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVN a	
	20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	202
Figura VII.6	Análise dos resíduos do Modelo 1 (M1) para o titânio da LVN a	
	20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	203
Figura VII.7	Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVN a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	204
Figura VII.8	Análise dos resíduos do Modelo 1 (M1) para o titânio da LVN a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	205
Figura VIII.1	Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M1) para a LVC	
	a 20% de $H_2SO_4$ a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d)	
	Sódio	206
Figura VIII.2	Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M1) para a LVC	
	a 30% de $H_2SO_4$ a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d)	
	Sódio	207
Figura VIII.3	Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M1) para a LVN	
	a 20% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d)	
	Sódio	208
Figura VIII.4	Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 ( $M_1$ ) para a LVN	
	a 30% de $H_2SO_4$ a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d)	
	Sódio	209
Figura IX.1	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$	
	, c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	210
Figura IX.2	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$	
	, c) $K_{0Al}$ , d) $K_{0Na}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	211

Figura IX.3	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$	
	, d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	212
Figura IX.4	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$	
	, c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	213
Figura IX.5	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$	
	, c) $K_{_{0Al}}$ , d) $K_{_{0Na}}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	214
Figura IX.6	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$	
	, d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	215
Figura IX.7	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$	
	, c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	216
Figura IX.8	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$	
	, c) $K_{_{0Al}}$ , d) $K_{_{0Na}}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	217
Figura IX.9	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$	
	, d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	218
Figura IX.10	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$	
	, c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	219
Figura IX.11	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$	
	, c) $K_{0Al}$ , d) $K_{0Na}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	220

Figura IX.12	Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2	
	(M <sub>2</sub> ) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$	
	, d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	221
Figura X.1	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	222
Figura X.2	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$ , c) $K_{0Al}$ , d) $K_{0Na}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	223
Figura X.3	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro	
	a 60, 80 e 90 °C a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	224
Figura X.4	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{AI}$ , d) $Ea_{Na}$ , e) $K_{0Fe}$ , f) $K_{0Ti}$	225
Figura X.5	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Al}$ , b) $K_{0Na}$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	226
Figura X.6	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	227
Figura X.7	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	228
Figura X.8	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 ( $M_2$ ) da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$ , c) $K_{0Al}$ , d) $K_{0Na}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	229
Figura X.9	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da LVC a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro	
	a 60, 80 e 90 °C a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	230

Figura X.10	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$ , e) $K_{0Fe}$ , f) $K_{0Ti}$	231
Figura X.11	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Al}$ , b) $K_{0Na}$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	232
Figura X.12	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	233
Figura X.13	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	234
Figura X.14	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$ , c) $K_{0Al}$ , d) $K_{0Na}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	235
Figura X.15	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro	
	a 60, 80 e 90 °C a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	236
Figura X.16	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$ , e) $K_{0Fe}$ , f) $K_{0Ti}$	237
Figura X.17	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Al}$ , b) $K_{0Na}$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	238
Figura X.18	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	239
Figura X.19	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	$^{\circ}$ C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$	240

Figura X.20	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M <sub>2</sub> ) da	
	LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Fe}$ , b) $K_{0Ti}$ , c) $K_{0Al}$ , d) $K_{0Na}$ , e) $\alpha$ , f) $\beta$	241
Figura X.21	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro	
	a 60, 80 e 90 °C a) $\gamma$ , b) $\eta$ , c) $\alpha_0$ , d) $\alpha_1$ , e) $\alpha_2$ , f) $\alpha_3$	242
Figura X.22	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 ( $M_2$ ) da	
	LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $Ea_{Fe}$ , b) $Ea_{Ti}$ , c) $Ea_{Al}$ , d) $Ea_{Na}$ , e) $K_{0Fe}$ , f) $K_{0Ti}$	243
Figura X.23	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $K_{0Al}$ , b) $K_{0Na}$ , c) $\alpha$ , d) $\beta$ , e) $\gamma$ , f) $\eta$	244
Figura X.24	Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M2) da	
	LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90	
	°C a) $\alpha_0$ , b) $\alpha_1$ , c) $\alpha_2$ , d) $\alpha_3$	245
Figura XI.1	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o ferro da LVC a	
	20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	246
Figura XI.2	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o titânio da LVC a	
	20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	247
Figura XI.3	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o ferro da LVC a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	248
Figura XI.4	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o titânio da LVC a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	249
Figura XI.5	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o ferro da LVN a	
	20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	250
Figura XI.6	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o titânio da LVN a	
	20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	251
Figura XI.7	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o ferro da LVN a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	252
Figura XI.8	Análise dos resíduos do Modelo 2 (M2) para o titânio da LVN a	
	30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C	253

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Funções utilizadas na cinética de lixiviação da lama vermelha	2
Tabela 2.1	Variáveis utilizadas no processo de lixiviação da lama vermelha	15
Tabela 2.2	Estimativas iniciais da LVC e da LVN lixiviadas a 20 e 30% (v/v)	
	de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40
Tabela 2.3	Variáveis utilizadas na lixiviação da LVC e LVN	41
Tabela 2.4	Estimativa dos parâmetros (média e IC) da LVC e LVN	
	lixiviadas a 20 e 30% (v/v) de H2SO4	45
Tabela 2.5	Resultados das médias das constantes de reação da LVC e LVN	
	em comparação com dados da literatura	46
Tabela 2.6	Resultados dos erros RMS para a LVC e LVN	54
Tabela 2.7	Resultados das energias de ativação da LVC e LVN ambas	
	lixiviada a 20 e 30% (v/v) de H2SO4	56
Tabela 2.8	Composição química da LVN antes e após o processo de	
	lixiviação	57
Tabela 2.9	Composição química da LVC antes e após o processo de	
	lixiviação	57
Tabela 2.10	Formulações e cartões utilizados na difração de raios X para a	
	identificação dos minerais	61
Tabela 3.1	Estimativas iniciais dos parâmetros do Modelo 1	87
Tabela 3.2	Estimativas iniciais dos parâmetros do Modelo 2	88
Tabela 3.3	Parâmetros estimados (média e IC) do Modelo 1	91
Tabela 3.4	Parâmetros estimados (média e IC) do Modelo 2	92
Tabela 3.5	Resultados das médias das constantes de reação da LVC e LVN,	
	Modelo 1, em comparação com dados da literatura	93
Tabela 3.6	Resultados dos erros RMS para a LVC e LVN	107
Tabela 3.7	Resultados das energias de ativação para a lixiviação da LV em	
	comparação com dados da literatura	109

### **CAPÍTULO 1**

### INTRODUÇÃO

### 1.1 – MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O processamento da bauxita para a obtenção da alumina é realizado em diferentes países, como a Austrália, Brasil, Guiné e Jamaica (MISHRA e GOSTU, 2017). No Brasil, ocorre principalmente na região amazônica, no estado do Pará. Embora a produção da alumina tenha uma grande importância socioeconômica para a região, sua atividade gera uma grande quantidade de resíduo. Estima-se que a cada tonelada de alumina produzida, são geradas entre 1 - 1,5 toneladas de resíduos. Esse resíduo, também conhecido como lama vermelha, é composto principalmente pelos óxidos de ferro, titânio, alumínio, sódio e silício (MAGALHÃES *et al.*, 2015; EVANS, 2016; MYMRIN *et al.*, 2017).

Devido a lama vermelha ser gerada em grande quantidade e possuir uma elevada alcalinidade (pH > 11), o armazenamento inadequado desse resíduo pode provocar sérios danos ambientais, caso venha a ser lixiviado até os corpos de água subterrâneo ou mesmo superficiais (WANG *et al.*, 2008; ALAM *et al.*, 2017). Além disso, o gerenciamento desse resíduo representa um custo adicional para as refinarias, cerca de US\$ 4 a 12 por tonelada de lama vermelha, já que é necessário a construção de depósitos para a adequada gestão e manutenção desse material (EVANS, 2016; WANG *et al.*, 2018). Estima-se que são geradas anualmente cerca de 160 milhões de toneladas de lama vermelha em todo o mundo, sendo que a quantidade armazenada já ultrapassa as 2,5 bilhões de toneladas (YANG *et al.*, 2018). Essa grande quantidade de lama vermelha tem sido considerada um obstáculo à produção de alumina, devido à falta de espaço de armazenamento e ao perigo potencial de poluição ambiental (HAN *et al.*, 2017).

Muitos trabalhos têm sido publicados na literatura apresentando propostas para o reaproveitamento do resíduo. E devido ao mesmo apresentar em sua composição muitos óxidos de interesse industrial, grande parte das pesquisas são desenvolvidas visando a recuperação desses óxidos através da lixiviação do resíduo.

De um modo geral, as pesquisas realizadas envolvendo a cinética de lixiviação da lama vermelha, são direcionadas, principalmente, para a avaliação da influência de algumas variáveis no processo de lixiviação, tais como: o tempo e a temperatura de lixiviação, tipo e concentração do agente lixiviante, razão líquido/sólido (L/S), temperatura de calcinação, tamanho das partículas de lama vermelha, taxa de agitação, entre outros.

No que diz respeito às estimativas dos parâmetros cinéticos do processo de lixiviação, apresentados em alguns trabalhos, são obtidas a partir da seleção de funções propostas na literatura que melhores se ajustam aos dados experimentais avaliados. A seguir, são apresentadas na Tabela 1.1 algumas dessas funções.

Tabela 1.1 – Funções utilizadas na cinética de lixiviação da lama vermelha.

Autor	Ano	Modelo
UZUN e GÜLFEN	2007	$kt = \left[-\ln\left(1-y_i\right)\right]$
ZHU et al.	2015	$kt = \left[1 - 2y_i / 3 - \left(1 - y_i\right)^{2/3}\right]$

onde  $\mathcal{Y}_i$ , k e t representam a conversão fracional do óxido analisado, a constante de reação aparente e o tempo de lixiviação, respectivamente. Verifica-se na Tabela 1.1, que essas funções são, simplificadas para reações químicas de primeira ordem e limitadas para apenas um elemento químico. Não sendo, portanto, avaliado a interação que a lixiviação de um composto pode ter sobre outro.

### 1.2 – OBJETIVOS

#### 1.2.1 – Objetivos geral

Propor um modelo matemático capaz de representar a cinética de lixiviação da lama vermelha e utilizar o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) para estimar os parâmetros cinéticos do processo e validar o modelo proposto.

### 1.2.2 – Objetivos específicos

- Validar o modelo matemático proposto;
- Prever a cinética de lixiviação dos óxidos de alumínio e sódio através das medidas experimentais de ferro e titânio;
- Estimar os valores das energias de ativação, constantes e ordens das reações químicas dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio.

### 1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE

As principais contribuições desta tese são:

- Proposta de um modelo matemático capaz de representar a cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio presentes na lama vermelha, considerando as interações entre os compostos químicos lixiviados e sem restrição da ordem de reação química;
- Desenvolvimento de uma ferramenta computacional baseada no método de MCMC com algoritmo de Metropolis-Hastings para representar a cinética de lixiviação da lama vermelha;
- Obtenção dos valores das energias de ativação, constantes e ordens das reações químicas para cada óxido e condição experimental analisada.

### 1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente capítulo apresenta as motivações e os objetivos gerais que levaram à realização de um estudo acerca da cinética de lixiviação da lama vermelha, bem como são apresentadas as principais contribuições da tese e a forma de organização do trabalho.

O capítulo 2 será apresentado na forma de um artigo, onde serão abordados os principais trabalhos publicados na literatura envolvendo a cinética de lixiviação da lama vermelha, como forma de situar as principais contribuições desta tese dentro do atual contexto dos estudos existentes. Também serão apresentados os fundamentos teóricos relacionados ao processo de transferência de massa que ocorrem durante o processo de lixiviação, os quais servirão como base para a formulação do modelo matemático proposto. O artigo abordará também os aspectos gerais relacionados ao uso da estatística Bayesiana na solução de problemas inversos, direcionando para a metodologia utilizada no presente trabalho, que foi o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings. Em seguida, serão apresentados os resultados e as conclusões referentes aos parâmetros cinéticos estimados e a validação do modelo matemático proposto.

No capítulo 3 será apresentado outro artigo, onde será proposto uma extensão do modelo matemático apresentado no capítulo 2, com a inclusão da reação do óxido de sódio com o ácido sulfúrico durante o processo de lixiviação. Além da metodologia de estimativa de parâmetros empregada no capítulo 2, será realizado também a estimativa com a imposição da equação de Arrhenius para todas as constantes de reação.

O capítulo 4 apresentará as conclusões gerais da tese e as sugestões de trabalhos futuros para a continuação da pesquisa.

### 1.5 - NOMENCLATURA

ł	K	Constante de	reação	aparente

t Tempo

1

 $\mathcal{Y}_i$  Conversão fracional

### 1.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAM, S., DAS, S. K., RAO, B. H., 2017, "Characterization of coarse fraction of red mud as a civil engineering construction material", *Journal of Cleaner Production*, v. 168, pp. 679-691.

EVANS, K., 2016, "The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue", *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 2, n. 4, pp. 316-331.

HAN, Y.-S., JI, S., LEE, P.-K., OH, C., 2017, "Bauxite residue neutralization with simultaneous mineral carbonation using atmospheric CO<sub>2</sub>", *Journal of Hazardous Materials*, v. 326, pp. 87-93.

MAGALHÃES, E. M., PASSOS, K. L. M, VIEGAS, B. M., MACÊDO, E. N., SOUZA, J. A. S., 2015, "Mathematical modeling of leaching process of red mud in order to obtain the kinetics parameters", *Thermal Engineering*, v. 14, n. 2, pp. 90-94.

MISHRA, B., GOSTU, S., 2017, "Materials sustainability for environment: Red-mud treatment", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 11, n. 3, pp. 483-496.

MYMRIN, V., ALEKSEEV, K., FORTINI, O. M., AIBULDINOV, Y. K., PEDROSO, C. L., NAGALLI, A., WINTER, E., CATAI, R. E., COSTA, E. B. C., 2017, "Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste", *Journal of Cleaner Production*, v. 161, pp. 376-381.

UZUN, D., GÜLFEN, M., 2007, "Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution", *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 14, n. 3, pp. 263-268.

WANG, S., ANG, H. M, TADÉ, M. O., 2008, "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes", *Chemosphere*, v. 72, n. 11, pp. 1621-1635.

WANG, Y., ZHANG, T., LYU, G., GUO, F., ZHANG, W., ZHANG, Y., 2018, "Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue", *Journal of Cleaner Production*, v. 188, pp. 456-465.

YANG, W., HUSSAIN, A., ZHANG, J., LIU, Y., 2018, "Removal of elemental mercury from flue gas using red mud impregnated by KBr and KI reagent", *Chemical Engineering Journal*, v. 341, pp. 483-494.
ZHU, X.-B., LI, W., GUAN, X.-M., 2015, "Kinetics of titanium leaching with citric acid in sulfuric acid from red mud", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 9, pp. 3139-3145. **CAPÍTULO 2** 

# ARTIGO I - PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATRAVÉS DE TÉCNICAS BAYESIANAS

# PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA ATRAVÉS DE TÉCNICAS BAYESIANAS

B. M. Viegas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, PRODERNA/ITEC/UFPA, Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil.

#### Resumo

Este trabalho propõe um modelo matemático, assim como as estimativas dos parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha através do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings. Foram realizados experimentos envolvendo a lixiviação da lama vermelha com ácido sulfúrico a 20 e 30% (v/v) nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C em duas formas distintas: calcinada e não calcinada. Durante a lixiviação foram coletadas amostras a cada 30 min, as quais foram centrifugadas para obtenção dos lixiviados (fase líquida) e dos concentrados (fase sólida). Nas amostras líquidas, foram medidas as quantidades lixiviadas de ferro e titânio utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção no UV-VIS. Na caracterização da fase sólida, utilizou-se as técnicas de fluorescência e difração de raios X. Em relação à simulação, o modelo proposto para a representação da cinética de lixiviação da lama vermelha é um sistema de equações diferenciais acopladas e o mesmo foi baseado no modelo do núcleo não reagido. A cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio e alumínio, apresentaram, em média, valores de ordens de reação química de 1,52; 2,96 e 2,05, respectivamente. Já os valores das energias de ativação, apresentaram valores na faixa de 64 a 176 (kJ/mol). O modelo matemático proposto foi validado ao estimar adequadamente os dados experimentais.

Palavras-chave: Lama vermelha, Lixiviação, Modelo matemático, Estimativa de parâmetros cinéticos, método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

### 2.1 – INTRODUÇÃO

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) é um dos principais métodos utilizados dentro da estatística Bayesiana. Nesse método, todas as incertezas dos dados experimentais, bem como os resultados da modelagem, são apresentados em termos de distribuições estatísticas (SAPUNOV *et al.*, 2017). Através da inferência Bayesiana é possível combinar as informações obtidas pelos dados experimentais com aquelas supostas para os parâmetros do modelo antes da realização das medidas (GALAGALI e MARZOUK, 2015).

Na literatura estão disponíveis diversos estudos utilizando o método de MCMC, dentre os quais pode-se citar os mais recentes: ORLANDE et al. (2014) utilizaram o método na estimativa de parâmetros em problemas de transferência de calor, para casos em que o fluxo de calor pode atingir uma elevada magnitude em regiões pequenas, como no aquecimento de lasers de alta potência; AUVINEN et al. (2014) aplicaram o método na análise acústica da fala para estimar o fluxo glotal; WELLS et al. (2015) utilizaram o método para auxiliar na identificação de amostras de água contaminadas pelo protozoário Toxoplasma gondii; SHIN et al. (2015) utilizaram a abordagem Bayesiana para investigar a ocorrência de terremotos; MOREIRA et al. (2016) estimaram os parâmetros hidráulicos e de transporte de um soluto em um solo não saturado; TRÄGÅRDH et al. (2016) estudaram o uso do método na estimativa de funções em modelos farmacocinético e farmacodinâmico; BULINSKI e ORLANDE (2017) apresentaram o desenvolvimento e a aplicação da abordagem Bayesiana para estimar o coeficiente de difusão em material poroso; LI et al. (2017c) utilizaram o método para a obtenção da distribuição de concentração de amônia na atmosfera de Júpiter; LI et al. (2018) apresentaram um estudo comparativo de abordagens do método de MCMC em modelos epidêmicos; FRANÇA e ORLANDE (2018) abordaram o método na estimativa de parâmetros em um modelo de condução de duplo retardo.

Poucos trabalhos são encontrados utilizando o método de MCMC em experimentos envolvendo a cinética de lixiviação. Em pesquisas recentes, os autores utilizaram o método para estudar a confiabilidade dos parâmetros estimados na oxidação da pirita em fase aquosa (ZHUKOV *et al.*, 2015), na lixiviação direta do zinco a partir de concentrado de esfarelita (LAMPINEN *et al.*, 2015; ZHUKOV *et al.*, 2017), na seleção de modelos em processos de biotransformação (YING *et al.*, 2017) e na lixiviação de ouro

(LAMPINEN *et al.*, 2017; SEISKO *et al.*, 2018). No que diz respeito a cinética de lixiviação da lama vermelha, não há relatos de trabalhos utilizando esse método.

A maioria dos trabalhos envolvendo a cinética de lixiviação da lama vermelha, têm como foco principal a análise experimental do processo, sendo que, além dessa abordagem é necessário também que seja realizada a análise matemática, a fim de que sejam obtidos os valores dos parâmetros cinéticos do processo, os quais possibilitarão um melhor entendimento acerca da cinética de lixiviação. A seguir, são apresentados os principais trabalhos em que os autores estudaram a cinética de lixiviação da lama vermelha:

VACHON *et al.* (1994) estudaram a eficiência da lixiviação química e biológica na recuperação do alumínio presente na lama vermelha;

KASLIWAL e SAI (1999) apresentaram um processo para a recuperação do óxido de titânio na lama vermelha, através da lixiviação com ácido clorídrico, seguido da calcinação do material lixiviado com carbonato de sódio. As variáveis de lixiviação analisadas foram a relação sólido/líquido e a temperatura. Os dados experimentais obtidos foram analisados utilizando o modelo do núcleo não reagido, considerando a difusão através da camada de cinza como etapa controladora do processo. Os autores utilizaram a equação de Jander para a estimar os parâmetros cinéticos e as energias de ativação dos óxidos de cálcio, sódio e ferro;

ŞAYAN e BAYRAMOĞLU (2000) relataram um estudo estatístico para a recuperação do titânio na lama vermelha, a partir da lixiviação com ácido sulfúrico. Foram avaliados os efeitos relevantes da concentração do ácido, relação sólido/líquido, taxa de agitação, temperatura e tempo de lixiviação no rendimento da concentração do titânio;

ŞAYAN e BAYRAMOĞLU (2001) utilizaram planejamento experimental para avaliar a lixiviação dos óxidos de titânio, alumínio e ferro na lama vermelha, com o uso de ácido sulfúrico como agente lixiviante. Durante o procedimento experimental, foram avaliados cinco parâmetros: concentração de ácido, relação sólido/líquido, taxa de agitação, temperatura e tempo de lixiviação;

ŞAYAN e BAYRAMOĞLU (2004) estudaram o efeito da utilização do ultrassom como ferramenta para aumentar a taxa de reação durante a lixiviação dos óxidos de titânio, alumínio e ferro presentes na lama vermelha. O resíduo foi lixiviado com ácido sulfúrico e os experimentos foram analisados através de um planejamento estatístico com a avaliação do efeito de cinco parâmetros: potência do ultrassom, concentração de ácido, razão sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação;

UZUN e GÜLFEN (2007) apresentaram um estudo para a recuperação do ferro e do alumínio presentes na lama vermelha através da lixiviação com ácido sulfúrico. Os parâmetros avaliados pelos autores incluíram a temperatura de calcinação, concentração de ácido, tamanho da partícula, taxa de agitação, temperatura e tempo de lixiviação. Para a obtenção dos valores de energia de ativação aparente do ferro e do alumínio, utilizouse uma equação cinética de primeira ordem, baseado no modelo do núcleo não reagido, tendo a reação química como etapa controladora do processo;

AGATZINI-LEONARDOU *et al.* (2008) avaliaram a recuperação do titânio presente na lama vermelha através da lixiviação com ácido sulfúrico. Os autores utilizaram planejamento estatístico para determinar os principais efeitos e interações dos fatores de lixiviação, que foram: a concentração do ácido, temperatura de lixiviação e razão sólido/líquido;

LIU *et al.* (2009) realizaram um estudo do efeito da temperatura na cinética de lixiviação do ferro na lama vermelha, utilizando ácido sulfúrico como agente lixiviante. O mecanismo de lixiviação foi representado através de um modelo de difusão intrapartícula, a partir do qual foi possível obter a estimativa para a energia de ativação aparente do ferro;

BORRA *et al.* (2015) estudaram a lixiviação de elementos de terras raras, bem como de outros elementos presentes na lama vermelha, utilizando os ácidos nítrico, clorídrico, sulfúrico, cítrico, acético e metanossulfônico. Foram avaliados os efeitos da concentração do agente lixiviante, a razão sólido/líquido, a temperatura e o tempo de lixiviação;

MAGALHÃES *et al.* (2015) relataram um estudo para a lixiviação da lama vermelha com ácido sulfúrico. Os autores utilizaram o modelo do núcleo não reagido, com a reação química como etapa controladora, considerando uma cinética de primeira ordem, para estimar os valores das constantes cinéticas e das energias de ativação dos óxidos de ferro e titânio;

ZHU *et al.* (2015a) estudaram a desalcalização da lama vermelha, através da calcinação do resíduo seguido da lixiviação com água. As principais variáveis avaliadas na pesquisa foram: tempo e temperatura de calcinação, relação sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação. Para analisar os dados experimentais obtidos da

cinética de lixiviação, os autores utilizaram o modelo do núcleo não reagido com a difusão na camada de cinza como etapa controladora do processo;

ZHU *et al.* (2015b) analisaram a recuperação do titânio presente na lama vermelha, através da lixiviação com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido cítrico. Os fatores da lixiviação avaliados foram: a concentração de ácido sulfúrico, relação sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação. Os dados experimentais de lixiviação do titânio foram analisados considerando uma expressão baseada no modelo do núcleo não reagido, com a difusão na camada de cinza como etapa controladora do processo;

PEPPER *et al.* (2016) compararam a eficiência de extração dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e silício presentes no resíduo do processo Bayer utilizando diferentes ácidos. Os ácidos avaliados foram o nítrico, clorídrico, sulfúrico e fosfórico;

LI *et al.* (2017a) utilizaram o ferro e o alumínio, obtidos a partir da lixiviação da lama vermelha, na sintetização de adsorvente para a remoção de fluoreto presente em solução aquosa. No processo de lixiviação, foram avaliados os efeitos da concentração de ácido, relação sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação;

SHOPPERT e LOGINOVA (2017) apresentaram uma proposta para a extração do titânio presente na lama vermelha, através de lixiviação ácida em dois estágios: no primeiro, a lama vermelha foi lixiviada com ácido clorídrico; no segundo, o resíduo sólido proveniente do primeiro estágio foi lixiviado com ácido sulfúrico. Os fatores que influenciaram a lixiviação do resíduo, no segundo estágio, foram avaliados por planejamento fatorial;

ALKAN *et al.* (2017) compararam a eficiência da lixiviação do titânio presente na lama vermelha utilizando três diferentes soluções de agentes lixiviantes: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e a combinação deles;

REID *et al.* (2017) estudaram a lixiviação de elementos de terras raras presentes na lama vermelha utilizando os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico sob várias condições operacionais, em termos de concentração, relação sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação. Os autores utilizaram o modelo do núcleo não reagido, com a difusão na camada de cinza como etapa controladora, para calcular a energia de ativação aparente do escândio durante o processo;

LIU *et al.* (2017a) monitoraram os efeitos que diferentes métodos de resfriamento da lama vermelha, após tratamento térmico, podem ter na eficiência da lixiviação do sódio presente no resíduo, utilizando água como agente lixiviante;

LIU *et al.* (2017b) analisaram mecanismos de recuperação seletiva do escândio e sódio presentes na lama vermelha, a partir de um processo de lixiviação por sulfataçãocalcinação. Nesse estudo, foram avaliados os efeitos do tempo e temperatura de calcinação, concentração de ácido sulfúrico, relação sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação sobre as taxas de lixiviação;

LI *et al.* (2017b) utilizaram ácido cítrico no processo de lixiviação da lama vermelha, visando a recuperação do sódio presente no resíduo. Os autores utilizaram o modelo do núcleo não reagido, com a difusão na camada de cinza como etapa controladora, para calcular a energia de ativação aparente do sódio no processo;

RIVERA *et al.* (2018) avaliaram a lixiviação de elementos de terras raras presentes no resíduo de bauxita, comparando dois métodos: digestão a seco, utilizando os ácidos clorídrico e sulfúrico seguido de lixiviação com água; e o método tradicional de lixiviação ácida direta;

ALKAN *et al.* (2018) analisaram a lixiviação de titânio e escândio na lama vermelha utilizando como agente lixiviante uma solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico. Diferentes concentrações de ácido, razão sólido/líquido, temperatura e tempo de lixiviação, foram avaliados de forma comparativa.

Baseado nos trabalhos publicados na literatura, verifica-se que a cinética de lixiviação da lama vermelha ainda não é totalmente compreendida. Portanto, a fim de apresentar uma equação de forma generalizada, que represente o mais próximo possível as condições reais de lixiviação, foi proposto um modelo matemático, baseado no mecanismo de transferência de massa que ocorre durante o processo de lixiviação, tendo como base o modelo do núcleo não reagido e a reação química como etapa controladora.

O modelo matemático é apresentado em termos de um sistema de três equações diferenciais acopladas (uma para cada elemento), a qual considera as interações entre os compostos químicos lixiviados e não restringe a ordem de reação química. As equações diferenciais são dadas em função das conversões dos óxidos de ferro, titânio e alumínio durante o processo de lixiviação.

Para a representação das medidas experimentais, foram utilizados dados reais de lixiviação, obtidos de experimentos envolvendo a lixiviação da lama vermelha com ácido sulfúrico. A partir da solução do modelo matemático e da utilização do método de MCMC com o algoritmo de Metropolis-Hastings, foi possível estimar os valores das energias de ativação, constantes de velocidade e ordens das reações químicas para cada óxido e condição experimental analisada.

#### 2.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, os dados experimentais utilizados para a estimativa dos parâmetros e validação do modelo matemático proposto, foram obtidos por QUARESMA (2011 e 2012), MAGALHÃES (2012) e VIEGAS (2014).

A lama vermelha utilizada nos experimentos foi cedida por uma empresa, localizada na região amazônica brasileira, estado do Pará. O resíduo foi armazenado em recipientes de PVC e transportado até a Universidade Federal do Pará, onde foram realizados os experimentos.

A Figura 2.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental realizado, desde a aquisição da matéria-prima até as análises após o processo de lixiviação.



Figura 2.1 - Fluxograma da metodologia experimental para o processo de lixiviação.

Conforme apresentado na Figura 2.1, antes de iniciar o processo de lixiviação, a lama vermelha (LV) foi seca em estufa a 115 °C durante 24 h, a fim de remover o excesso de umidade que havia no material. Com a obtenção do material seco, foi realizada a cominuição em moinho de bolas durante 30 min. Em seguida, a granulometria da LV foi ajustada para partículas menores que 150 µm, sendo posteriormente caracterizada pelas

técnicas de fluorescência (FRX) e difração de raios X (DRX). A partir dessa etapa, os experimentos foram realizados utilizando a lama vermelha em duas formas distintas: calcinada e não calcinada. Na primeira, antes do processo de lixiviação, a lama vermelha foi calcinada a 900 °C (LVC) durante 3 h, sendo em seguida caracterizada novamente pelas técnicas de fluorescência e difração de raios X. Já na segunda, a lama vermelha foi lixiviada sem ser submetida ao processo de calcinação (LVN).

As variáveis avaliadas no processo de lixiviação foram: temperatura de lixiviação (T) e a concentração de ácido sulfúrico (C<sub>H2SO4</sub>). Os valores dessas variáveis estão apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Variáveis utilizadas no processo de lixiviação da lama vermelha.

$T(^{\circ}C)$	$C_{H2SO4}(\%)$
60	20 e 30
80	20 e 30
90	20 e 30

Conforme a Tabela 2.1, para cada temperatura de lixiviação, utilizou-se o agente lixiviante em duas concentrações diferentes: 20 e 30% (v/v). Além das variáveis apresentadas na Tabela 2.1, foram definidos também o tempo de lixiviação e a razão L/S, os quais foram de 480 min e 10:1 mL/g, respectivamente. Os valores das variáveis estabelecidos para os experimentos estão de acordo com os utilizados por outros autores que também estudaram a cinética de lixiviação da lama vermelha (KASLIWAL e SAI, 1999; UZUN e GÜLFEN, 2007; LIU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2017a).

O processo de lixiviação foi realizado sob pressão atmosférica, utilizando um reator de vidro (Figura 2.2) com três acessos de entradas e com capacidade de armazenamento de 2 L. Na via central do reator, foi acoplado um agitador mecânico de teflon, com velocidade de agitação constante, a fim de garantir a suspensão das partículas. Em uma das vias laterais foi acoplado um condensador e uma seringa, os quais foram responsáveis pela condensação dos vapores de ácido sulfúrico e pela coleta das amostras, respectivamente. Na outra via de entrada foi conectado, através de uma sonda, um regulador que mantinha a temperatura constante durante o processo, utilizando como fonte de calor uma manta aquecedora. O agente lixiviante utilizado nos experimentos foi o ácido sulfúrico, com massa específica de 1,84 g/cm<sup>3</sup> e pureza de 98%.



Figura 2.2 – Reator utilizado no processo de lixiviação.

(1) Condensador; (2) Manta aquecedora; (3) Seringa; (4) Agitador mecânico; (5)
 Reator; (6) Regulador de temperatura; (7) Fonte de energia.

O procedimento experimental foi realizado como segue: inicialmente, foram adicionados no reator 1000 mL de solução de ácido sulfúrico em concentrações prédeterminadas. A solução foi então pré-aquecida até uma temperatura próxima à da lixiviação e posteriormente adicionados 100 g de lama vermelha. Após ser atingida a temperatura de lixiviação, foram coletadas amostras a cada 30 min, as quais foram centrífugadas por um período de 20 min, obtendo-se duas fases: uma líquida e outra sólida. As amostras líquidas foram filtradas e quantificadas com relação aos óxidos de ferro e titânio, através da análise espectrofotométrica com orto-fenantrolina e peróxido de hidrogênio, respectivamente (MAGALHÃES, 2012). Devido a quantidade limitada de material disponível, só foram analisadas as amostras sólidas referentes ao último ponto da lixiviação, ou seja, 480 min. As amostras foram lavadas com água destilada, secas em estufa a 115 °C, cominuídas e caracterizadas pelas técnicas de fluorescência e difração de raios X. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

## 2.3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA

O desenvolvimento do modelo matemático proposto nesta tese, amplia o trabalho de MAGALHÃES *et al.* (2015), incluindo a estimativa do alumínio a partir das medidas experimentais de ferro e titânio, além das estimativas das ordens de reação e da validação do modelo matemático. Na formulação do modelo matemático (modelo direto), foi considerado que as partículas de lama vermelha são esferas perfeitas e que durante o processo de lixiviação foram lixiviados apenas os óxidos de ferro (B), titânio (C) e alumínio (D), com o ácido sulfúrico como agente lixiviante (A).

O modelo matemático proposto é baseado no modelo do núcleo não reagido. Esse modelo considera que a reação ocorre primeiramente na camada externa da partícula e depois move-se em direção ao interior do sólido, deixando para trás um material completamente convertido e um sólido inerte, denominado de cinza. Durante todo o processo de reação, há um núcleo não reagido que contrai em tamanho à medida que a reação avança. Para esse sistema de reação, são considerados os seguintes estágios de forma sucessiva, conforme apresenta a Figura 2.3 (SOHN e WADSWORTH, 1979; LEVENSPIEL, 1999):



Figura 2.3 - Estágios da reação não catalítica baseado no modelo do núcleo não reagido. Fonte: Adaptado de LEVENSPIEL (1999).

Estágio 1 – Difusão do reagente fluido A através da camada circundante da partícula;

Estágio 2 - Penetração e difusão de A através da camada de cinza;

Estágio 3 - Reação de A com o sólido na superfície do núcleo não reagido;

Estágio 4 – Difusão do produto fluido (P) através da camada de cinza;

Estágio 5 – Difusão de P através da camada de fluido de volta para o interior da solução.

No presente trabalho, para a formulação do modelo matemático, serão considerados os estágios 1, 2 e 3 do modelo do núcleo não reagido, que são as principais etapas controladoras do processo de lixiviação (AYDOGAN *et al.*, 2005; QIU *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2018). No estágio 1, a taxa de transferência de massa de A no filme líquido é dada pela seguinte equação:

$$q_{A_{\infty P}} = a_P N_{A_{\infty P}} = 4\pi r_P^2 K_m \left( C_{A\infty} - C_{A_S} \right)$$
(2.1)

onde  $a_P$  é a área superficial da partícula;  $N_{A_{\infty P}}$  o fluxo do reagente A distante do filme líquido;  $r_P$  o raio da partícula;  $K_m$  o coeficiente de transferência de massa no filme líquido;  $C_{A\infty}$  a concentração de A distante do filme líquido e  $C_{A_S}$  a concentração de A na superfície da partícula. A Eq. (2.1) pode ser reescrita também da seguinte forma:

$$\frac{q_{A_{\infty P}}}{4\pi r_P^2 K_m} = \left(C_{A\infty} - C_{A_S}\right) \tag{2.2}$$

O termo que aparece no denominador da Eq. (2.2),  $4\pi r_p^2 K_m$ , representa a resistência a transferência de massa no filme líquido ( $R_{filme}$ ).

No estágio 2, a taxa de transferência de massa do reagente A na camada de cinza é dada por:

$$q_{Ar_P} = a_P D_{ef} \frac{dC_A}{dr} = 4\pi r^2 D_{ef} \frac{dC_A}{dr}$$
(2.3)

sendo  $q_{Ar_p}$  a taxa de reação do reagente A na camada de cinza e  $D_{ef}$  o coeficiente de difusão efetiva. Como no presente trabalho está sendo avaliado a lixiviação simultânea dos óxidos de ferro, titânio e alumínio, a taxa de transferência de massa na camada de cinza será calculada considerando a média dos raios dos núcleos não reagidos,  $\bar{r} = (r_B + r_c + r_D)/3$ . Portanto, integrando a Eq. (2.3), obtém-se a seguinte expressão:

$$q_{Ar_{p}} = \frac{4\pi D_{ef} \left( C_{A_{s}} - C_{A_{r}} \right)}{\left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{p}} \right)}$$
(2.4)

sendo  $C_{A\bar{r}}$  a concentração de A na superfície  $\bar{r}$ . Multiplicando a Eq. (2.4) por  $\bar{r}/r$ , obtémse:

$$q_{Ar_{p}} = \frac{\left(C_{A_{s}} - C_{A\bar{r}}\right)}{\left(\frac{1 - \bar{r}}{r_{p}}\right)}$$

$$(2.5)$$

$$\frac{1}{4\pi r D_{ef}}$$

O termo que aparece no denominador da Eq. (2.5),  $\frac{\left(1-\frac{\bar{r}}{r_p}\right)}{4\pi \bar{r} D_{ef}}$ , representa a

resistência a transferência de massa na camada de cinza ( $R_{dif}$ ).

O terceiro estágio é representado pelas reações químicas que ocorrem na superfície do núcleo não reagido, que são as reações do ácido sulfúrico com os óxidos de ferro, titânio e alumínio, dado pelas seguintes equações (UZUN e GÜLFEN, 2007; ZAFAR, 2008):

$$Fe_{2}O_{3} + 3H_{2}SO_{4} \xrightarrow{K_{1}} Fe_{2}(SO_{4})_{3} + 3H_{2}O$$

$$(2.6)$$

$$TiO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{K_2} TiOSO_4 + H_2O$$
 (2.7)

$$Al_{2}O_{3}+3H_{2}SO_{4} \xrightarrow{K_{3}} Al_{2}(SO_{4})_{3}+3H_{2}O$$

$$(2.8)$$

sendo  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  as constantes de reação do ácido sulfúrico com relação aos óxidos de ferro, titânio e alumínio, respectivamente. Baseado nas Eqs. (2.6 – 2.8), as taxas de consumo do reagente A nas superfícies dos núcleos não reagidos ( $r_B$ ,  $r_C$  e  $r_D$ ) podem ser apresentadas da seguinte forma:

$$R_{A_{1}}'' = -\frac{1}{S_{B}} \frac{dn_{A_{1}}}{dt} = K_{1} C^{\alpha}_{A_{TB}}$$
(2.9)

$$R_{A_2}'' = -\frac{1}{S_C} \frac{dn_{A_2}}{dt} = K_2 C^{\beta}_{_{Ar_C}}$$
(2.10)

$$R_{A_3}" = -\frac{1}{S_D} \frac{dn_{A_3}}{dt} = K_3 C^{\gamma}_{A_{TD}}$$
(2.11)

sendo  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  as ordens de reação química com relação aos óxidos de ferro, titânio e alumínio, respectivamente;  $C_{A_{T_B}}$ ,  $C_{A_{T_C}}$  e  $C_{A_{T_D}}$  são as concentrações de A nas superfícies  $r_B$ ,  $r_C$  e  $r_D$ , respectivamente;  $n_{A_1}$ ,  $n_{A_2}$  e  $n_{A_3}$  representam o número de mols do reagente A nas reações com os óxidos de ferro, titânio e alumínio, respectivamente;  $S_B$ ,  $S_C$  e  $S_D$ são as áreas das partículas B, C e D, respectivamente.

Somando as Eqs. (2.9 - 2.11), encontra-se a taxa total de consumo de A na superfície  $\bar{r}$ :

$$\frac{dn_{A\bar{r}}}{dt} = -K_1 S_B C^{\alpha}_{_{Ar_B}} - K_2 S_C C^{\beta}_{_{Ar_C}} - K_3 S_D C^{\gamma}_{_{Ar_D}}$$
(2.12)

Multiplicando a Eq. (2.12) por  $\frac{-S_T}{-S_T}$ , obtém-se:

$$-\frac{1}{S_T}\frac{dn_{A\bar{r}}}{dt} = R_{A\bar{r}}^{"} = K_1 \frac{S_B}{S_T} C_{Ar_B}^{\alpha} + K_2 \frac{S_C}{S_T} C_{Ar_C}^{\beta} + K_3 \frac{S_D}{S_T} C_{Ar_D}^{\gamma}$$
(2.13)

onde  $S_T$  é a somatória das áreas  $S_B$ ,  $S_C$  e  $S_D$ . Admitindo que:

$$C_{Ar_B} \approx C_{Ar_C} \approx C_{Ar_D} \approx C_{A\bar{r}}$$
(2.14)

A equação da taxa de reação de A na superfície  $\bar{r}$  assume a seguinte forma:

$$q_{A\bar{r}} = R_{A\bar{r}}^{"}S_{T} = 4\pi \left( K_{1}r_{B}^{2}C_{A\bar{r}}^{\alpha} + K_{2}r_{C}^{2}C_{A\bar{r}}^{\beta} + K_{3}r_{D}^{2}C_{A\bar{r}}^{\gamma} \right)$$
(2.15)

Sendo  $r_B$ ,  $r_C$  e  $r_D$  os raios dos núcleos não reagidos das partículas B, C e D, respectivamente. Rearranjando a Eq. (2.15) e multiplicando-a por  $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}}\right)^2$ , obtém-se:

$$\frac{q_{A\bar{r}}}{4\pi (\bar{r})^2 \left(K_1 \xi_B C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_2 \xi_C C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_3 \xi_D C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)} = C_{A\bar{r}}$$
(2.16)

sendo  $\xi_{\rm B} = \left(\frac{r_{\rm B}}{r}\right)^2$ ,  $\xi_{\rm C} = \left(\frac{r_{\rm C}}{r}\right)^2$  e  $\xi_{\rm D} = \left(\frac{r_{\rm D}}{r}\right)^2$ . O termo que aparece no denominador da Eq. (2.16),  $4\pi \left(\bar{r}\right)^2 \left(K_1 \xi_{\rm B} C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_2 \xi_{\rm C} C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_3 \xi_{\rm D} C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)$ , representa a resistência a transferência de massa pela reação química  $(R_{Rea})$ .

Considerando que a taxa de transferência de massa é constante no processo de lixiviação, obtém-se:

$$q_A \approx q_{A_{\infty P}} \approx q_{A_{r_P}} \approx q_{\bar{A}_r}$$
(2.17)

Portanto, a taxa total de A em função de todas as resistências ao transporte de massa (filme líquido, cama de cinza e reação química) pode ser dada pelo somatório das Eqs. (2.2, 2.5 e 2.16) resultando em:

$$q_{A}\left[\frac{1}{4\pi r_{p}^{2}K_{m}}+\frac{\left(1-\frac{\bar{r}}{r_{p}}\right)}{4\pi \bar{r}D_{ef}}+\frac{1}{4\pi \left(\bar{r}\right)^{2}\left(K_{1}\xi_{B}C_{A\bar{r}}^{\alpha-1}+K_{2}\xi_{C}C_{A\bar{r}}^{\beta-1}+K_{3}\xi_{D}C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)}\right]=C_{A\infty} \qquad (2.18)$$

Na Eq. (2.18), o termo entre colchetes representa a resistência total a transferência de massa no processo de lixiviação,  $R_T$ , conforme a Eq. (2.19):

$$R_{T} = \frac{1}{4\pi r_{P}^{2} K_{m}} + \frac{\left(1 - \frac{\bar{r}}{r_{P}}\right)}{4\pi \bar{r} D_{ef}} + \frac{1}{4\pi \left(\bar{r}\right)^{2} \left(K_{1} \xi_{B} C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_{2} \xi_{C} C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_{3} \xi_{D} C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)}$$
(2.19)

Desse modo, a Eq. (2.18) pode ser reescrita em função da resistência total a transferência de massa no processo:

$$q_A R_T = C_{A\infty} \tag{2.20}$$

Multiplicando a Eq. (2.20) por  $\frac{4\pi r_P^2}{4\pi r_P^2}$  , obtém-se:

$$q_A = \frac{4\pi r_P^2 C_{A\infty}}{R_T^*} \tag{2.21}$$

Sendo:  $R_T^* = R_T 4\pi r_P^2$ . Considerando que  $q_{A\bar{r}} \approx q_A$  e substituindo a Eq. (2.21) na Eq. (2.16), resulta em:

$$\frac{\mathcal{A}\pi r_p^2 C_{A\infty}}{R_T^*} \approx \mathcal{A}\pi \left(\bar{r}\right)^2 C_{A\bar{r}} \left(K_1 \xi_{\rm B} C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_2 \xi_C C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_3 \xi_D C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)$$
(2.22)

$$C_{A\bar{r}} \approx \frac{C_{A\infty}}{\left[\left(\frac{\bar{r}}{r_{P}}\right)^{2} R_{T}^{*}\left(K_{1}\xi_{B}C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{C}C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_{3}\xi_{D}C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)\right]}$$
(2.23)

Admitindo que a reação química é a etapa controladora do processo de lixiviação, a resistência total,  $R_T^*$ , pode ser reduzida ao seu último termo:

$$R_{T_{RQ}}^{*} = \left[\frac{1}{\left(\frac{\bar{r}}{r_{p}}\right)^{2} \left(K_{1}\xi_{B}C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{C}C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_{3}\xi_{D}C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}\right)}\right]$$
(2.24)

Sendo:  $R_{T_{RQ}}^{*}$  a resistência total do processo considerando a reação química como a etapa controladora do processo de lixiviação. Sendo assim, a Eq. (2.23) resulta em:

$$C_{A\bar{r}} \approx \frac{C_{A\bar{x}}}{\left[\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_{p}}\right)^{2} \frac{1}{\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_{p}}\right)^{2} \frac{\left(K_{1}\xi_{B}C^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{C}C^{\beta-1} + K_{3}\xi_{D}C^{\gamma-1}_{A\bar{r}}\right)}{\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_{p}}\right)^{2} \frac{\left(K_{1}\xi_{B}C^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{D}C^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{D}C^{\alpha-1}\right)}{\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_{p}}\right)^{2} \frac{\left(K_{1}\xi_{B}C^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{D}C^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{D}C^{\alpha-1}\right)}{\left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_{p}}\right)^{2} \frac{\left(K_{1}\xi_{B}C^{\alpha-1} + K_{2}\xi_{D}C^{$$

$$C_{A\bar{r}} \approx C_{A\infty} \tag{2.26}$$

Uma vez que é conveniente deduzir as equações cinéticas em termos da conversões dos óxidos de interesse, são apresentadas as seguintes relações:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d\left(\rho_i V_i\right)}{dt} \tag{2.27}$$

$$y_{i} = \frac{m_{i_{0}} - m_{i}}{m_{i_{0}}} = 1 - \frac{m_{i}}{m_{i_{0}}} = 1 - \frac{n_{i}}{n_{i_{0}}} = 1 - \frac{\rho_{i}V_{i}}{\rho_{i}V_{i_{0}}} = 1 - \frac{\rho_{i}V_{i}}{\rho_{i}V}$$
(2.28)

$$\frac{\rho_i V_i}{\rho_i V} = 1 - y_i \quad \therefore \quad \rho_i V_i = \rho_i V \left( 1 - y_i \right)$$
(2.29)

$$\frac{S_{i}}{V} = \frac{4\pi r_{i}^{2}}{\frac{A}{3}} = \frac{3}{r_{p}} \left(\frac{r_{i}}{r_{p}}\right)^{2}$$
(2.30)

sendo:  $\rho$ , V, m, t e y a massa específica, volume, massa, tempo e a conversão, respectivamente. O subscrito i representa, de forma generalizada, as espécies B, C e D. Partindo da Eq. (2.28), encontra-se também a seguinte relação:

$$y_i = 1 - \frac{\not p_i V_i}{\not p_i V} = 1 - \left(\frac{r_i}{r_p}\right)^3 \quad \therefore \quad \left(\frac{r_i}{r_p}\right)^3 = 1 - y_i \tag{2.31}$$

$$\left(\frac{r_i}{r_p}\right) = \left(1 - y_i\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.32}$$

Substituindo as Eqs. (2.29 e 2.32) nas Eqs. (2.27 e 2.30), respectivamente, obtémse:

$$\frac{S_i}{V} = \frac{3}{r_p} \left[ \left( 1 - y_i \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = \frac{3}{r_p} \left( 1 - y_i \right)^{\frac{2}{3}}$$
(2.33)

$$\frac{dn_i}{dt} = -\rho_i V \frac{dy_i}{dt}$$
(2.34)

Baseado na estequiometria do problema, Eqs. (2.6 - 2.8), obtém-se as seguintes relações:

$$dn_B = b dn_{A_1} \quad \therefore \quad dn_{A_1} = \frac{dn_B}{b} \tag{2.35}$$

$$dn_c = cdn_{A_2} \quad \therefore \quad dn_{A_2} = \frac{dn_c}{c} \tag{2.36}$$

$$dn_D = ddn_{A_3} \quad \therefore \quad dn_{A_3} = \frac{dn_D}{d} \tag{2.37}$$

sendo *b* , *c* e *d* os coeficientes estequiométricos das reações do ácido sulfúrico com os óxidos de ferro, titânio e alumínio, respectivamente. Substituindo as Eqs. (2.35 - 2.37) nas Eqs. (2.9 - 2.11), respectivamente, resulta em:

$$R_{A_{1}}'' = -\frac{1}{S_{B}} \frac{dn_{B}}{dt} = bK_{1}C_{A_{r_{B}}}^{\alpha}$$
(2.38)

$$R_{A_2}'' = -\frac{1}{S_C} \frac{dn_C}{dt} = cK_2 C^{\beta}_{A_{r_C}}$$
(2.39)

$$R_{A_3}" = -\frac{1}{S_D} \frac{dn_D}{dt} = dK_3 C^{\gamma}_{_{A'D}}$$
(2.40)

Particularizando as Eqs. (2.33 e 2.34) para cada elemento (B, C e D), e em seguida substituindo nas Eqs. (2.38 - 2.40), obtém-se:

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_1}{r_P \rho_B} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{_{Ar_B}}$$
(2.41)

$$\frac{dy_C}{dt} = \frac{3cK_2}{r_P \rho_C} \left(1 - y_C\right)^{\frac{2}{3}} C^{\beta}_{_{Ar_C}}$$
(2.42)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_3}{r_P \rho_D} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C^{\gamma}_{_{Ar_D}}$$
(2.43)

Considerando que  $C_{Ar_B} \approx C_{Ar_C} \approx C_{Ar_D} \approx C_{A_r^-} \approx C_{A\infty}$  e substituindo nas Eqs. (2.41 - 2.43), obtém-se:

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_1}{r_P \rho_B} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{A\infty}$$
(2.44)

$$\frac{dy_C}{dt} = \frac{3cK_2}{r_P \rho_C} \left(1 - y_C\right)^{\frac{2}{3}} C^{\beta}_{A\infty}$$
(2.45)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_3}{r_P \rho_D} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C_{A\infty}^{\gamma}$$
(2.46)

Embora alguns autores considerem a concentração do agente lixiviante como constante durante o processo de lixiviação, a sua variação é muito grande para ser negligenciada. Desta forma, adaptando-se a equação utilizada por TEKIN *et al.* (2001), obtém-se:

$$C_{A\infty} = C_{A\infty(0)} \left( 1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D \right)$$
(2.47)

onde  $C_{A\infty(0)}$  é a concentração inicial do agente lixiviante e  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são as constantes que representam os fatores de consumo do ácido sulfúrico em relação aos óxidos de ferro, titânio e alumínio, respectivamente. Os valores dessas constantes foram estimados utilizando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Sendo assim, substituindo a Eq. (2.47) nas Eqs. (2.44 – 2.46):

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_1}{r_P \rho_B} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{A^{\alpha(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D\right)^{\alpha}$$
(2.48)

$$\frac{dy_C}{dt} = \frac{3cK_2}{r_P\rho_C} \left(1 - y_C\right)^{\frac{2}{3}} C^{\beta}_{_{Ax(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D\right)^{\beta}$$
(2.49)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_3}{r_P \rho_D} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C^{\gamma}_{_{A\infty(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D\right)^{\gamma}$$
(2.50)

As massas específicas das partículas B, C e D, podem ser obtidas pelas seguintes relações, respectivamente:

$$\rho_B = \frac{x_{B_0} \rho_P}{PMB} \tag{2.51}$$

$$\rho_C = \frac{x_{C_0} \rho_P}{PMC} \tag{2.52}$$

$$\rho_D = \frac{x_{D_0} \rho_P}{PMD} \tag{2.53}$$

sendo  $x_{B_0}$ ,  $x_{C_0}$  e  $x_{D_0}$  as frações iniciais de B, C e D na lama vermelha, respectivamente; *PMB*, *PMC* e *PMD* são os pesos moleculares de B, C e D, respectivamente;  $\rho_P$  a massa específica da partícula. Substituindo as Eqs. (2.51 – 2.53) nas Eqs. (2.48 – 2.50), respectivamente, obtém-se:

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_1 PMB}{r_P x_{B_0} \rho_P} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{A^{\infty(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D\right)^{\alpha}$$
(2.54)

$$\frac{dy_C}{dt} = \frac{3cK_2PMC}{r_P x_{C_0} \rho_P} \left(1 - y_C\right)^{\frac{2}{3}} C^{\beta}_{A^{\alpha(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D\right)^{\beta}$$
(2.55)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_3PMD}{r_P x_{D_0} \rho_P} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C^{\gamma}_{_{A\infty(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D\right)^{\gamma}$$
(2.56)

Com as seguintes condições iniciais:

$$t = 0 \implies y_B = y_C = y_D = 0 \tag{2.57}$$

O sistema de EDOs proposto nas Eqs. (2.54 – 2.57) representa o modelo matemático da cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio e alumínio presentes na lama vermelha, considerando as interações entre os compostos químicos lixiviados e sem restrição da ordem de reação química.

#### 2.4 - PROBLEMAS INVERSOS

Em vários campos da física e da engenharia, as observações diretas de algumas variáveis de interesse são difíceis ou mesmo impossíveis de obter. Nesses casos, deve-se realizar medidas indiretas e, através de modelagem matemática adequada, deve-se obter as informações desejadas. Esse tipo de abordagem de medição indireta é conhecida como problema inverso (KAIPIO e SOMERSALO, 2002).

Matematicamente, problemas inversos são classificados como mal-postos (ALIFANOV, 1994). E o procedimento de solução de um problema inverso, principalmente para estimar um grande número de parâmetros, geralmente envolve sua reformulação como um problema aproximado bem-posto, através da utilização de alguma técnica de regularização (estabilização) (ÖZISIK e ORLANDE, 2000; BECK e ARNOLD, 1977). Para que o problema seja considerado como bem-posto, é necessário que a solução (1) exista, (2) seja única e (3) seja estável sob pequenas alterações nos dados de entrada (HADAMARD, 1923; BECK *et al.*, 1985). Porém, se o problema inverso analisado envolve a estimativa de apenas alguns parâmetros desconhecidos, o uso da norma de mínimos quadrados pode ser considerada estável (ÖZISIK e ORLANDE, 2000).

Para a solução do problema inverso de estimativa dos parâmetros cinéticos de lixiviação da lama vermelha, proposto neste trabalho, utilizou-se a inferência Bayesiana, empregando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings.

A estatística Bayesiana tem apresentado um grande crescimento em suas aplicações em muitas áreas da ciência. Isso se deve principalmente a grandes avanços nas últimas décadas em métodos computacionais (SIVAGANESAN *et al.*, 2003). O objetivo da estatística Bayesiana é obter informações e avaliar a incerteza associada as variáveis de interesse, tendo como base o conhecimento disponível do processo experimental, bem como as informações e modelos das variáveis antes da realização das medidas. A estatística Bayesiana baseia-se nos seguintes princípios (KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

- I. Todas as variáveis presentes no modelo são consideradas aleatórias;
- II. A aleatoriedade descreve o grau de informação ou incerteza sobre a realização dos experimentos;
- III. O grau de informação referente as variáveis é expresso em termos de distribuições de probabilidade;

IV. A solução do problema inverso é a distribuição de probabilidade a posteriori.

A estrutura Bayesiana baseia-se na ideia de que a incerteza final, pósexperimental, de um parâmetro desconhecido do modelo é descrita por uma distribuição de probabilidade, conhecida como distribuição posteriori. Essa distribuição fornece informações das estimativas dos parâmetros condicionada às medidas experimentais e do conhecimento prévio dos parâmetros (SIVAGANESAN *et al.*, 2003).

Supondo que, antes da obtenção dos resultados experimentais, exista algumas informações sobre os parâmetros desconhecidos do modelo, através de experiências laboratoriais anteriores, intervalos de valores fornecidos na literatura, compreensão física do problema avaliado, etc. Na teoria Bayesiana, essas informações são expressas em termos probabilísticos, conhecida como densidade de probabilidade a priori (KAIPIO e SOMERSALO, 2004; SHARIFI *et al.*, 2014).

A distribuição de probabilidade a priori deve expressar o que acredita ser a distribuição do parâmetro de interesse antes da realização dos experimentos (KAIPIO e SOMERSALO, 2002). Uma priori não-informativa é aquela que essencialmente atribui pesos iguais a todos os valores possíveis dos parâmetros. É utilizada quando não há informações pré-experimentais disponíveis sobre os parâmetros. Quando uma priori não-informativa é utilizada, a distribuição posteriori é basicamente determinada pelas medidas experimentais e pelo modelo matemático (SIVAGANESAN *et al.*, 2003).

Outra vantagem da estimativa de parâmetros utilizando técnicas Bayesianas é poder atualizar o conhecimento prévio sobre os parâmetros utilizando os resultados experimentais de alguma saída do modelo. Para esse fim, utiliza-se a função de verossimilhança do modelo, que é a distribuição de probabilidade condicional das medidas experimentais dados os parâmetros (KATTWINKEL e REICHERT, 2017). Uma vez que as medidas experimentais são obtidas, a incerteza sobre parâmetros é (geralmente) reduzida (KAIPIO e FOX, 2011).

Desta forma, a distribuição de probabilidade a posteriori pode ser obtida através do teorema de Bayes, que pode ser escrito como (BOX e TIAO, 1973; KAIPIO e SOMERSALO, 2004; GAMERMAN e LOPES, 2006):

$$\pi_{posteriori} = \pi \left( \mathbf{P} \mid \mathbf{Y} \right) = \frac{\pi \left( \mathbf{P} \right) \pi \left( \mathbf{Y} \mid \mathbf{P} \right)}{\pi \left( \mathbf{Y} \right)}$$
(2.58)

sendo **P** o vetor de parâmetros desconhecidos; **Y** o vetor das variáveis de estado do modelo;  $\pi_{posterior}$  a distribuição de probabilidade a posteriori;  $\pi(\mathbf{P})$  a distribuição de probabilidade a priori;  $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$  a função de verossimilhança e  $\pi(\mathbf{Y})$  a densidade de probabilidade marginal das medidas, que desempenha o papel de uma constante de normalização (BOX e TIAO, 1973; KAIPIO e SOMERSALO, 2004; ORLANDE *et al.*, 2008). O teorema de Bayes pode ser escrito também como sendo proporcional ao produto da verossimilhança e da distribuição de probabilidade a priori (BOX e TIAO, 1973; GAMERMAN e LOPES, 2006):

$$\pi_{posteriori} = \pi \left( \mathbf{P} \mid \mathbf{Y} \right) \propto \pi \left( \mathbf{P} \right) \pi \left( \mathbf{Y} \mid \mathbf{P} \right)$$
(2.59)

De um modo geral, a solução inversa de um problema, dentro da estrutura Bayesiana, pode ser dividida em três subtarefas (KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

- I. Baseado em todas as informações disponíveis para o vetor de parâmetros  $\mathbf{P}$  desconhecido, encontrar uma função de densidade de probabilidade a priori  $\pi(\mathbf{P})$  que represente criteriosamente essa informação anterior;
- II. Encontrar a função de verossimilhança  $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$  que descreva a inter-relação entre as medidas experimentais e os parâmetros desconhecidos do modelo; e
- III. Desenvolver métodos para explorar a função de densidade a posteriori  $\pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y})$ .

Quando não é possível obter analiticamente as correspondentes distribuições posteriores, uma estratégia é fazer uso de algum método baseado em técnicas de Monte Carlo. A inferência baseada em técnicas de simulação consiste em gerar amostras da distribuição de probabilidade a posteriori  $\pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y})$ , de modo que a inferência sobre a distribuição seja obtida a partir de tais amostras. Nesse sentido, uma alternativa é usar o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, que é a classe mais importante de métodos para a geração de amostras a partir de uma distribuição de probabilidade arbitrária (GAMERMAN e LOPES, 2006; KNUPP *et al.*, 2013).

#### 2.4.1 – Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov

O MCMC é a classe mais importante de métodos para a geração de amostras a partir de uma distribuição de probabilidade arbitrária (KAIPIO e FOX, 2011). O nome MCMC combina duas importantes propriedades: Monte Carlo e a Cadeia de Markov. Monte Carlo é a prática de estimar as propriedades de uma distribuição examinando as amostras aleatórias dessa distribuição. Esse benefício é mais pronunciado quando amostras aleatórias são fáceis de gerar e quando as equações da distribuição são difíceis de se obter analiticamente. Por outro lado, a propriedade da Cadeia de Markov estabelece que as amostras aleatórias são geradas por um processo iterativo, onde cada amostra é usada como um degrau para gerar a próxima, por isso a cadeia. Uma propriedade especial da cadeia é que, embora cada nova amostra dependa da anterior, novas amostras não dependem de nenhuma amostra antes da anterior (essa é a propriedade Markov). Por isso o MCMC é particularmente útil na inferência Bayesiana, devido ao foco em distribuições posteriores, que muitas vezes são difíceis de se resolver de forma analítica (RAVENZWAAIJ *et al.*, 2018).

A cadeia de Markov é construída como uma sequência de variáveis aleatórias,  $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, ..., \mathbf{P}^{(n)}\}$ , de modo que, o próximo estado,  $\mathbf{P}^{(i+1)}$ , seja obtido de uma distribuição  $q(\mathbf{P}^{(i+1)} | \mathbf{P}^{(i)})$  que depende somente do estado atual da cadeia,  $\mathbf{P}^{(i)}$ , mas não explicitamente de estados anteriores. Essa sequência é chamada de Cadeia de Markov e  $q(\mathbf{P}^{(i+1)} | \mathbf{P}^{(i)})$  é chamado de *kernel* de transição ou densidade de transição da cadeia. A eficiência do método, no entanto, não é atribuída somente a propriedade Markov, mas também devido ao fato de que as distribuições são melhoradas em cada etapa da simulação, no sentido de convergir para a distribuição de equilíbrio. Para um espaço amostral *A*, a cadeia de Markov pode ser matematicamente representada pela Eq. (2.60) (GILKS *et al.*, 1995; NEWMAN e BARKEMA, 1999; GELMAN *et al.*, 2003; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007; KAIPIO e FOX, 2011):

$$q\left(\mathbf{P}^{(i)} \in A \mid \mathbf{P}^{(0)}, ..., \mathbf{P}^{(i-1)}\right) = q\left(\mathbf{P}^{(i)} \in A \mid \mathbf{P}^{(i-1)}\right)$$
(2.60)

De uma maneira geral, todas as probabilidades de transição em uma cadeia de Markov devem satisfazer duas condições: (1) elas não devem variar com o tempo; e (2) devem depender apenas das propriedades dos estados atuais, e não de quaisquer outros estados pelos quais o sistema tenha passado (NEWMAN e BARKEMA, 1999). O núcleo de qualquer abordagem do MCMC é mais precisamente definido pelo seu *kernel* de transição (ROBERT e CASELLA, 1999; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007; KAIPIO e FOX, 2011):

$$q_{ij} = q(i \to j) = q(\mathbf{P}^{(i+1)} = j | \mathbf{P}^{(i)} = i)$$
(2.61)

A Eq. (2.61) define a probabilidade condicional de que o processo, estando no estado atual *i*, mova-se para o estado *j* na próxima etapa. Todos os algoritmos usados para a implementação do MCMC utilizam da mesma estrutura básica, mas diferem na forma com que o *kernel* de transição é definido.

Para a distribuição de  $\mathbf{P}^{(i)}$  convergir para a distribuição de equilíbrio, a cadeia precisa satisfazer três propriedades importantes (GILKS *et al.*, 1995; NEWMAN e BARKEMA, 1999; MIGON e GAMERMAN, 1999; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007):

- Ser irredutível. Essa propriedade é necessária para permitir que a cadeia esqueça o ponto de partida, pois qualquer estado pode ser alcançado a partir de qualquer ponto de partida em um número finito de iterações. Esta é essencialmente uma condição de conexão probabilística;
- A cadeia também deve ser aperiódica, ou seja, que não haja estados que se repitam periodicamente. Essa propriedade permite evitar o comportamento cíclico dos estados gerados na cadeia;
- Ser homogênea, isto é, as probabilidades de transição de um estado para outro são invariantes.

Uma condição para se obter uma única distribuição estacionária é que o processo satisfaça à seguinte equação de balanço (NEWMAN e BARKEMA, 1999; GAMERMAN e LOPES, 2006; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007):

$$q(i \to j)q_i(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) = q(j \to i)q_j(\mathbf{P} | \mathbf{Y})$$
(2.62)

sendo  $q_i(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$  e  $q_j(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$  as probabilidades dos estados distintos da distribuição de interesse. A equação de balanço garante que, a probabilidade com que o sistema se move do estado *i* para o estado *j*, é a mesma em que ele se move de *j* para *i*.

Em termos gerais, os valores iniciais da cadeia de Markov estão distantes da distribuição de equilíbrio e devem ser descartados. Este período, em que a cadeia de Markov ainda não atingiu a distribuição estacionária, é conhecido como estados de aquecimento da cadeia de Markov. A supressão desses valores melhora a precisão das estimativas (GILKS *et al.*, 1995; GAMERMAN e LOPES, 2006; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007).

Para implementação da Cadeia de Markov, os dois procedimentos mais comumente utilizados são o algoritmo de Metropolis-Hastings (utilizado neste trabalho) e o amostrador de Gibbs (KAIPIO e SOMERSALO, 2004).

### 2.4.2 – Algoritmo de Metropolis-Hastings

O algoritmo de Metropolis-Hastings usa a mesma ideia dos métodos de aceitação/rejeição; isto é, um valor é gerado a partir de uma distribuição auxiliar e é aceita com uma dada probabilidade. Esse mecanismo garante a convergência da cadeia para a distribuição de equilíbrio e evita que a estimativa do parâmetro fique presa em uma região de mínimo/máximo local (METROPOLIS *et al.*, 1953; HASTINGS, 1970; KNUPP *et al.*, 2013; KUMAR e NAGARAJAN, 2018).

A implementação do algoritmo de Metropolis-Hastings inicia com a seleção de uma distribuição de proposta  $q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$ , que é usada para gerar um novo candidato  $\mathbf{P}^*$ dado o estado atual  $\mathbf{P}^{(i-1)}$  da Cadeia de Markov. Uma vez que esta distribuição tenha sido selecionada, o algoritmo de Metropolis-Hastings pode ser implementado repetindo as seguintes etapas (MIGON e GAMERMAN, 1999; KAIPIO e SOMERSALO, 2004; MOREIRA *et al.*, 2016):

- I. Gera-se um valor candidato  $\mathbf{P}^*$  a partir da distribuição de proposta  $q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$ ;
- II. Calcula-se a aceitação do valor candidato através da razão de Hastings:

$$RH\left(\mathbf{P}^{(i-1)} \mid \mathbf{P}^{*}\right) = \min\left[1, \frac{\pi\left(\mathbf{P}^{*} \mid \mathbf{Y}\right)q\left(\mathbf{P}^{(i-1)}, \mathbf{P}^{*}\right)}{\pi\left(\mathbf{P}^{(i-1)} \mid \mathbf{Y}\right)q\left(\mathbf{P}^{*}, \mathbf{P}^{(i-1)}\right)}\right]$$

III. Gera-se um valor aleatório u uniformemente distribuído, isto é  $u \sim U(0,1)$ ;

IV. Se  $u \le RH$  faça  $\mathbf{P}^i = \mathbf{P}^*$ . De outra forma,  $\mathbf{P}^i = \mathbf{P}^{(i-1)}$ ;

V. Volte ao passo I para gerar a sequência  $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, ..., \mathbf{P}^{(n)}\}$ .

Nos casos em que o *kernel* de transição utilizado seja uma distribuição simétrica, como é o caso do presente trabalho, isto é,  $q(\mathbf{P}^{(i-1)}, \mathbf{P}^*) = q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$ , a segunda etapa do algoritmo de Metropolis-Hastings pode ser reduzida a (KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

$$RH\left(\mathbf{P}^{(i-1)} \mid \mathbf{P}^{*}\right) = \min\left[1, \frac{\pi\left(\mathbf{P}^{*} \mid \mathbf{Y}\right)}{\pi\left(\mathbf{P}^{(i-1)} \mid \mathbf{Y}\right)}\right]$$
(2.63)

Desta forma, uma sequência é gerada para representar a distribuição de probabilidade a posteriori e a inferência dessa distribuição é obtida a partir da inferência nas amostras  $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, ..., \mathbf{P}^{(n)}\}$ . Os valores de  $\mathbf{P}^{(i)}$  devem ser ignorados até que a cadeia tenha convergido para o equilíbrio (GILKS *et al.*, 1995; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007; NAVEIRA-COTTA *et al.*, 2010).

#### 2.4.3 – Análises dos coeficientes de sensibilidade

O coeficiente de sensibilidade é definido como sendo uma medida da sensibilidade das variáveis de estado com relação às variações no parâmetro desconhecidos do modelo. Matematicamente, o coeficiente de sensibilidade é representado pela derivada da variável de estado em relação ao parâmetro desconhecido do modelo, conforme apresenta a Eq. (2.64) (BECK *et al.*, 1985; ÖZISIK e ORLANDE, 2000).

$$J_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial P_j} \tag{2.64}$$

sendo  $J_{ij}$  o coeficiente de sensibilidade do modelo com relação a variável de estado  $y_i$  e ao parâmetro  $P_i$ .

Conforme indica a análise de sensibilidade, pequenos valores de magnitude de  $J_{ij}$  indicam que grandes variações em  $P_j$  resultarão em pequenas mudanças em  $y_i$ , o que na prática representa que a estimativa desse parâmetro pode ser extremamente difícil, basicamente porque um mesmo valor de  $y_i$  pode ser obtido para uma ampla faixa de valores de  $P_j$  (ÖZISIK e ORLANDE, 2000).

Quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos, têm-se que  $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}| \approx 0$ . Para esse caso, o problema inverso é caracterizado como mal-condicionado. Outro caso em que  $|\mathbf{J}^T \mathbf{J}|$  pode ser nulo, ocorre quando qualquer coluna de  $\mathbf{J}$  puder ser expressa como uma combinação linear das outras colunas, ou seja, quando existir dependência linear (BECK e ARNOLD, 1977; ÖZISIK e ORLANDE, 2000). Portanto, se os resultados dos coeficientes de sensibilidade forem pequenos ou correlacionados entre si, o problema de estimativa dos parâmetros torna-se difícil e muito sensível a erros de medição (BECK *et al.*, 1985). Por isso, a análise de sensibilidade desempenha um papel importante na análise de estimativa de parâmetros (ÖZISIK e ORLANDE, 2000).

Em problemas que envolvem parâmetros com diferentes ordens de magnitude, é comum utilizar a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, conforme apresenta a Eq. (2.65) (BECK *et al.*, 1985; ÖZISIK e ORLANDE, 2000):

$$X_{P_{ij}} = P_j \frac{\partial y_i}{\partial P_j}$$
(2.65)

sendo  $X_{P_{ij}}$  o coeficiente de sensibilidade reduzido do modelo com relação a variável de estado  $y_i$  e ao parâmetro  $P_j$ . Conforme apresenta a Eq. (2.65), o coeficiente de sensibilidade reduzido tem a mesma unidade que a variável de estado, o que possibilita identificar de forma adequada as magnitudes dos coeficientes de sensibilidade e as eventuais dependências lineares entre os parâmetros estimados.

Para o tratamento das derivadas apresentadas no modelo matemático, Eqs. (2.54 - 2.57), utilizou-se a aproximação por diferenças finitas centradas. A Eq. (2.66) apresenta a formulação utilizada para a avaliação dos coeficientes de sensibilidade reduzidos.

$$X_{P_{ij}} \approx \frac{y_i \left(P_1, P_2, ..., P_j + \Delta P_j, ..., P_{NPar}\right) - y_i \left(P_1, P_2, ..., P_j - \Delta P_j, ..., P_{NPar}\right)}{2\Delta}$$
(2.66)

sendo *NPar* o número de parâmetros desconhecidos do modelo; e  $\Delta$  representa uma pequena variação que é aplicada no parâmetro de interesse, cujo valor utilizado no presente trabalho foi de 10<sup>-5</sup>, a qual está de acordo com o proposto por ÖZISIK e ORLANDE (2000). As análises de sensibilidade reduzida foram realizadas em função dos óxidos de ferro e titânio, uma vez que esses óxidos são os que possuem medidas experimentais.

Verifica-se na Eq. (2.66), que o cálculo do coeficiente de sensibilidade reduzido requer que o modelo matemático seja resolvido o dobro de vezes da quantidade de parâmetros que serão estimados, ou seja,  $2 \times NPar$  vezes, o que na prática pode representar um elevado custo computacional (ÖZISIK e ORLANDE, 2000).

## 2.5 – METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA INVERSO E ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Considerando o modelo matemático apresentado nas Eqs. (2.54 - 2.57), será representado como  $\mathbf{Y}^{VE}$  o vetor das variáveis de estado e  $\mathbf{P}$  o vetor das variáveis que contêm os parâmetros que serão estimados no modelo matemático, na seguinte forma:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} K_1, K_2, K_3, \alpha, \beta, \gamma, \alpha_0, \alpha_1, \alpha_2 \end{bmatrix}$$
(2.67)

$$\mathbf{Y}^{VE} \equiv \begin{bmatrix} y_B, y_C, y_D \end{bmatrix}$$
(2.68)

Sendo que, os únicos óxidos que possuem medidas experimentais são os de ferro,  $y_B$ , e titânio,  $y_C$ . Sendo assim, serão utilizadas as medidas experimentais desses óxidos para a estimativa dos parâmetros cinéticos do alumínio, conforme apresentado na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Obtenção dos parâmetros cinéticos de lixiviação do óxido de alumínio a partir das medidas experimentais de ferro e titânio.

De acordo com a Figura 2.4, a partir das medidas experimentais dos óxidos de ferro e titânio, será possível resolver o problema inverso e obter as estimativas para os parâmetros. Com a obtenção das estimativas dos parâmetros, será resolvido o modelo direto e serão obtidos as estimativas de ferro, titânio e alumínio. A confiabilidade na estimativa da conversão de alumínio a partir das medidas de ferro e titânio, deve-se ao fato de que essas conversões estão todas relacionadas, conforme foi apresentado no modelo matemático, Eqs. (2.54 - 2.57).

Assumindo que os erros das variáveis medidas são aditivos e não-correlacionados, com distribuição normal, média zero, e matriz de covariância conhecida, a função de verossimilhança é dada por (BECK e ARNOLD, 1977; ORLANDE *et al.*, 2011):

$$\pi \left( \mathbf{Y} \mid \mathbf{P} \right) = \left( 2\pi \right)^{-N_m/2} \left| \mathbf{W} \right|^{-1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \mathbf{Y}^{\exp} - \mathbf{Y} \right)^T \mathbf{W}^{-1} \left( \mathbf{Y}^{\exp} - \mathbf{Y} \right) \right]$$
(2.69)

sendo  $\mathbf{Y}^{\text{exp}}$  o vetor das medidas experimentais e  $\mathbf{Y}$  o vetor das estimativas de conversão (somente para os óxidos de ferro e titânio) obtidos a partir da solução do modelo matemático, Eqs. (2.54 - 2.57), em função dos parâmetros estimados,  $\mathbf{P}$ . O sobrescrito T representa a transposição do vetor;  $\mathbf{W}$  é a matriz de covariância das medidas experimentais e  $N_m$  o número total de medidas experimentais.

Problemas de estimativa de parâmetros consistem em escolher dentre os valores possíveis para o parâmetro, o valor que maximiza a probabilidade de obter a amostra de dados que foram obtidos experimentalmente. Nesse sentido, uma abordagem bastante comum é maximizar a função de verossimilhança, a qual pode ser obtida através da minimização da função objetivo. A minimização da função objetivo é realizada por meio da minimização do expoente da função de verossimilhança, Eq. (2.69) (BECK e ARNOLD, 1977; ORLANDE *et al.*, 2011):

$$S(\mathbf{P}) = \left[ \left( \mathbf{Y}^{\exp} - \mathbf{Y} \right)^T \mathbf{W}^{-1} \left( \mathbf{Y}^{\exp} - \mathbf{Y} \right) \right]$$
(2.70)

Portanto, maximizar a função de verossimilhança é equivalente a minimizar a função objetivo,  $S(\mathbf{P})$ . Para medidas não-correlacionadas, a matriz de covariância é dada por (BECK e ARNOLD, 1977):

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} \sigma_{1}^{2} & & 0 \\ & \sigma_{2}^{2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \sigma_{N_{m}}^{2} \end{bmatrix}$$
(2.71)

Sendo  $\sigma$  o desvio padrão das medidas. Supondo que os parâmetros **P** tenham uma distribuição de probabilidade a priori gaussiana, com média  $\mu$  e matriz de covariância **V**, a distribuição a priori para os parâmetros pode ser escrita como (BECK e ARNOLD, 1977; KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

$$\pi(\mathbf{P}) = (2\pi)^{-N_P/2} |\mathbf{V}|^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2} (\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu})\right]$$
(2.72)

sendo  $N_P$  o número de parâmetros a ser estimados. Neste caso, as estimativas para os parâmetros podem ser obtidas através da maximização da distribuição de probabilidade a posteriori, que é obtida através da minimização da função objetivo dada por (BECK e ARNOLD, 1977; KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

$$S_{MAP}(\mathbf{P}) = (\mathbf{Y}^{exp} - \mathbf{Y})^T \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{Y}^{exp} - \mathbf{Y}) + (\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu})^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu})$$
(2.73)

As estimativas iniciais adotadas para os parâmetros, em todas as condições experimentais avaliadas, foram obtidas, inicialmente, através da aplicação de um método de otimização. O método consistiu na criação de um vetor com uma determinada quantidade de elementos e com valores selecionados aleatoriamente dentro de um amplo espaço de busca. Os valores definidos para os parâmetros, foram os que, ao resolverem o modelo matemático, proporcionaram a menor diferença quadrática entre as variáveis de conversão medidas e as estimadas.

Em seguida, utilizando uma distribuição de probabilidade a priori uniforme, foram estimados todos os parâmetros para as três temperaturas (60, 80 e 90 °C) de forma simultânea, com a imposição de que as ordens de reação e as constantes de consumo do ácido fossem as mesmas para as três temperaturas, uma vez que, admitiu-se que esses parâmetros não dependem dessa variável. Porém, os resultados obtidos das estimativas

não apresentaram uma boa concordância com as medidas experimentais. Desta forma, adotou-se uma abordagem de estimativa em três etapas.

Na primeira etapa, as ordens de reação e as constantes de consumo do ácido foram estimadas como dependentes da temperatura, ou seja, foram estimados diferentes valores desses parâmetros para cada temperatura analisada. Em seguida, na segunda etapa, foram utilizadas as informações a priori obtidas da primeira etapa, porém com um aumento da restrição para um conjunto de duas temperaturas, sendo imposto que esses parâmetros deveriam ser iguais para as duas temperaturas analisadas. Nesse sentido, foram avaliadas todas as combinações possíveis para as temperaturas, as quais foram: 60 e 80 °C; 60 e 90 °C e 80 e 90 °C. Na terceira etapa foi imposto a última restrição, de que os parâmetros fossem os mesmos para as três temperaturas, utilizando como informação a priori os resultados obtidos da etapa anterior. Esse método foi utilizado, uma vez que, não há disponível na literatura informações sobre os valores desses parâmetros, para casos em que seja considerado a lixiviação simultânea dos óxidos de ferro, titânio e alumínio com variação das ordens de reação.

Com a obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros e dos resultados das análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, optou-se por adotar uma distribuição de probabilidade a priori uniforme, para os parâmetros linearmente independentes e com alta sensibilidade, e uma distribuição gaussiana para aqueles com menor sensibilidade e dependência linear. As estimativas iniciais de cada parâmetro, assim como as informações das escolhas das prioris para cada caso, estão apresentados na Tabela 2.2, tanto para a lama vermelha calcinada quanto para a não calcinada.

	LVC		LVN		
Parâmetro	20%	30%	20%	30%	Distribuição
	]	Estimati			
$K_1(60) \times 10^{10}$	6,00	71,26	35,99	59,38	Uniforme
$K_1(80) \times 10^9$	4,46	20,81	22,17	71,99	Uniforme
$K_1(90) \times 10^9$	1,56	12,00	7,81	41,00	Uniforme
$K_2(60) \times 10^{16}$	2,30	0,77	4,78	4,00	Gaussiana
$K_2(80) \times 10^{15}$	1,97	0,48	3,97	7,43	Gaussiana
$K_2(90) \times 10^{15}$	6,90	2,77	13,33	46,65	Gaussiana
$K_3(60) \times 10^{11}$	3,15	0,60	5,09	2,03	Gaussiana
$K_3(80) \times 10^{10}$	1,85	0,25	2,93	3,52	Gaussiana
$K_3(90) \times 10^{10}$	5,84	2,39	10,47	20,86	Gaussiana
α	1,36	1,10	1,23	1,18	Gaussiana
$\beta$	2,08	2,09	2,08	2,04	Gaussiana
γ	1,58	1,70	1,62	1,67	Gaussiana
$lpha_{_0}$	0,22	0,01	0,01	0,03	Gaussiana
$\alpha_1$	0,02	1,92	3,50	0,08	Gaussiana
$lpha_2$	1,74	0,61	0,52	1,92	Gaussiana

Tabela 2.2 – Estimativas iniciais da LVC e da LVN lixiviadas a 20 e 30% (v/v) de  $H_2SO_4$ .

Os parâmetros com distribuição de probabilidade a priori gaussiana, tiveram seus valores médios centrados nos resultados obtidos da análise preliminar com a priori uniforme, considerando um desvio padrão de 0,1% do seu valor médio.

Estabeleceu-se como limites de distribuição, que todos os parâmetros deveriam ser positivos e que não ultrapassem a magnitude de 10 vezes o valor da estimativa inicial. Com exceção das ordens de reação, em que foi adotado como limites inferiores e superiores os valores de 0 e 3, respectivamente, os quais estão de acordo com a faixa de valores de ordens de reação apresentados na literatura (AYDOGAN *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; SHEIK *et al.*, 2013; QIU *et al.*, 2014; SEISKO *et al.*, 2018).

A Tabela 2.3 apresenta os valores dos parâmetros que não foram estimados, porém que são necessários para a solução do modelo matemático. Esses valores foram obtidos a partir da caracterização do resíduo antes do processo de lixiviação.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
b	1/3	$x_{B_0}$ -LVN	0,2954
С	1	$x_{C_0}$ -LVN	0,0406
d	1/3	$x_{D_0}$ -LVN	0,2254
$C_{A \propto (0) - 20\%} \left( mol  /  L  ight)$	3,67	PMB(Kg / mol)	159,69x10 <sup>-3</sup>
$C_{A \propto (0) - 30\%} \left( mol  /  L  ight)$	5,43	PMC(Kg / mol)	79,87x10 <sup>-3</sup>
$x_{B_0}$ -LVC	0,3488	PMD(Kg / mol)	101,96x10 <sup>-3</sup>
$x_{C_0}$ -LVC	0,0453	$r_{P}(m)$	1,93x10 <sup>-5</sup>
$x_{D_0}$ -LVC	0,2570	$ \rho_P(Kg/m^3) $	$2,61 \times 10^3$

Tabela 2.3 – Variáveis utilizadas na lixiviação da LVC e LVN.

A seguir, a Figura 2.5 apresenta o fluxograma do algoritmo utilizado na estimativa dos parâmetros cinéticos da lixiviação do ferro, titânio e alumínio presentes na lama vermelha.


Figura 2.5 - Algoritmo para a estimativa dos parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha.

Conforme apresenta o fluxograma da Figura 2.5, inicialmente foi definido o número de estados da cadeia de markov, N, que foi de  $3x10^5$ . O passo de procura utilizado, **W**, foi de  $3x10^{-3}$  e  $5x10^{-5}$  para a distribuição uniforme e gaussiana, respectivamente. O contador de iterações da cadeia e a aceitação das distribuições de proposta é iniciado em i = 0 e j = 0, respectivamente. Os valores das estimativas iniciais do vetor de parâmetros,  $\mathbf{P}^{(i-1)}$ , estão de acordo com os apresentados na Tabela 2.2.

A cada iteração da cadeia de markov, o contador i é atualizado em i +1, até o limite do número de estados N. Gera-se então um número aleatório a partir de uma distribuição uniforme entre zero e um, U(0,1), sendo definido como  $\mathcal{U}$ . Uma distribuição de proposta  $q(\mathbf{P}^*, \mathbf{P}^{(i-1)})$  é utilizada para gerar um novo vetor de parâmetros candidato,  $\mathbf{P}^*$ , dado o estado atual da cadeia,  $\mathbf{P}^{(i-1)}$ . Esse novo vetor de parâmetros,  $\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{(i-1)}(1+w\varepsilon)$ , é gerado de maneira aleatória a partir de um kernel de transição gaussiano, que tem como média  $\mathbf{P}^{(i-1)}$  e desvio padrão  $\mathbf{wP}^{(i-1)}$ , sendo  $\boldsymbol{\varepsilon}$  uma variável aleatória vindo de uma distribuição de probabilidade gaussiana com média zero e desvio padrão igual a 1, N(0,1).

Os novos pontos gerados a partir da distribuição de proposta serão aceitos/rejeitados com probabilidade dada pela razão de Hastings, Eq. (2.63). O resultado obtido é então comparado com o valor gerado da distribuição uniforme  $\mathcal{U} \sim U(0,1)$ . Se  $u \leq RH$ , aceita-se o novo vetor de parâmetros candidato e faz-se  $\mathbf{P}^i = \mathbf{P}^*$ , caso contrário, u > RH, rejeita-se e faz-se  $\mathbf{P}^i = \mathbf{P}^{(i-1)}$ .

Cada vez que a distribuição de proposta é aceita, há o incremento do contador de j para j +1 e o vetor de parâmetros e a posteriori são atualizados. Caso contrário, ou seja, a distribuição de proposta não seja aceita, não são atualizados o contador j, a posteriori e nem o vetor de parâmetros.

É importante monitorar a taxa de aceitação no algoritmo, pois uma baixa taxa de aceitação representa que a cadeia permaneceu no mesmo estado durante muitas iterações. Por outro lado, uma alta taxa de aceitação, pode ter como consequência uma demora muito grande para que se estabeleça a convergência da cadeia para a distribuição de equilíbrio. Portanto, a taxa de aceitação deve ser controlada a partir da escolha da distribuição de proposta, de modo a permitir que a cadeia tenha grandes deslocamentos, mas com chances reais de aceitação (GILKS *et al.*, 1995; GAMERMAN e LOPES, 2006).

## 2.6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 2.6.1 - Análises de estimativa dos parâmetros cinéticos

A análise experimental realizada neste trabalho teve como finalidade a obtenção dos dados experimentais da cinética de lixiviação dos óxidos de ferro e titânio, variandose a temperatura de lixiviação e a concentração do agente lixiviante. As análises espectrofotométricas realizadas nas amostras líquidas, coletadas durante o processo de lixiviação, permitiram a quantificação das conversões desses óxidos durante o processo. Para as medidas experimentais, considerou-se um desvio padrão constante com valor de 10% em relação a conversão máxima de cada óxido. Os resultados das estimativas são apresentadas considerando um intervalo de credibilidade (IC) de 99%, o qual foi obtido utilizando os valores dos parâmetros estimados após as amostras de aquecimento da cadeia, conforme pode ser visualizado na Figura 2.6, as quais apresentam os estados das cadeias de markov de apenas alguns dos parâmetros estimados.



Figura 2.6 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_1(60)$ , b)  $K_3(90)$  e 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> c)  $\alpha$ , d)  $\alpha_2$ .

A Figura 2.6 apresenta apenas alguns resultados dos estados das Cadeias de Markov. Os resultados de todas as análises podem ser encontrados no Apêndice I. Para a representação da distribuição de probabilidade a posteriori dos parâmetros, deve-se considerar os estados obtidos após a convergência da cadeia de markov para a distribuição de equilíbrio (GILKS *et al.*, 1995; GAMERMAN e LOPES, 2006; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007). Como nas análises dos resultados apresentados na Figura 2.6,

verificou-se que a distribuição de equilíbrio foi alcançada em diferentes estados da cadeia, considerou-se como aquecimento da cadeia 10<sup>5</sup> estados. A distribuição de probabilidade a posteriori é representada através das médias e dos intervalos de credibilidade de 99% das amostras a partir do aquecimento das cadeias. Os resultados das estimativas dos parâmetros estão expostos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Estimativa dos parâmetros (média e IC) da LVC e LVN lixiviadas a 20 e 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	LV	VC	LVN		
Parametro	20%	30%	20%	30%	
$V(60) \times 10^{10}$	2,76	32,35	16,67	30,53	
$\mathbf{K}_1(00) \times 10$	(2,49;3,05)	(29,44;34,50)	(15,27;18,19)	(28,08; 33,17)	
$V(80) \times 10^9$	2,06	9,46	10,20	40,00	
$\mathbf{K}_1(00) \times 10$	(1,81;2,32)	(8,87; 10,46)	(9,16;11,49)	(36,22;44,29)	
$V(00) \times 10^9$	7,23	57,33	36,96	254,37	
$\mathbf{K}_1(90) \times 10$	(6,45;8,30)	(50,73;62,76)	(31,66; 42,65)	(216,41;289,82)	
$V(60) \times 10^{16}$	4,61	1,54	9,57	8,00	
$\mathbf{K}_2(00) \times 10$	(4,60;4,62)	(1,53;1,55)	(9,54;9,59)	(7,98; 8,02)	
$V(90) \times 10^{15}$	2,46	0,60	4,96	9,28	
$\mathbf{K}_2(00) \times 10$	(2,45;2,47)	(0,59;0,61)	(4,95;4,97)	(9,26;9,30)	
$K(00) \times 10^{15}$	9,86	3,96	19,04	66,65	
$\mathbf{K}_2(90) \times 10$	(9,84;9,89)	(3,95; 3,97)	(19,01 ; 19,08)	(66,48;66,77)	
$K(60) \times 10^{11}$	4,50	0,85	7,27	2,90	
$K_3(00) \times 10$	(4,49;4,51)	(0,84;0,86)	(7,25;7,29)	(2,89; 2,91)	
$K(80) \times 10^{10}$	1,68	0,22	2,67	3,20	
$K_3(00) \times 10$	(1,67; 1,69)	(0,21;0,23)	(2,65; 2,68)	(3,19;3,21)	
$K(90) \times 10^{10}$	5,31	2,17	9,52	1,90	
M <sub>3</sub> (90)×10	(5,30;5,32)	(2,16;2,18)	(9,49;9,55)	(1,89;1,91)	
a	1,71	1,38	1,53	1,47	
u	(1,70;1,72)	(1,37;1,39)	(1,52;1,54)	(1,46;1,48)	
ß	2,97	2,98	2,97	2,92	
$\rho$	(2,96; 2,98)	(2,97; 2,99)	(2,96; 2,98)	(2,91;2,93)	
γ	1,97	2,13	2,02	2,08	
/	(1,96;1,98)	(2,12;2,14)	(2,01;2,03)	(2,07;2,09)	
$\alpha_0 \times 10^3$	201,6	6,6	3,4	23,7	
	(201,1;202,0)	(6,5;6,7)	(3,3;3,5)	(23,6;23,8)	
a	0,02	1,74	3,18	0,07	
$\alpha_1$	(0,01;0,03)	(1,73;1,75)	(3,17;3,19)	(0,06;0,8)	
<i>a</i>	1,59	0,55	0,47	1,74	
$\boldsymbol{\omega}_2$	(1,58;1,60)	(0,54;0,56)	(0,46;0,48)	(1,73;1,75)	

Os resultados apresentados na Tabela 2.4, mostraram que a constante de reação aumentou com o aumento da temperatura. Nota-se também que os valores das ordens de

reação, obtidos para todos os casos, possuem valores próximos entre si. Isso está relacionado ao fato de que esses valores são referentes ao mesmo processo de reação, nas mesmas condições, com variação apenas da temperatura e concentração do agente lixiviante. As ordens de reação para os óxidos de ferro, titânio e alumínio, apresentaram valores em média de 1,52; 2,96 e 2,05, respectivamente.

Na Tabela 2.5 são comparados os resultados das médias das constantes de reação obtidas neste trabalho com as de outros autores que também estudaram a cinética de lixiviação da lama vermelha.

	L	VC	Ľ	VN	MAGAIHÃES	UZUN e
Parâmetro	20%	30%	20%	30%	et al. (2015)	GÜLFEN
						(2007)
$K_1(60) \times 10^{10}$	2,76	32,35	16,67	30,53	1,76	$2,3x10^{7}$
$K_1(80) \times 10^9$	2,06	9,46	10,20	40,00	9,48	$3,32 \times 10^7$
$K_1(90) \times 10^9$	7,23	57,33	36,96	254,37	20,7	-
$K_2(60) \times 10^{16}$	4,61	1,54	9,57	8,00	$4,32 \times 10^{6}$	-
$K_2(80) \times 10^{15}$	2,46	0,60	4,96	9,28	$7,20 \times 10^5$	-
$K_2(90) \times 10^{15}$	9,86	3,96	19,04	66,64	8,88x10 <sup>5</sup>	-
$K_3(60) \times 10^{11}$	4,50	0,85	7,27	2,90	-	6x10 <sup>8</sup>
$K_3(80) \times 10^{10}$	1,68	0,22	2,67	3,20	-	$7x10^{7}$
$K_3(90) \times 10^{10}$	5,31	2,17	9,52	1,90	-	-

Tabela 2.5 - Resultados das médias das constantes de reação da LVC e LVN em comparação com dados da literatura.

"-" Representa não determinado.

Verifica-se na Tabela 2.5 que a estimativa da constante de reação do ferro obtida por MAGALHÃES *et al.* (2015), está próxima à obtida no presente trabalho. Porém, uma maior diferença é observada para a constante de reação do titânio. Isso se deve, principalmente, ao fato de que esses autores consideraram uma cinética de reação de primeira ordem, tanto para o óxido de ferro, quanto para o titânio. E, conforme foi observado na estimativa das ordens de reação do titânio, Tabela 2.4, verificou-se que a cinética de lixiviação do óxido de titânio possui um valor médio de ordem de reação de 2,96. Por outro lado, os obtidos por UZUN e GÜLFEN (2007) estão diferentes dos obtidos no presente trabalho e também por MAGALHÃES *et al.* (2015). Isso se deve a três motivos: primeiro que esses autores consideraram uma cinética de primeira ordem; segundo que eles estimaram a constante de reação aparente; e terceiro que eles utilizaram apenas 4 medidas experimentais obtidas nos primeiros minutos da lixiviação (90 min).

A Figura 2.7 apresenta apenas algumas das análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos. Essas análises foram realizadas antes das estimativas dos parâmetros.



Figura 2.7 – Coeficientes de sensibilidade reduzidos da a) LVC a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e b) LVN a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Os resultados apresentados na Figura 2.7 mostram que os parâmetros apresentaram magnitude considerável com relação às medidas experimentais de ferro. Esses resultados indicam que pequenas variações nesses parâmetros, resultarão em grandes mudanças nas estimativas de conversão do óxido de ferro. Porém, verifica-se que o parâmetro  $\alpha_0$  apresentou sensibilidade nula. Por outro lado, os parâmetros  $K_3(90)$  e  $\alpha_2$  apresentaram dependência linear entre si.

Para os parâmetros com baixa sensibilidade ou dependência linear, utilizou-se uma distribuição de probabilidade a priori gaussiana. A estimativa simultânea dos parâmetros linearmente dependentes foi necessária, devido à falta de informações na literatura sobre os valores desses parâmetros (para as condições experimentais avaliadas no presente trabalho) e pela necessidade de utilizá-los na solução do modelo matemático. Devido à grande quantidade de experimentos analisados e de parâmetros estimados, torna-se inviável a apresentação de todos os resultados. Desta forma, os resultados da análise de sensibilidade e dependência linear para os demais parâmetros, podem ser encontrados no Apêndice II.

Utilizando as amostras de parâmetros obtidas após os estados de aquecimento da Cadeia de Markov, procedeu-se a solução do modelo matemático proposto. Desta forma, foram obtidos os resultados das conversões estimadas dos óxidos de ferro, titânio e alumínio, que embora este último não tenha medidas experimentais, sua estimativa foi possível uma vez que as conversões dos óxidos estão todas relacionadas, conforme foi apresentado no modelo matemático. Nas Figuras 2.8 - 2.11, os resultados das medidas experimentais (Exp.) são comparados com as estimativas de conversão dos óxidos (Est.) obtidas a partir da solução do modelo matemático, assim como são apresentadas também as funções de consumo do ácido sulfúrico em todas as condições experimentais avaliadas. Os resultados são apresentados em termos das médias estimadas e dos intervalos de credibilidade de 99%.





Figura 2.8 - Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico nas três temperaturas.





Figura 2.9 - Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico nas três temperaturas.





Figura 2.10 - Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico nas três temperaturas.





Figura 2.11 - Comparação entre as conversões medidas experimentalmente e as estimadas dentro de um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico nas três temperaturas.

Os resultados apresentados nas Figuras 2.8 - 2.11, mostraram que o processo de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio e alumínio foram favorecidos com o aumento da temperatura. A influência dessa variável no processo de lixiviação indica que a reação química é a etapa controladora (LEVENSPIEL, 1999; UZUN e GÜLFEN, 2007). O aumento da eficiência de lixiviação com a temperatura, pode ser explicado pela maior dissolução de alguns minerais presentes na lama vermelha em temperaturas maiores. Para os experimentos realizados na temperatura de 90 °C, verifica-se que a partir de um determinado tempo, a lixiviação torna-se aproximadamente constante. Isso ocorreu porque para essa temperatura, o ácido sulfúrico foi praticamente todo consumido.

Os resultados mostraram também que os principais óxidos lixiviados foram os de ferro e alumínio, em comparação com o titânio, que não excedeu 26% em nenhuma das análises experimentais. Enquanto que as quantidades máximas lixiviadas dos óxidos de ferro e alumínio foram, em média, de 96 e 91%, respectivamente.

Em todos os casos analisados, as medidas experimentais (Exp.) encontraram-se dentro do intervalo de credibilidade de 99%, mostrando a validação do modelo matemático proposto. Em relação à taxa de aceitação do algoritmo de Metropolis-Hastings, para todos os casos analisados, foi na ordem de 40 a 50%.

A fim de visualizar melhor a concordância entre as conversões estimadas e as medidas experimentais, realizou-se a análise dos resíduos (diferença entre as conversões estimadas e experimentais), conforme apresenta a Figura 2.12.



Figura 2.12 - Análise dos resíduos para a) LVC a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o titânio a 80 °C; b) LVC a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o ferro a 60 °C; c) LVN a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o titânio a 90 °C; e d) LVN a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o ferro a 90 °C.

A Figura 2.12 apresenta apenas alguns resultados das análises dos resíduos. Os resultados de todas as análises podem ser encontrados no Apêndice III. Os resultados da análise dos resíduos foram obtidos pela diferença entre as conversões estimadas e as medidas experimentais. Verifica-se que os resíduos possuem baixa magnitude, com

valores cem vezes menor que as medidas experimentais. De uma maneira geral, todos os casos analisados apresentaram resíduos na mesma ordem de magnitude que o da Figura 2.12. Dessa forma, ratifica-se o bom ajuste entre as conversões estimadas e as medidas experimentais, validando o modelo matemático proposto.

Foram realizados também os cálculos dos erros RMS (raiz do valor quadrático médio) de todos os experimentos analisados, obtidos de acordo com a Eq. (2.74).

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Nm} \left(\mathbf{Y}_i^{exp} - \mathbf{Y}_i^{est}\right)^2}{Nm}}$$
(2.74)

Os resultados dessas análises foram obtidos em termos percentuais, os quais estão apresentados na Tabela 2.6.

Experimento	LV	/C	LVN	
Experimento	20%	30%	20%	30%
		RMS	5 (%)	
Ferro a 60 °C	0,03	1,48	1,39	0,56
Ferro a 80 °C	1,24	3,54	2,82	1,22
Ferro a 90 °C	3,46	1,10	0,18	1,64
Titânio a 60 °C	0,64	0,65	0,81	2,65
Titânio a 80°C	1,77	0,15	0,33	2,54
Titânio a 90 °C	0,50	0,34	0,27	3,52

Tabela 2.6 - Resultados dos erros RMS para a LVC e LVN.

Conforme apresenta a Tabela 2.6, verifica-se que todos os erros calculados apresentaram valores menores que 4%, confirmando as boas estimativas das conversões de Fe e Ti obtidos pelo modelo matemático proposto.

Para obter os valores das energias de ativação, utilizou-se a equação de Arrhenius,  $K = K_0 e^{-E_a/RT}$ , sendo K,  $K_0$ ,  $E_a$ , R e T a constante de reação, fator de frequência ou pré-exponencial, energia de ativação, constante universal dos gases ideais e a temperatura, respectivamente. Utilizando a equação de Arrhenius na forma linear,  $\ln K = \ln K_0 - E_a / RT$ , projetou-se o gráfico da Figura 2.13 através da regressão dos valores estimados das constantes de reação, obtidos após os estados de aquecimento da cadeia de Markov, em função das temperaturas de lixiviação. O resultado é apresentado em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%.



Figura 2.13 - Análise da equação de Arrhenius para LVC a 20% (v/v) de  $H_2SO_4$ .

Conforme visualizado na Figura 2.13, a partir do coeficiente angular do gráfico de  $\ln K$  em função de 1/T, foram obtidos os valores para as energias de ativação em todos os experimentos realizados. Esses resultados estão apresentados na Tabela 2.7, os quais são comparados com os valores obtidos por outros autores que também estudaram a cinética de lixiviação da lama vermelha.

Autores		E <sub>a</sub> (kJ/mol)				
		Fe	Ti	Al		
	200/	106,97	98,97	78,90		
LVC*	20%	(96,84;116,72)	(86,77; 107,52)	(64,55;90,06)		
	200/	88,41	102,17	99,33		
	30%	(76,33;99,12)	(86,86;115,92)	(79,21;120,29)		
	2004	101,63	97,01	85,06		
LVN*	20%	(89,98;115,87)	(78,97;116,53)	(65,99;101,54)		
	30%	139,22	144,33	138,91		
		(130,09;148,05)	(129,81;162,30)	(122,08;157,62)		
KASLIWAL e SAI (1999)		- 34		-		
UZUN e GÜLFEN (2007)		61,42	-	7,39		
LIU et al. (2009)		17,32	-	-		
MAGALHÃES et al.		82 71	24 20			
(2015)		02,71	24,29	-		
ZHU et al. (2015b)		-	39,77	-		

Tabela 2.7 - Resultados das energias de ativação da LVC e LVN ambas lixiviada a 20 e 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\* Este trabalho; "-" Representa não determinado.

Verifica-se na Tabela 2.7 que os valores de energia de ativação para a LVC e LVN, encontram-se na faixa de 64 a 121 (kJ/mol) e de 65 e 163 (kJ/mol), respectivamente. A obtenção desses valores confirmou que a hipótese adotada durante a formulação do modelo matemático, uma vez que para processos em que a energia de ativação é maior que 40 (kJ/mol), a reação química é a etapa controladora (SOHN e WADSWORTH, 1979; LEE *et al.*, 2005; AYDOGAN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2012).

A Tabela 2.7 mostra que os valores das energias de ativação relatados na literatura variam amplamente. A dificuldade em avaliar os resultados dos estudos descritos é que os experimentos foram realizados sob condições diferentes, como por exemplo, tipo e concentração do agente lixiviante, proporção sólido/líquido, temperatura de lixiviação, entre outras. Além disso, a composição química e mineralógica da lama vermelha variam entre as pesquisas. Mesmo assim, verifica-se que os valores obtidos no presente trabalho encontram-se na mesma ordem de grandeza que os obtidos por outros autores.

## 2.6.2 - Análises por fluorescência de raios X

As análises por fluorescência de raios X permitiram quantificar os compostos presentes na lama vermelha antes e após o processo de lixiviação. Esses resultados estão expostos nas Tabelas 2.8 e 2.9 para a LVN e LVC, respectivamente.

			Composi	ção quími	ca (%)		
Compostos	Antes da lixiviação	20% e 60 °C	20% e 80 °C	20% e 90 °C	30% e 60 °C	30% e 80 °C	30% e 90 °C
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,54	32,36	14,43	7,53	27,35	8,99	4,93
TiO <sub>2</sub>	4,56	8,15	10,77	14,02	8,70	11,36	11,25
$Al_2O_3$	22,54	6,03	3,11	2,14	4,12	2,46	2,05
Na <sub>2</sub> O	12,51	-	0,34	0,17	0,26	0,19	0,15
CaO	1,08	0,30	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	17,24	39,63	53,01	65,27	42,92	63,37	66,17
$K_2O$	0,03	0,38	0,65	0,98	0,62	0,78	0,73
$P_2O_5$	0,28	-	-	-	-	-	-
MgO	0,15	-	-	-	-	-	-
P.F*	12,04	13,40	17,66	9,83	15,99	12,86	14,69

Tabela 2.8 - Composição química da LVN antes e após o processo de lixiviação.

\* Perda ao fogo; "-" Representa não identificado.

Tabela 2.9 - Composição química da LVC antes e após o processo de lixiviação.

			Composi	ção quími	ca (%)		
Compostos	Antes da lixiviação	20% e 60 °C	20% e 80 °C	20% e 90 °C	30% e 60 °C	30% e 80 °C	30% е 90 °С
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,88	26,67	12,49	6,36	23,32	10,26	3,24
$TiO_2$	4,53	6,20	6,40	9,57	6,64	7,63	9,66
$Al_2O_3$	25,70	12,48	12,84	9,45	11,37	13,25	7,53
Na <sub>2</sub> O	13,02	0,69	0,84	0,85	0,83	0,61	0,53
CaO	1,55	0,30	0,58	0,10	0,20	0,10	<0,10
$SiO_2$	18,66	35,82	44,72	56,48	37,71	49,20	62,63
K <sub>2</sub> O	0,05	-	-	-	-	-	-
$P_2O_5$	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-
P.F	1,43	16,58	20,44	15,31	17,85	17,62	14,02

\* Perda ao fogo; "-" Representa não identificado.

Os resultados apresentados nas Tabelas 2.8 e 2.9 indicam que, antes do processo de lixiviação, o óxido de ferro é o componente majoritário no resíduo. Verifica-se também que após o processo de calcinação da lama vermelha, na temperatura de 900 °C, houve um aumento na concentração de alguns óxidos. Esse aumento está relacionado com as reações de estado sólido que acarretaram na evaporação da água de cristalinidade de alguns minerais (AGATZINI-LEONARDOU *et al.*, 2008; ZHU *et al.*, 2015a). Os resultados de perda ao fogo (P.F), indicados nas Tabelas 2.8 e 2.9, representam as porcentagens de compostos que são volatilizados quando a amostra é aquecida a 1000 °C, como carbonatos, sulfatos e matéria orgânica. O aumento da perda ao fogo após o processo de lixiviação, tanto para a LVC quanto para a LVN, está relacionado com a formação de precipitados, como por exemplo o sulfato de cálcio.

As análises de fluorescência de raios X indicaram que houve a concentração dos óxidos de titânio e silício, devido a baixa solubilidade desses óxidos no ácido sulfúrico e a elevada quantidade lixiviada dos óxidos de ferro, alumínio e sódio. Os resultados confirmaram também que o aumento da temperatura teve um efeito significativo na lixiviação dos óxidos, conforme observado anteriormente nas Figuras 2.8 - 2.11.

Os óxidos de ferro e alumínio lixiviados podem ser utilizados em diferentes aplicações, como por exemplo na síntese de adsorventes para a remoção de flúor (LI *et al.*, 2017a) ou serem extraídos da fase líquida para serem utilizados individualmente. Além disso, a lixiviação desses óxidos proporcionou a concentração do óxido de titânio na fase sólida, o qual pode ser processado para ser reaproveitado como ingrediente em várias indústrias, como tintas, papel, filtros solares, catalisadores, couro, têxteis, produtos farmacéuticos, etc. (KASLIWAL e SAI, 1999; LIU e NAIDU, 2014). As propriedades que tornam esse óxido tão importante para a indústria são seu alto índice de refração, alta refletividade, inércia química, estabilidade térmica e não toxicidade (TSAKIRIDIS *et al.*, 2011).

### 2.6.3 - Análises por difração de raios X

As análises por difração de raios X permitiram identificar os principais minerais presentes na lama vermelha antes e após o processo de lixiviação. Esses resultados estão expostos nas Figuras 2.14 e 2.15 para a LVN e LVC, respectivamente.



Figura 2.14 - Difratograma da LVN antes e após Figura 2.15 - Difratograma da LVC antes e após o processo de lixiviação.

o processo de lixiviação.

Os difratogramas das Figuras 2.14 e 2.15 indicaram a presença dos minerais de gibbsita, hematita, caulinita, anatásio e quartzo, os quais são provenientes da própria bauxita. Por outro lado, a sodalita e a nefelina, foram formadas durante o processo Bayer e a calcinação da lama vermelha, respectivamente.

Após o processo de calcinação, houve o aparecimento da nefelina e o desaparecimento das seguintes fases: gibbsita, caulinita e sodalita. Conforme observado por KLOPROGGE et al., (2002), entre 220 e 350 °C ocorre a decomposição da gibbsita.

A temperatura de decomposição da caulinita pode variar dependendo da natureza da bauxita, porém de um modo geral, na faixa de temperatura entre 500 e 550 °C, a caulinita sofre desidroxilação e forma a metacaulinita, segundo a Eq. (2.74) (ZIVKOVIC et al., 1994; TEMUUJIN et al., 2000; FERET e ROY, 2002; XU et al., 2013; DONG et al., 2018).

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O_{(s)} \to Al_2O_3.2SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(g)}$$
(2.74)

Devido a metacaulinita formada ser um material amorfo, a mesma não é identificada pela difração de raios X. Por ser reativa e apresentar afinidade com o agente lixiviante, sua formação resultou em uma diminuição da energia de ativação do óxido de alumínio da lama vermelha calcinada, conforme verificado na Tabela 2.7.

Por outro lado, a nefelina é formada durante o tratamento térmico, a partir da reação entre os aluminossilicatos amorfos e os produtos de decomposição da sodalita (RIVAS MERCURY *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2014).

Os difratogramas mostraram que, para a LVN, o alumínio está presente nas formas cristalinas de gibbsita, sodalita e caulinita. Porém, para a LVC, o alumínio encontra-se na forma cristalina de nefelina. Dessa forma, a lixiviação desse óxido depende da dissolução dessas fases cristalinas e das fases amorfas não identificadas pelo DRX.

Na LVN, os principais picos atribuídos a gibbsita e a sodalita desapareceram após o processo de lixiviação, enquanto que os picos associados a caulinita permaneceram, indicando que a lixiviação do alumínio não foi completa.

Para a LVC, os picos associados a nefelina desapareceram após o processo de lixiviação. Porém, as análises de fluorescência de raios X realizadas na lama vermelha calcinada, Tabela 2.9, identificaram a presença de alumínio na fase sólida, indicando que a lixiviação desse óxido também não foi completa. A ausência de minerais de alumínio no difratograma após o processo de lixiviação, podem estar relacionados com o processo de calcinação. Pois, é provável que as pequenas quantidades de alumínio, identificadas pela FRX, sejam provenientes de fases amorfas, como a metacaulinita, as quais não foram identificadas pelo DRX.

Conforme as Figuras 2.14 e 2.15, o óxido de ferro está presente na forma de hematita, tanto para LVN quanto para LVC. Isso indica que não houve transformação desse mineral com o processo de calcinação. Os picos característicos da hematita estão presentes em todos os difratogramas, sugerindo que esse óxido não foi completamente lixiviado. Isso também está de acordo com as análises de fluorescência de raios X, Tabelas 2.8 e 2.9, e com as curvas cinéticas de lixiviação, Figuras 2.8 - 2.11.

As análises de DRX indicaram a presença de anatásio em todas amostras após o processo de lixiviação. A presença desse mineral está relacionado com o fato de que o anatásio tende a ser mais estável que outros minerais, como por exemplo os que contêm ferro e alumínio. E isto explica porque a lixiviação do titânio não foi tão pronunciada quanto nos outros elementos (PEPPER *et al.* 2016).

Na Tabela 2.10 são apresentados as formulações de cada mineral, assim como os cartões do banco de dados no PDF-ICDD (Powder Diffraction File – International Center for Diffraction Data) utilizados para as identificações das fases cristalinas.

Fase mineral	Formulação	PDF-ICDD
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	001-0562
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	072-2300
Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>	007-0324
Hematita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	033-0664
Nefelina	$Na_2Al_2Si_2O_8$	083-2279
Quartzo	$SiO_2$	085-0795
Sodalita	Na <sub>8</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )(CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	085-2066

Tabela 2.10 - Formulações e cartões utilizados na difração de raios X para a identificação dos minerais.

# 2.7 - CONCLUSÃO

Foram realizados experimentos de lixiviação da lama vermelha em duas formas distintas: calcinada e não calcinada. A análise por fluorescência de raios X mostrou que, antes do processo de lixiviação, o resíduo é composto principalmente pelos óxidos de ferro, titânio, alumínio, sódio e silício. Por outro lado, a análise de difração de raios X identificou que os principais minerais presentes na lama vermelha não calcinada são a sodalita, gibbsita, caulinita, anatásio, quartzo e hematita. Porém, quando calcinada a 900 °C, os minerais predominantes são o quartzo, nefelina, hematita e anatásio.

Foi proposto um modelo matemático para a representação da cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio e alumínio presentes na lama vermelha, considerando-se as interações entre os compostos químicos lixiviados e sem restrição da ordem de reação química. O modelo foi desenvolvido levando-se em consideração a resistência total a transferência de massa no processo de lixiviação, tendo como base o modelo do núcleo não reagido e a reação química como etapa controladora.

Foi desenvolvido uma ferramenta computacional baseada no método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, implementado a partir do algoritmo de Metropolis-Hastings, para a estimativa dos parâmetros cinéticos do processo de lixiviação da lama vermelha. A cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio e alumínio, apresentaram, em média, valores de ordem de reação química de 1,52; 2,96 e 2,05, respectivamente. Já os valores das energias de ativação, apresentaram valores na faixa de 64 a 121 (kJ/mol) para LVC e de 65 e 163 (kJ/mol) para LVN. Esses valores estão consistentes com os valores de energia de ativação para processos em que a reação química é a etapa controladora. Em todos os casos analisados, as medidas experimentais ficaram dentro do intervalo de credibilidade de 99%, apresentando resíduos com valores cem vezes menor que as medidas experimentais. O modelo matemático proposto foi validado ao reproduzir os dados experimentais de lixiviação dos óxidos de ferro e titânio. Além disso, a utilização do modelo matemático com a metodologia Bayesiana de estimativa de parâmetros, mostrou que é possível obter uma previsão para a conversão do óxido de alumínio, a partir das medidas experimentais de ferro e titânio.

Devido sua característica generalizada, o modelo matemático proposto, em conjunto com a técnica de estimativa de parâmetros, podem ser aplicados para a obtenção dos parâmetros cinéticos de outros elementos químicos presentes na lama vermelha. Assim como, podem ser utilizados também em outros processos de lixiviação, os quais tem como base o modelo do núcleo não reagido e a reação química como etapa controladora.

#### 2.8 - NOMENCLATURA

Α	$H_2SO_4$
Al	Alumínio
$a_P$	Área da partícula, $(m^2)$
В	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
b	Coeficiente estequiométrico da reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
С	Coeficiente estequiométrico da reação do TiO <sub>2</sub> com o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
С	TiO <sub>2</sub>
$C_{A}$	Concentração de A, $(mol / m^3)$
$C_{A\infty(0)}$	Concentração inicial do agente lixiviante, $(mol / m^3)$
$C_{A\infty}$	Concentração de A distante do filme líquido, $(mol / m^3)$
$C_{A\bar{r}}$	Concentração de A na superfície $\overline{r}$ , $(mol/m^3)$
$C_{Ar_B}$	Concentração de A na superfície $r_B$ , $(mol/m^3)$

$C_{Ar_{c}}$	Concentração de A na superfície $r_C$ , $(mol/m^3)$
$C_{Ar_D}$	Concentração de A na superfície $r_D$ , $(mol/m^3)$
$C_{A_s}$	Concentração de A na superfície da partícula, $(mol / m^3)$
$C_{H2SO4}$	Concentração de ácido sulfúrico nos experimentos de lixiviação
d	Coeficiente estequiométrico da reação do Al2O3 com o H2SO4
D	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$D_{e\!f}$	Coeficiente de difusão efetiva, $(m^2 / s)$
DRX	Difração de raios X
Est.	Medida estimada
Est. Ini.	Estimativa inicial
Exp.	Medida experimental
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios X
IC	Intervalo de credibilidade
$oldsymbol{J}_{ij}$	Coeficiente de sensibilidade
$K_0$	Fator de frequência ou pré-exponencial, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{n-1} \times (m / s)\right]$
<i>K</i> <sub>1</sub>	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha-1} \times (m / s)\right]$
$K_1(60)$	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 60 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha-1} \times (m / s)\right]$
$K_1(80)$	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 80 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha-1} \times (m / s)\right]$
$K_1(90)$	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 90 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha - 1} \times (m / s)\right]$
<i>K</i> <sub>2</sub>	Constante de reação do TiO <sub>2</sub> , $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\beta-1} \times \left(m / s\right)\right]$
$K_{2}(60)$	Constante de reação do TiO <sub>2</sub> a 60 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\beta-1} \times (m / s)\right]$
$K_{2}(80)$	Constante de reação do TiO <sub>2</sub> a 80 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\beta-1} \times (m / s)\right]$
$K_2(90)$	Constante de reação do TiO <sub>2</sub> a 90 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\beta-1} \times (m / s)\right]$

<i>K</i> <sub>3</sub>	Constante de reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\gamma-1} \times (m / s)\right]$
$K_{3}(60)$	Constante de reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 60 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\gamma-1} \times (m / s)\right]$
$K_{3}(80)$	Constante de reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 80 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\gamma-1} \times (m / s)\right]$
$K_{3}(90)$	Constante de reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 90 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\gamma-1} \times (m / s)\right]$
$K_m$	Coeficiente de transferência de massa no filme líquido, $(m/s)$
LVC	Lama vermelha calcinada a 900 °C
LVN	Lama vermelha não calcinada
MCMC	Monte Carlo via Cadeia de Markov
n	Ordem de reação
N	Número de estados da Cadeia de Markov
$n_{A_1}$	Número de mols do reagente A na reação com o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $(mols)$
$n_{A_2}$	Número de mols do reagente A na reação com o TiO <sub>2</sub> , $(mols)$
$n_{A_3}$	Número de mols do reagente A na reação com o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ( <i>mols</i> )
$n_{Ar}$	Número de mols do reagente A na superfície $\overline{r}$ , (mols)
$N_{A_{\!\scriptscriptstyle\infty P}}$	Fluxo do reagente A distante do filme líquido, $(mol / m^2 \times s)$
n <sub>B</sub>	Número de mols do reagente B, $(mols)$
n <sub>c</sub>	Número de mols do reagente C, $(mols)$
n <sub>D</sub>	Número de mols do reagente D, $(mols)$
$\mathbf{N}_m$	Número total de medidas experimentais
N <sub>P</sub>	Número de parâmetros estimados
Р	Vetor de parâmetros
PMB	Peso molecular do componente B, $(Kg / Kgmol)$
РМС	Peso molecular do componente C, $(Kg / Kgmol)$
PMD	Peso molecular do componente D, $(Kg / Kgmol)$
$q_{A_{\infty P}}$	Taxa de reação do reagente A distante do filme líquido, $(mol / s)$

$q_{Aar{r}}$	Taxa de reação do reagente A na superfície $\overline{r}$ , $(mol/s)$
$q_{\scriptscriptstyle Ar_P}$	Taxa de reação do reagente A na camada de cinza, $(mol / s)$
r	Raio, $(m)$
$\overline{r}$	Média dos raios dos núcleos não reagidos, $(m)$
r <sub>B</sub>	Raio do núcleo da partícula B, $(m)$
$r_{c}$	Raio do núcleo da partícula C, $(m)$
r <sub>D</sub>	Raio do núcleo da partícula D, $(m)$
$r_{p}$	Raio da partícula, $(m)$
R	Constante universal dos gases ideais, $(J/mol \times K)$
$R_{_{dif}}$	Resistência a transferência de massa na camada de cinza, $\frac{1}{(m^2 / s)}$
$R_{_{filme}}$	Resistência a transferência de massa no filme líquido, $(m^3 / s)$
RH	Razão de Hastings
$R_{\scriptscriptstyle A_1}$ "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_B$ , $(mol/m^2 \times s)$
<i>R</i> <sub><i>A</i><sub>2</sub></sub> "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_C$ , $(mol / m^2 \times s)$
<i>R</i> <sub><i>A</i><sub>3</sub></sub> "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_D$ , $(mol / m^2 \times s)$
$R_{A\bar{r}}$ "	Taxa total de consumo do reagente A na superfície $\overline{r}$ , $(mol/m^2 \times s)$
$R_{T}$	Resistência total baseada no filme líquido, na difusão e na reação
química, (s	$(m^3)$
$R_{T_{RQ}}^{ *}$	Resistência total considerando a reação química como a etapa controladora
RMS	Raiz do valor quadrático médio
$S_{\scriptscriptstyle B}$	Área da partícula B, $(m^2)$
S <sub>c</sub>	Área da partícula C, $(m^2)$
$S_D$	Área da partícula D, $(m^2)$
$S_T$	Soma das áreas das partículas B, C e D, $(m^2)$

Ti	Titânio
V	Matriz de covariância dos parâmetros estimados
W	Matriz de covariância das medidas
W	Passo de procura
$X_{B_0}$	Fração inicial de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na lama vermelha
$X_{C_0}$	Fração inicial de TiO2 na lama vermelha
<i>X</i> <sub><i>D</i><sub>0</sub></sub>	Fração inicial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na lama vermelha
$X_{P_{ij}}$	Coeficiente de sensibilidade reduzido
Y	Vetor das conversões estimadas
$\mathbf{Y}^{VE}$	Vetor das variáveis de estado
$\mathbf{Y}^{exp}$	Vetor das medidas experimentais
$\mathcal{Y}_B$	Conversão fracional do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$y_C$	Conversão fracional do TiO <sub>2</sub>
$y_D$	Conversão fracional do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

# Símbolos Gregos

$lpha_{_0}$	Fator de consumo do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em relação ao Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$lpha_1$	Fator de consumo do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em relação ao TiO <sub>2</sub>
$lpha_2$	Fator de consumo do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em relação ao Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha$	Ordem de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
β	Ordem de reação do TiO <sub>2</sub>
$\Delta$	Variação aplicada na aproximação por diferenças finitas
3	Variável aleatória N(0,1)
γ	Ordem de reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
μ	Média dos parâmetros estimados
$ ho_{\scriptscriptstyle B}$	Massa específica de B, $(mol / m^3)$
$ ho_{C}$	Massa específica de C, $(mol / m^3)$

- $\rho_D$  Massa específica de D,  $(mol / m^3)$
- $\rho_P$  Massa específica da partícula,  $(mol / m^3)$
- $\sigma$  Desvio padrão

# 2.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTADAKIS, P., TSAKIRIDIS, P. E., MARKOPOULOS, CH., 2008, "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure", *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n.2-3, pp. 579-586.

ALIFANOV, O. M., 1994, *Inverse Heat Transfer Problems*, Springer-Verlag, New York.

ALKAN, G., SCHIER, C., GRONEN, L., STOPIC, S., FRIEDRICH, B. A., 2017, "Mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery", *Metals*, v. 7, n.11, pp. 458.

ALKAN, G., YAGMURLU, B., CAKMAKOGLU, S., HERTEL, T., KAYA, S., GRONEN, L., STOPIC, S., FRIEDRICH, B., 2018, "Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation", *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, pp. 1-11.

AUVINEN, H., RAITIO, T., AIRAKSINEN, M., SILTANEN, S., STORY, B. H., ALKU, P., 2014, "Automatic glottal inverse filtering with the Markov chain Monte Carlo method", *Computer Speech and Language*, v. 28, n. 5, pp. 1139-1155.

AYDOGAN, S., ARAS, A., CANBAZOGLU, M., 2005, "Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching", *Chemical Engineering Journal*, v. 114, n. 1-3, pp. 67-72.

BECK, J. V., ARNOLD, K. J., 1977, *Parameter Estimation in Engineering and Science*, John Wiley & Sons, New York.

BECK, J. V., BLACKWELL, B., ST. CLAIR, C. R., 1985, *Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems*, Wiley-Interscience, New York.

BORRA, C. R., PONTIKES, Y., BINNEMANS, K., GERVEN, T. V., 2015, "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)", *Minerals Engineering*, v. 76, pp. 20-27.

BOX, G. E. P., TIAO, G. C., 1973, *Bayesian inference in statistical analysis*, Addison-Wesley, Reading, MA.

BULINSKI, Z., ORLANDE, H. R. B., 2017, "Estimation of the non-linear diffusion coefficient with Marcov Chain Monte Carlo method based on the integral information", *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, v. 27, pp. 639-659.

CHEN, A., ZHAO, Z. W., JIA, X., LONG, S., HUO, G., CHEN, X., 2009, "Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore", *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 3-4, pp. 228-232.

COLOSIMO, B. M., DEL CASTILHO, E., 2007, *Bayesian Process Monitoring, Control and Optimization*, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.

DONG, L., LV, G., ZHANG, T.-A., ZHANG, W., WANG, L., WANG, Y., 2018, "Roasting Pre-Treatment of High-Sulfur Bauxite for Sulfide Removal and Digestion Performance of Roasted Ore", *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, v. 59, n. 5, pp. 493-501.

FERET, F. R., ROY, D., 2002, "Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 57, n. 3, pp. 551-559.

FRANÇA, M. V., ORLANDE, H. R. B., 2018, "Estimation of parameters of the dualphase-lag model for heat conduction in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 92, pp. 107-111.

GAMERMAN, D., LOPES, H. F., 2006, *Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference*, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.

GALAGALI, N., MARZOUK, Y. M., 2015, "Bayesian inference of chemical kinetic models from proposed reactions", *Chemical Engineering Science*, v. 123, pp. 170-190.

GELMAN, A., CARLIN, J. B., STERN, H. S., RUBIN, D. B., 2003, *Bayesian Data Analysis*, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.

GILKS, W. R., RICHARDSON, S., SPIEGELHALTER, D. J., 1995, *Markov Chain Monte Carlo in practice*, Chapman & Hall/CRC, London.

GUO, Y., ZHAO, Q., YAN, K., CHENG, F., LOU, H. H., 2014, "Novel process for alumina extraction via the coupling treatment of coal gangue and bauxite red mud", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 11, pp. 4518-4521.

HADAMARD, J., 1923, *Lectures on Cauchy's Problem in Linear Partial Differential Equations*, Yale University Press, New Haven, CT.

HASTINGS, W. K., 1970, "Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications", *Biometrika*, v. 57, n. 1, pp. 97-109.

KAIPIO, J. P., FOX, C., 2011, "The Bayesian Framework for Inverse Problems in Heat Transfer", *Heat Transfer Engineering*, v. 32, n. 9, pp. 718–753.

KAIPIO, J., SOMERSALO, E., 2004, "Statistical and Computational Inverse Problems", *Applied Mathematical Sciences*, v. 160, Springer-Verlag, New York.

KAIPIO, J. P., SOMERSALO, E., 2002, "Estimating Anomalies from Indirect Observations", *Journal of Computational Physics*, v. 181, n. 2, pp. 398–406.

KASLIWAL, P., SAI, P. S. T., 1999, "Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study", *Hydrometallurgy*, v. 53, n. 1, pp. 73–87.

KATTWINKEL, M., REICHERT, P., 2017, "Bayesian parameter inference for individual-based models using a Particle Markov Chain Monte Carlo method", *Environmental Modelling & Software*, v. 87, pp. 110–119.

KLOPROGGE, J. T., RUAN, H. D., FROST, R. L., 2002, "Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora", *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 6, pp. 1121–1129.

KNUPP, D. C., NAVEIRA-COTTA, C. P., ORLANDE, H. R. B., COTTA, R. M., 2013, "Experimental Identification of Thermophysical Properties in Heterogeneous Materials with Integral Transformation of Temperature Measurements from Infrared Thermography", *Experimental Heat Transfer*, v. 26, n. 1, pp. 1-25.

KUMAR, H., NAGARAJAN, G. A., 2018, "Bayesian inference approach: estimation of heat flux from fin for perturbed temperature data", *Sādhanā*, v. 43, n. 4, pp. 1-16.

LAMPINEN, M., LAARI, A., TURUNEN, I., 2015, "Kinetic model for direct leaching of zinc sulfide concentrates at high slurry and solute concentration", *Hydrometallurgy*, v. 153, pp. 160-169.

LAMPINEN, M., SEISKO, S., FORSSTROM, O., LAARI, A., AROMAA, J., LUNDSTROM, M., KOIRANEN, T., 2017, "Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride", *Hydrometallurgy*, v. 169, pp. 103-111.

LEE, I.-H., WANG, Y.-J., CHERN, J.-M., 2005, "Extraction kinetics of heavy metalcontaining sludge", *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n. 1-3, pp. 112-119. LEVENSPIEL, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3nd edition, John Wiley & Sons, New York.

LI, C., INGERSOLL, A., JANSSEN, M., LEVIN, S., BOLTON, S., ADUMITROAIE, V., ALLISON, M., ARBALLO, J., BELLOTTI, A., BROWN, S., EWALD, S., JEWELL, L., MISRA, S., ORTON, G., OYAFUSO, F., STEFFES, P., WILLIAMSON, R., 2017c, "The distribution of ammonia on Jupiter from a preliminary inversion of Juno microwave radiometer data", *Geophysical Research Letters*, v. 44, n. 11, pp. 5317-5325.

LI, L., ZHU, Q., MAN, K., XING, Z., 2017a, "Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud", *Journal of Molecular Liquids*, v. 237, pp. 164-172.

LI, M., DUSHOFF, J., BOLKER, B. M., 2018, "Fitting mechanistic epidemic models to data: A comparison of simple Markov chain Monte Carlo approaches", *Statistical Methods in Medical Research*, v. 27, n. 7, pp. 1956-1967.

LI, W., ZHU, X., TANG, S., 2017b, "Selective separation of sodium from red mud with citric acid leaching", *Separation Science and Technology*, v. 52, n. 11, pp. 1876-1884.

LIU, K., CHEN, Q., YIN, Z., HU, H., DING, Z., 2012, "Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions", **Hydrometallurgy**, v. 125-126, pp. 125-136.

LIU, Z., LI, H., HUANG, M., JIA, D., ZHANG, N., 2017a, "Effects of cooling method on removal of sodium from active roasting red mud based on water leaching", *Hydrometallurgy*, v. 167, pp. 92-100.

LIU, Y., NAIDU, R., 2014, "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals", *Waste Management*, v. 34, n. 12, pp. 2662-2673.

LIU, Z.-R., ZENG, K., ZHAO, W., LI, Y., 2009, "Effect of Temperature on Iron Leaching from Bauxite Residue by Sulfuric Acid", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 82, n. 1, pp. 55-58.

LIU, Z., ZONG, Y., LI, H., JIA, D., ZHAO, Z., 2017b, "Selectively recovering scandium from high alkali Bayer red mud without impurities of iron, titanium and gallium", *Journal of Rare Earths*, v.35, n. 9, pp. 896-905.

METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E., 1953, "Equations of State Calculations by Fast Computing Machines", *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, pp. 1087-1092.

MAGALHÃES, Edilson Marques. **Estudo da extração de compostos de ferro da lama vermelha visando a concentração e/ou extração de compostos de titânio**. 2012. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2012.

MAGALHÃES, E. M., PASSOS, K. L. M, VIEGAS, B. M., MACÊDO, E. N., SOUZA, J. A. S., 2015, "Mathematical modeling of leaching process of red mud in order to obtain the kinetics parameters", *Thermal Engineering*, v. 14, n. 2, pp. 90-94.

MIGON, H. S., GAMERMAN, D., 1999, *Statistical Inference: an Integrated Approach*, Arnold, London, UK.

MOREIRA, P. H. S., GENUCHTEN, M. T. V., ORLANDE, H. R. B., COTTA, R. M., 2016, "Bayesian estimation of the hydraulic and solute transport properties of a small-scale unsaturated soil column", *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, v. 64, n. 1, pp. 30-44.

NAVEIRA-COTTA, C. P., COTTA, R. M., ORLANDE, H. R. B., 2010, "Inverse analysis of forced convection in micro-channels with slip flow via integral transforms and Bayesian inference", *International Journal of Thermal Sciences*, v. 49, n. 6, pp. 879-888.

NEWMAN, M. E. J., BARKEMA, G. T., 1999, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, New York.

ORLANDE, H. R. B., COLAÇO, M. J., DULIKRAVICH, G. S., 2008, "Approximation of the likelihood function in the Bayesian technique for the solution of inverse problems", *Inverse Problems in Science and Engineering*, v. 16, n. 6, pp. 677-692.

ORLANDE, H. R. B., DULIKRAVICH, G. S., NEUMAYER, M., WATZENIG, D., COLAÇO, M. J., 2014, "Accelerated Bayesian inference for the estimation of spatially varying heat flux in a heat conduction problem", *Numerical Heat Transfer. Part A*, *Applications*, v. 65, n. 1, pp. 1-25.

ORLANDE, H. R. B., FUDYM, O., MAILLET, D., COTTA, R. M., 2011, *Thermal Measurements and Inverse Techniques*, CRC Press, Boca Raton, FL.

ÖZISIK, M. N., ORLANDE, H. R. B., 2000, *Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, New York.

PEPPER, R. A., COUPERTHWAITE, S. J., MILLAR, G. J., 2016, "Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si", *Minerals Engineering*, v. 99, pp. 8-18.

QIU, T., ZHU, D., FANG, X., ZENG, Q., GAO, G., ZHU, H., 2014, "Leaching kinetics of ionic rare-earth in ammonia-nitrogen wastewater system added with impurity inhibitors", *Journal of Rare Earths*, v. 32, n. 12, pp. 1175-1183.

QUARESMA, Danielly da Silva. **Estudo hidrometalúrgico de compostos de titânio proveniente do resíduo do processo Bayer**. 2012. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará.. Belém, 2012.

QUARESMA, Omilton Corrêa. Estudo para obtenção de concentrado de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) presente na lama vermelha (resíduo do processo Bayer) utilizando duas rotas hidrometalúrgicas. 2011. 91f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará.. Belém.

RAVENZWAAIJ, D. V., CASSEY, P., BROWN, S. D., 2018, "A simple introduction to Markov Chain Monte–Carlo sampling", *Psychonomic Bulletin & Review*, v. 25, n. 1, pp. 143-154.

REID, S., TAM, J., YANG, M., AZIMI, G., 2017, "Technospheric Mining of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud): Process Optimization, Kinetic Investigation, and Microwave Pretreatment", *Scientific reports*, v. 7, n. 1, pp. 1-9.

RIVAS MERCURY, J. M., CABRAL, A. A., PAIVA, A. E. M., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., SCHELLER, T., 2011, "Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 104, n. 2, pp. 635-643.

RIVERA, R. M., ULENAERS, B., OUNOUGHENE, G., BINNEMANS, K., GERVEN, T. V., 2018, "Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching", *Minerals Engineering*, v. 119, pp. 82-92.

ROBERT, C. P., CASELLA, G., 1999, *Monte Carlo Statistical Methods*, Springer, New York.

SAPUNOV, V. N., STEPACHEVA, A. A., SULMAN, E. M., WARNA, J., MAKI-ARVELA, P., SULMAN, M. G., SIDOROV, A. I., STEIN, B. D., MURZIN, D. Y., MATVEEVA, V. G., 2017, "Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 46, pp. 426-435.

ŞAYAN, E., BAYRAMOĞLU, M., 2000, "Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud", *Hydrometallurgy*, v. 57, n. 2, pp. 181-186.

ŞAYAN, E., BAYRAMOĞLU, M., 2001, "Statistical Modelling of Sulphuric Acid Leaching of TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Red Mud", *Process Safety and Environmental Protection*, v. 79, n. 5, pp. 291-296. ŞAYAN, E., BAYRAMOĞLU, M., 2004, "Statistical modeling and optimization of ultrasound-assisted sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud", *Hydrometallurgy*, v. 71, n. 3-4, pp. 397-401.

SEISKO, S., LAMPINEN, M., AROMAA, J., LAARI, A., KOIRANEN, T., LUNDSTROM, M. 2018, "Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching", *Minerals Engineering*, v. 115, pp. 131-141.

SHARIFI, S., MURTHY, S., TAKÁCS, I., MASSOUDIEH, A., 2014, "Probabilistic parameter estimation of activated sludge processes using Markov Chain Monte Carlo", *Water Research*, v. 50, pp. 254-266.

SHEIK, A. R., GHOSH, M. K., SANJAY, K., SUBBAIAH, T., MISHRA, B. K., 2013, "Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid medium", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, pp. 34-39.

SHIN, J. Y., CHEN, S., KIM, T.-W., 2015, "Application of Bayesian Markov Chain Monte Carlo Method with Mixed Gumbel Distribution to Estimate Extreme Magnitude of Tsunamigenic Earthquake", *KSCE Journal of Civil Engineering*, v. 19, n. 2, pp. 366-375.

SHOPPERT, A., LOGINOVA, I. V., 2017, "Red Mud as an Additional Source of Titanium Raw Materials", *International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations, KnE Materials Science*, pp. 150-157.

SIVAGANESAN, M., RICE, E. W., MARIÑAS, B. J., 2003, "A Bayesian method of estimating kinetic parameters for the inactivation of Cryptosporidium parvum oocysts with chlorine dioxide and ozone", *Water Research*, v. 37, n. 18, pp. 4533-4543.

SOHN, H. Y., WADSWORTH, M. E., 1979, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York and London.

SOUZA, A. D., PINA, P. S., LEÃO, V. A., SILVA, C. A., SIQUEIRA, P. F., 2007, "The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate", **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 1, pp. 72-81.

TEMUUJIN, J., MACKENZIE, K. J. D., SCHMÜCKER, M., SCHNEIDER, H., MCMANUS, J., WIMPERIS, S., 2000, "Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite)", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 4, pp. 413-421.

TEKIN, T., TEKIN, D., BAYRAMOĞLU, M., 2001, "Effect of ultrasound on the dissolution kinetics of phosphate rock in HNO<sub>3</sub>", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 8, n. 4, pp. 373-377.

TSAKIRIDIS, P. E., OUSTADAKIS, P., KATSIAPI, A., PERRAKI, M., AGATZINI-LEONARDOU, S. 2011, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud", *Journal of Hazardous Materials*, v. 194, pp. 42–47.

TRÄGÅRDH, M., CHAPPELL, M. J., AHNMARK, A., LINDÉN, D., EVANS, N. D., GENNEMARK, P. 2016, "Input estimation for drug discovery using optimal control and Markov chain Monte Carlo approaches", *Journal of Pharmacokinetics and Pharmacodynamics*, v. 43, n. 2, pp. 207-221.

UZUN, D., GÜLFEN, M., 2007, "Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution", *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 14, n. 3, pp. 263-268.

VACHON, P., TYAGI, R. D., AUCLAIR, J. C., WILKINSON, K. J., 1994, "Chemical and Biological Leaching of Aluminum from Red Mud", *Environmental Science & Technology*, v. 28, n. 1, pp. 26-30.

VIEGAS, Bruno Marques. **Concentração de titânio no resíduo do processo Bayer** (lama vermelha) por rota hidrometalúrgica. 2014. 87f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará.. Belém.

WELLS, B., SHAW, H., INNOCENT, G., GUIDO, S., HOTCHKISS, E., PARIGI, M., OPSTEEGH, M., GREEN, J., GILLESPIE, S., INNES, E. A., KATZER, F., 2015, "Molecular detection of *Toxoplasma gondii* in water samples from Scotland and a comparison between the 529bp real-time PCR and ITS1 nested PCR", *Water Research*, v. 87, pp. 175-181.

XU, B., SMITH, P., DE SILVA, L., 2013, "The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite", *International Journal of Mineral Processing*, v. 122, pp. 22-28.

YANG, J.-H., HE, L.-H., LIU, X.-H., DING, W.-T., SONG, Y.-F., ZHAO, Z.-W., 2018, "Comparative kinetic analysis of conventional and ultrasound-assisted leaching of scheelite by sodium carbonate", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 28, n.4, pp. 775-782.

YING, S., ZHANG, J., ZENG, L., SHI, J., WU, L., 2017, "Bayesian inference for kinetic models of biotransformation using a generalized rate equation", *Science of the Total Environment*, v. 590-591, pp. 287-296.

ZAFAR, Z. I., 2008, "Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of bauxite ore with sulfuric acid: Parametric cumulative effect on the Arrhenius parameters", *Chemical Engineering Journal*, v. 141, n. 1-3, pp. 233-241.

ZHAO, Z., ZHANG, G., HUO, G., LI, H., 2009, "Kinetics of atmospheric leaching molybdenum from metalliferous black shales by air oxidation in alkali solution", *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 3, pp. 233-236.

ZHAO, Z., LIANG, Y., LI, H., 2011, "Kinetics of sodium hydroxide leaching of scheelite", **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 2, pp. 289-292.

ZHU, X., LI, W., GUAN, X., 2015a, "An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching", *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, pp. 85-91.
ZHU, X.-B., LI, W., GUAN, X.-M., 2015b, "Kinetics of titanium leaching with citric acid in sulfuric acid from red mud", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 9, pp. 3139-3145.

ZHU, P, ZHANG, X.-J, LI, K.-F, QIAN, G.-R, ZHOU, M., 2012, "Kinetics of leaching refractory gold ores by ultrasonic-assisted electro-chlorination", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, v. 19, n. 6, pp. 473-477.

ZHUKOV, V. V., LAARI, A., KOIRANEN, T., 2015, "Kinetic Modeling of High-Pressure Pyrite Oxidation with Parameter Estimation and Reliability Analysis Using the Markov Chain Monte Carlo Method", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 41, pp. 9920–9930.

ZHUKOV, V. V., LAARI, A., LAMPINEN, M., KOIRANEN, T., 2017, "A mechanistic kinetic model for direct pressure leaching of iron containing sphalerite concentrate", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 118, pp. 131-141.

ZIVKOVIC, Z. D., STRBAC, N. D., SESTAK, J., 1994, "Thermal decomposition of lowgrade high-silicon boehmite bauxite", *Thermochimica Acta*, v. 223, n. 1, pp. 97-105. CAPÍTULO 3

ARTIGO II – LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA: DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO FENOMENOLÓGICO E ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS POR INFERÊNCIA BAYESIANA

## 3.1 – INTRODUÇÃO

Durante a revisão da literatura consultada para a elaboração desta tese, no que diz respeito a cinética de lixiviação da lama vermelha, não foram encontrados trabalhos utilizando a equação de Arrhenius para o ajuste das constantes de reação com a temperatura de lixiviação. Os principais trabalhos publicados dentro desse contexto, realizaram apenas as estimativas das constantes de reação, conforme foi apresentado no capítulo 2. Sendo assim, este artigo terá como objetivo estimar os parâmetros cinéticos da lixiviação da lama vermelha utilizando a equação de Arrhenius, a fim de comparar com os resultados presentes na literatura e com aqueles obtidos no capítulo 2.

Além disso, o modelo matemático utilizado neste artigo, será uma extensão do modelo proposto no capítulo 2. Uma vez que, será incluído a reação do óxido de sódio com o ácido sulfúrico. A importância de considerar a lixiviação do sódio no modelo matemático, deve-se ao fato de que esse óxido é um dos principais componentes da lama vermelha, estando presente em aproximadamente 13% da composição do resíduo (Tabelas 2.8 e 2.9), além de ser uma das principais reações que ocorrem durante o processo de lixiviação, sendo estudada por alguns autores (LI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2017).

A natureza cáustica da lama vermelha (pH > 11) é devido principalmente a presença do óxido de sódio em sua composição. Essa característica alcalina do resíduo, faz com que o seu armazenamento seja um problema para as refinarias de alumina, devido aos custos de monitoramento e manutenção, além de implicar em possíveis problemas ambientais para o local de disposição (BRUNORI *et al.*, 2005; ALAM *et al.*, 2017).

Uma das alternativas proposta na literatura para o reaproveitamento e minimização dos potenciais prejuízos ocasionados pelo armazenamento do resíduo, é a realização da lixiviação da lama vermelha. Esse procedimento, além de possibilitar a recuperação de compostos valiosos, como os óxidos de ferro, titânio e alumínio, reduzirá a alcalinidade do resíduo, fazendo com o que o seu armazenamento seja mais seguro. Outra possibilidade, em vez de armazenar o material sólido proveniente da lixiviação, é utilizá-lo como matéria-prima em materiais de construção, como tijolos, cimentos, concretos, geopolímeros, materiais rodoviários, etc. (ZHU *et al.*, 2015; KLAUBER *et al.*, 2011; SAMAL *et al.*, 2013).

Diante desse contexto, torna-se necessário que seja realizado um estudo sobre a reação de neutralização da lama vermelha durante o processo de lixiviação com ácido sulfúrico, através das estimativas dos parâmetros cinéticos dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio.

# 3.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA

Para a formulação do modelo matemático, será considerado que as partículas de lama vermelha são todas esféricas e que durante o processo de lixiviação serão lixiviados os óxidos de ferro (B), titânio (C), alumínio (D) e sódio (E). O agente lixiviante utilizado é o ácido sulfúrico (A).

Na superfície do núcleo não reagido, além das reações químicas do ácido sulfúrico com os óxidos de ferro e titânio (Eqs. 2.6 e 2.7), ocorrem também as reações com os óxidos de alumínio e sódio. Baseado nas análises de difração de raios X obtidas no capítulo 2 (Figuras 2.14 e 2.15), as taxas de consumo do reagente A nas superfícies dos núcleos não reagidos,  $r_D$  e  $r_E$ , podem ser apresentadas da seguinte forma:

$$R_{A_3}" = \left(R_{A_3}"\right)_{\text{caulinita}} + \left(R_{A_3}"\right)_{\text{gibbsita}} + \left(R_{A_3}"\right)_{\text{nefelina}} + \left(R_{A_3}"\right)_{\text{sodalita}} + \left(R_{A_3}"\right)_{\text{metacaulinita}}$$
(3.1)

$$R_{A_4}^{"} = \left(R_{A_4}^{"}\right)_{\text{nefelina}} + \left(R_{A_4}^{"}\right)_{\text{sodalita}}$$
(3.2)

As Eqs. (3.1 e 3.2) apresentam as taxas de consumo do ácido sulfúrico em função dos minerais que contêm alumínio e sódio, respectivamente. Porém, devido a falta de informações das quantidades iniciais desses minerais, serão consideradas as seguintes reações, tendo como base os trabalhos de KASLIWAL e SAI (1999), UZUN e GÜLFEN (2007) e ZAFAR (2008):

$$Al_2 O_3 + 3H_2 SO_4 \xrightarrow{K_3} Al_2 (SO_4)_3 + 3H_2 O$$

$$(3.3)$$

$$Na_2 O + H_2 SO_4 \xrightarrow{K_4} Na_2 (SO_4) + H_2 O$$
 (3.4)

Baseado nas reações do ácido sulfúrico com os óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, Eqs. (2.6, 2.7, 3.3 e 3.4), as taxas de consumo do reagente A na superfície do núcleo não reagido podem ser apresentadas da seguinte forma:

$$R_{A_{1}}" = -\frac{1}{S_{B}}\frac{dn_{A_{1}}}{dt} = K_{1}C^{\alpha}_{_{A'B}}$$
(3.5)

$$R_{A_2}" = -\frac{1}{S_C} \frac{dn_{A_2}}{dt} = K_2 C^{\beta}_{_{A_{T_C}}}$$
(3.6)

$$R_{A_3}" = -\frac{1}{S_D} \frac{dn_{A_3}}{dt} = K_3 C^{\gamma}_{_{A_{7D}}}$$
(3.7)

$$R_{A_4}" = -\frac{1}{S_E} \frac{dn_{A_4}}{dt} = K_4 C_{A_{TE}}^{\eta}$$
(3.8)

onde  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são as constantes de reação do ácido sulfúrico com relação aos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\eta$  são as ordens de reação química com relação aos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente;  $C_{_{Ar_B}}$ ,  $C_{_{Ar_C}}$ ,  $C_{_{Ar_D}}$  e  $C_{_{Ar_E}}$  são as concentrações de A nas superfícies  $r_B$ ,  $r_C$ ,  $r_D$  e  $r_E$ , respectivamente;  $n_{A_1}$ ,  $n_{A_2}$ ,  $n_{A_3}$  e  $n_{A_4}$  representa o número de mols do reagente A nas reações com os óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente;  $S_B$ ,  $S_C$ ,  $S_D$  e  $S_E$ , são as áreas das partículas B, C, D e E, respectivamente. Considerando que a média dos raios dos núcleos não reagidos é dada por:  $\bar{r} = (r_B + r_C + r_D + r_E)/4$ , pode-se encontrar a taxa total de consumo de A, considerando as reações com os óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio na superfície  $\bar{r}$ :

$$-\frac{1}{S_T}\frac{dn_{A\bar{r}}}{dt} = R_{A\bar{r}}^{"} = K_1 \frac{S_B}{S_T} C_{Ar_B}^{\alpha} + K_2 \frac{S_C}{S_T} C_{Ar_C}^{\beta} + K_3 \frac{S_D}{S_T} C_{Ar_D}^{\gamma} + K_4 \frac{S_E}{S_T} C_{Ar_E}^{\eta}$$
(3.9)

onde  $S_T$  é a somatória das áreas  $S_B$ ,  $S_C$ ,  $S_D$  e  $S_E$ . Admitindo que:

$$C_{Ar_B} \approx C_{Ar_C} \approx C_{Ar_D} \approx C_{Ar_E} \approx C_{A\bar{r}}$$
(3.10)

A equação da taxa de reação de A na superfície  $\bar{r}$  assume a seguinte forma:

$$\frac{q_{A\bar{r}}}{4\pi \left(\bar{r}\right)^2 \left(K_1 \xi_{\rm B} C_{A\bar{r}}^{\alpha-1} + K_2 \xi_C C_{A\bar{r}}^{\beta-1} + K_3 \xi_D C_{A\bar{r}}^{\gamma-1} + K_4 \xi_E C_{A\bar{r}}^{\eta-1}\right)} = C_{A\bar{r}} \qquad (3.11)$$

sendo  $\xi_i = \left(\frac{r_i}{\overline{r}}\right)^2$ , em que o subscrito *i* representa, de forma generalizada, as espécies B,

C, D e E. Considerando que a taxa de transferência de massa é constante no processo de lixiviação, pode-se obter a taxa total de A em função de todas as resistências a transferência de massa (filme líquido, cama de cinza e reação química):

$$q_{A}\left[\frac{1}{4\pi r_{p}^{2}K_{m}}+\frac{\left(\frac{1}{\bar{r}}-\frac{1}{r_{p}}\right)}{4\pi D_{ef}}+\frac{1}{4\pi \left(\bar{r}\right)^{2}\left(K_{1}\xi_{B}C_{A\bar{r}}^{\alpha-1}+K_{2}\xi_{C}C_{A\bar{r}}^{\beta-1}+K_{3}\xi_{D}C_{A\bar{r}}^{\gamma-1}+K_{4}\xi_{E}C_{A\bar{r}}^{\eta-1}\right)}\right]=C_{A\infty} \quad (3.12)$$

Admitindo que a reação química é a etapa controladora do processo de lixiviação, a taxa total de A pode ser representada pela Eq. (3.11) e os termos referentes as resistências do filme líquido e da cama de cinza, presentes na Eq. (3.12), podem ser desconsiderados, resultando em:

$$C_{A\bar{r}} \approx C_{A\infty} \tag{3.13}$$

Representando as equações cinéticas em termos da conversões dos óxidos de interesse, as Eqs. (3.5 - 3.8) podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_1 PMB}{r_P x_{B_0} \rho_P} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{_{A\infty(0)}}$$
(3.14)

$$\frac{dy_C}{dt} = \frac{3cK_2 PMC}{r_P x_{C_0} \rho_P} \left(1 - y_C\right)^{\frac{2}{3}} C^{\beta}_{_{A\infty(0)}}$$
(3.15)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_3PMD}{r_P x_{D_0} \rho_P} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C^{\gamma}_{_{A\infty(0)}}$$
(3.16)

$$\frac{dy_E}{dt} = \frac{3eK_4 PME}{r_P x_{E_0} \rho_P} \left(1 - y_E\right)^{\frac{2}{3}} C^{\eta}_{_{A\infty(0)}}$$
(3.17)

onde *b*, *C*, *d* e *e* são os coeficientes estequiométricos das reações do ácido sulfúrico com os óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente;  $\rho_P$ ,  $r_P$ , *t* e *y* representam a massa específica, raio da partícula, o tempo e a conversão, respectivamente; *PMB*, *PMC*, *PMD* e *PME* são os pesos moleculares de B, C, D e E, respectivamente;  $x_{B_0}$ ,  $x_{C_0}$ ,  $x_{D_0}$  e  $x_{E_0}$  são as frações iniciais de B, C, D e E na lama vermelha, respectivamente.

Para representar a função de consumo do ácido sulfúrico no processo de lixiviação, em termos das conversões dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, será adaptada a equação utilizada por TEKIN *et al.* (2001), resultando em:

$$C_{A\infty} = C_{A\infty(0)} \left( 1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E \right)$$
(3.18)

onde  $C_{A\infty(0)}$  é a concentração inicial do agente lixiviante e  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são as constantes que representam os fatores de consumo do ácido sulfúrico em relação aos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente. Substituindo a Eq. (3.18) nas Eqs. (3.14 – 3.17), obtém-se:

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_1 PMB}{r_P x_{B_0} \rho_P} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{A^{\alpha(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\alpha}$$
(3.19)

$$\frac{dy_C}{dt} = \frac{3cK_2PMC}{r_P x_{C_0} \rho_P} \left(1 - y_C\right)^{\frac{2}{3}} C^{\beta}_{_{Ax(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\beta}$$
(3.20)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_3PMD}{r_P x_{D_0} \rho_P} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C^{\gamma}_{A^{\alpha(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\gamma}$$
(3.21)

$$\frac{dy_E}{dt} = \frac{3eK_4PME}{r_P x_{E_0} \rho_P} \left(1 - y_E\right)^{\frac{2}{3}} C^{\eta}_{A^{\infty(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\eta}$$
(3.22)

Representando as constantes de reação das Eqs. (3.19 – 3.22) em termos da equação de Arrhenius,  $K = K_0 e^{-E_a/RT}$ , obtém-se o seguinte modelo proposto:

$$\frac{dy_B}{dt} = \frac{3bK_{0Fe}e^{-Ea_{Fe}/RT}PMB}{r_P x_{B_0} \rho_P} \left(1 - y_B\right)^{\frac{2}{3}} C^{\alpha}_{_{Ax(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\alpha} \quad (3.23)$$

$$\frac{dy_{C}}{dt} = \frac{3cK_{0T_{I}}e^{-Ea_{T_{I}}/RT}PMC}{r_{P}x_{C_{0}}\rho_{P}} \left(1-y_{C}\right)^{\frac{2}{3}}C^{\beta}_{_{Ax(0)}}\left(1-\alpha_{0}y_{B}-\alpha_{1}y_{C}-\alpha_{2}y_{D}-\alpha_{3}y_{E}\right)^{\beta}$$
(3.24)

$$\frac{dy_D}{dt} = \frac{3dK_{0Al}e^{-Ea_{Al}/RT}PMD}{r_P x_{D_0}\rho_P} \left(1 - y_D\right)^{\frac{2}{3}} C^{\gamma}_{_{AX(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\gamma} \quad (3.25)$$

$$\frac{dy_E}{dt} = \frac{3eK_{0Na}e^{-Ea_{Na}/RT}PME}{r_P x_{E_0} \rho_P} \left(1 - y_E\right)^{\frac{2}{3}} C^{\eta}_{_{Ax(0)}} \left(1 - \alpha_0 y_B - \alpha_1 y_C - \alpha_2 y_D - \alpha_3 y_E\right)^{\eta} \quad (3.26)$$

sendo  $Ea_{Fe}$ ,  $Ea_{Ti}$ ,  $Ea_{Al}$ ,  $Ea_{Na}$ ,  $K_{0Fe}$ ,  $K_{0Ti}$ ,  $K_{0Al}$ ,  $K_{0Na}$  as energias de ativação e os fatores de frequência dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente. Os dois modelos matemáticos, Eqs. (3.19 – 3.22) e (3.23 – 3.26), estão sujeitos as mesmas condições iniciais:

$$t = 0 \implies y_B = y_C = y_D = y_E = 0$$
 (3.27)

Os sistemas de EDOs propostos nas Eqs. (3.19 - 3.22) e (3.23 - 3.26) representam os modelos matemáticos da cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio presentes na lama vermelha.

Será denominado de Modelo 1 ( $M_1$ ), o sistema de EDOs proposto nas Eqs. (3.19 – 3.22), onde não há a consideração da equação de Arrhenius. E de Modelo 2 ( $M_2$ ), o sistema de EDOs proposto nas Eqs. (3.23 – 3.26), onde as constantes de reação são representadas em termos da equação de Arrhenius.

#### 3.3 - PROBLEMAS INVERSOS

A metodologia de solução aplicada na solução do problema inverso será o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings, conforme apresentado no capítulo 2 desta tese.

Os parâmetros cinéticos foram estimados de duas formas distintas: utilizando os parâmetros cinéticos do Modelo 1 e do Modelo 2. Será representado como  $\mathbf{Y}^{VE}$  o vetor das variáveis de estado e  $\mathbf{P}_1$  e  $\mathbf{P}_2$  os vetores dos parâmetros que serão estimados do Modelo 1 e 2, respectivamente.

$$\mathbf{Y}^{VE} \equiv \begin{bmatrix} y_B, y_C, y_D, y_E \end{bmatrix}$$
(3.28)

$$\mathbf{P}_{1} \equiv \left[K_{1}, K_{2}, K_{3}, K_{4}, \alpha, \beta, \gamma, \eta, \alpha_{0}, \alpha_{1}, \alpha_{2}, \alpha_{3}\right]$$
(3.29)

$$\mathbf{P}_{2} = \left[ Ea_{Fe}, Ea_{Ti}, Ea_{AI}, Ea_{Na}, K_{0Fe}, K_{0Ti}, K_{0AI}, K_{0Na}, \alpha, \beta, \gamma, \eta, \alpha_{0}, \alpha_{1}, \alpha_{2}, \alpha_{3} \right]$$
(3.30)

Sendo que, os únicos óxidos que possuem medidas experimentais são os de ferro,  $y_B$ , e titânio,  $y_C$ . Sendo assim, serão utilizadas as medidas experimentais desses óxidos para a estimativa dos parâmetros cinéticos dos óxidos de alumínio e sódio. Os dados experimentais utilizados são os mesmos que foram apresentados no capítulo 2.

As estimativas dos parâmetros foram realizadas de acordo com as seguintes etapas: inicialmente foram estimados os parâmetros do Modelo 1, adotando como estimativas iniciais os resultados provenientes do capítulo 2, Tabela 2.4. Nessa primeira etapa, estabeleceu-se uma distribuição de probabilidade a priori uniforme para todos os parâmetros, com limites mínimos e máximos de 0 e  $10^{10}$ , respectivamente.

Na segunda etapa, utilizando os resultados obtidos da etapa 1, procedeu-se com as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos. Os parâmetros que apresentaram baixa sensibilidade foram estimados utilizando uma distribuição de probabilidade a priori gaussiana, com seus valores médios centrados nos resultados obtidos na análise preliminar da etapa 1, considerando um desvio padrão de 0,1% do seu valor médio. Para os demais parâmetros, com alta sensibilidade, estabeleceu-se uma distribuição de probabilidade a priori uniforme. As estimativas iniciais dos parâmetros do Modelo 1, assim como as informações das escolhas das distribuições de probabilidades a priori para cada parâmetro, estão apresentados na Tabela 3.1, tanto para a lama vermelha calcinada quanto para a não calcinada.

	LV	Ċ	LV	/N	
Parâmetro	20%	30%	20%	30%	Distribuição
	E	stimati	va inici	al	
$K_1(60) \times 10^{11}$	4,05	7,92	6,77	9,41	Gaussiana
$K_1(80) \times 10^{10}$	3,42	3,67	7,39	11,36	Gaussiana
$K_1(90) \times 10^9$	1,86	2,90	1,92	5,68	Gaussiana
$K_2(60) \times 10^{16}$	1,58	1,09	4,11	1,95	Gaussiana
$K_2(80) \times 10^{15}$	1,23	0,82	4,70	2,39	Gaussiana
$K_2(90) \times 10^{14}$	1,05	0,81	1,41	1,81	Gaussiana
$K_3(60) \times 10^{12}$	6,48	0,15	0,19	1,68	Gaussiana
$K_3(80) \times 10^{11}$	4,25	0,09	0,21	2,13	Gaussiana
$K_3(90) \times 10^{10}$	3,71	0,13	0,10	1,54	Gaussiana
$K_4(60) \times 10^{10}$	9,88	6,75	13,19	0,11	Gaussiana
$K_4(80) \times 10^9$	5,21	5,22	11,34	0,15	Gaussiana
$K_4(90) \times 10^8$	4,74	3,40	3,66	0,25	Gaussiana
α	1,53	1,47	1,54	1,49	Uniforme
β	2,39	2,36	2,38	2,38	Uniforme
γ	1,74	2,06	2,18	1,89	Uniforme
η	1,13	1,12	1,16	1,61	Uniforme
$\alpha_0 \times 10^3$	50,00	0,06	0,36	0,60	Gaussiana
$lpha_{_1}$	0,03	0,01	4,41	0,01	Gaussiana
$lpha_2$	1,41	1,58	0,21	2,00	Gaussiana
$lpha_{_3}$	0,15	0,02	0,01	0,02	Gaussiana

Tabela 3.1 – Estimativas iniciais dos parâmetros do Modelo 1.

Os resultados dos parâmetros estimados do Modelo 1 foram utilizados como estimativas iniciais para os parâmetros do Modelo 2. De modo semelhante ao que foi realizado para o Modelo 1, realizou-se também as estimativas em duas etapas. Para os parâmetros que apresentaram maiores coeficientes de sensibilidade reduzidos, estabeleceu-se uma distribuição de probabilidade a priori uniforme. Para os demais, com menores coeficientes de sensibilidade reduzidos, utilizou-se a distribuição de probabilidade a priori gaussiana. Os limites superiores e inferiores estabelecidos para as distribuições de probabilidade a priori uniforme e gaussiana, dos Modelos 1 e 2, serão apresentados posteriormente. Os valores das estimativas iniciais dos parâmetros do Modelo 2, assim como a escolha das distribuições de probabilidade a priori, estão apresentados na Tabela 3.2.

	L	VC	L	/N	
Parâmetro	20%	30%	20%	30%	Distribuição
		Estimati	iva inicial	l	
$Ea_{Fe} \times 10^{-5}$	1,16	1,11	1,24	1,92	Uniforme
$Ea_{Ti} \times 10^{-5}$	1,21	1,20	1,09	1,27	Uniforme
$Ea_{Al} \times 10^{-5}$	1,00	1,19	1,03	1,26	Uniforme
$Ea_{Na} \times 10^{-5}$	1,23	1,39	1,14	1,32	Uniforme
$K_{0Fe} \times 10^{-8}$	74,92	0,85	1,43	2,89	Gaussiana
$K_{0Ti} \times 10^{-2}$	92,60	161,28	0,75	91,73	Gaussiana
$K_{0Al} \times 10^{-6}$	10,19	5,47	0,14	16,77	Gaussiana
$K_{0Na} \times 10^{-8}$	59,95	55,39	0,16	311,70	Gaussiana
α	0,71	1,02	1,42	1,24	Gaussiana
$\beta$	1,93	1,82	2,07	2,20	Gaussiana
γ	0,97	1,62	1,58	1,88	Gaussiana
η	0,86	1,34	1,26	1,04	Gaussiana
$\alpha_0 \times 10^3$	52,7	0,03	0,36	0,06	Gaussiana
$\alpha_1 \times 10^2$	1,63	0,44	314,92	0,67	Gaussiana
$lpha_2$	1,41	1,35	0,19	1,30	Gaussiana
$\alpha_3 \times 10^2$	4,31	0,43	0,78	0,79	Gaussiana

Tabela 3.2 – Estimativas iniciais dos parâmetros do Modelo 2.

Os limites de distribuição estabelecidos para os parâmetros, tanto do Modelo 1 quanto do Modelo 2, foram os mesmos daqueles adotados no capítulo 2, que são: todos os parâmetros devem ser positivos e não devem ultrapassar a magnitude de 10 vezes o valor da sua estimativa inicial. Com exceção das ordens de reação, que devem ter seus valores compreendidos entre 0 e 3. A escolha dessa faixa de valores para as ordens de reação estão de acordo os valores de ordens de reação apresentados na literatura (AYDOGAN *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; SHEIK *et al.*, 2013; QIU *et al.*, 2014; SEISKO *et al.*, 2018).

## 3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.4.1 - Estimativa dos parâmetros cinéticos do Modelo 1 (M1) e do Modelo 2 (M2)

As Figuras 3.1a e 3.1b apresentam os estados da cadeia de Markov para os parâmetros  $\gamma$  e  $K_1(80)$  do Modelo 1 (M<sub>1</sub>), enquanto que as Figuras 3.1c e 3.1d apresentam os resultados para os parâmetros  $Ea_{Fe}$  e  $Ea_{Ti}$  do Modelo 2 (M<sub>2</sub>).





Figura 3.1 - Estados da Cadeia de Markov para a LVC (M<sub>1</sub>) lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\gamma$ , b)  $K_1(80)$  e LVN (M<sub>2</sub>) a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> c)  $Ea_{Fe}$ , d)  $Ea_{Ti}$ .

Conforme verifica-se nas Figuras 3.1a e 3.1b, o número de estados da cadeia de Markov foi de  $5x10^5$  para o Modelo 1, enquanto que para o Modelo 2, Figuras 3.1c e 3.1d, foi de  $7x10^5$  estados da cadeia de Markov. Essa diferença está relacionada com a convergência da cadeia de Markov para a distribuição de equilíbrio, que ocorreu em diferentes estados para os dois modelos. Para o Modelo 1, a convergência foi alcançada após  $10^5$  estados, enquanto que para o Modelo 2, foi de  $3x10^5$ .

Uma vez que, para representar a distribuição de probabilidade a posteriori dos parâmetros, deve-se considerar os estados obtidos após a convergência da cadeia de Markov para a distribuição de equilíbrio, conhecido como estados de aquecimento das cadeias (GILKS *et al.*, 1995; GAMERMAN e LOPES, 2006; COLOSIMO e DEL CASTILHO, 2007), foram estabelecidos diferentes estados da cadeia de Markov para os diferentes modelos, de modo a obter um número considerável de amostras para a representação da distribuição de probabilidade a posteriori dos parâmetros. As cadeias de Markov de todos os parâmetros estimados, podem ser encontradas nos Apêndices V e IX, para os parâmetros dos Modelos 1 e 2, respectivamente.

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os resultados das estimativas dos parâmetros dos Modelos 1 e 2, respectivamente. Os resultado estão apresentados em termos das médias e dos intervalos de credibilidade de 99% das amostras obtidas após os estados de aquecimento das cadeias.

	LV	VC	LV	VN
Parametro	20%	30%	20%	30%
$K(60) \times 10^{11}$	4,50	8,80	7,52	10,45
$\mathbf{K}_1(00) \times 10$	(4,49;4,51)	(8,78; 8,82)	(7,50;7,54)	(10,42;10,48)
$K(80) \times 10^{10}$	3,11	3,34	6,72	10,33
$K_1(80) \times 10$	(3,10;3,12)	(3,33;3,35)	(6,71;6,74)	(10,29;10,35)
$K(90) \times 10^9$	2,33	3,63	2,40	7,09
$\mathbf{K}_1(90) \times 10$	(2,32;2,34)	(3,62;3,64)	(2,39;2,41)	(7,07;7,11)
$K(60) \times 10^{16}$	3,15	2,18	8,22	3,90
$R_2(00) \times 10$	(3,14;3,16)	(2,17;2,19)	(8,20; 8,25)	(3,89;3,91)
$K(80) \times 10^{15}$	1,54	1,02	5,88	2,99
$R_2(00) \times 10$	(1,53;1,55)	(1,01;1,03)	(5,87;5,89)	(2,98;3,00)
$K(90) \times 10^{14}$	1,49	1,16	2,01	2,59
$R_2(90) \times 10$	(1,48;1,50)	(1,15;1,17)	(2,00;2,02)	(2,58;2,60)
$K(60) \times 10^{12}$	9,25	0,22	0,28	2,40
$\mathbf{M}_{3}(00) \times 10$	(9,22;9,28)	(0,21;0,23)	(0,27; 0,29)	(2,39;2,41)
$K(80) \times 10^{12}$	38,68	0,90	1,94	19,40
M <sub>3</sub> (00)×10	(38,58;38,77)	(0,89;0,91)	(1,93;1,95)	(19,35; 19,43)
$K(90) \times 10^{10}$	3,37	0,12	8,68	1,40
<b>M</b> <sub>3</sub> (90)/10	(3,36;3,38)	(0,11;0,13)	(8,66; 8,71)	(1,39;1,41)
$K_4(60)  imes 10^{10}$ $K_4(80)  imes 10^{10}$	12,36	8,44	16,48	0,13
	(12,32;12,38)	(8,42;8,46)	(16,44;16,52)	(0,12;0,14)
	37,22	37,29	81,01	1,05
	(37,12;37,32)	(37,19;37,38)	(80,79; 81,20)	(1,04;1,06)
$K_4(90) \times 10^9$	39,51	28,31	30,49	2,06
	(39,42 ; 39,59)	(28,23 ; 28,38)	(30,43 ; 30,56)	(2,05; 2,07)
α	1,92	1,82	1,93	1,86
	(1,90;1,93)	(1,80;1,84)	(1,89;1,95)	(1,83 ; 1,89)
В	2,98	2,94	2,97	2,97
P	(2,97;2,99)	(2,91;2,97)	(2,93 ; 2,99)	(2,94 ; 2,99)
$\gamma$	2,17	2,56	2,73	2,36
•	(2,15;2,19)	(2,52;2,59)	(2,61;2,83)	(2,31;2,38)
$\eta$	1,44	1,38	1,41	2,02
-1	(1,32;1,54)	(1,30;1,48)	(1,33;1,57)	(1,89;2,16)
$\alpha \times 10^4$	439,0	0,52	3,30	5,49
	(438,0;440,0)	(0,51;0,53)	(3,29;3,31)	(5,47;5,51)
$\alpha$ × 10 <sup>1</sup>	0,24	0,12	4,00	0,11
	(0,23;0,25)	(0,11;0,13)	(3,99;4,01)	(0,10;0,12)
$\alpha_{2}$	1,09	1,21	0,16	1,54
<i>c.</i> <sub>2</sub>	(1,08;1,10)	(1,20;1,22)	(0,15;0,17)	(1,53;1,55)
$\alpha_2 \times 10^2$	9,48	1,43	0,85	1,04
	(9,46 ; 9,50)	(1,42;1,44)	(0,84 ; 0,86)	(1,03;1,05)

Tabela 3.3 – Parâmetros estimados (média e IC) do Modelo 1.

	L	VC	LV	/N
Parametro	20%	30%	20%	30%
$E_{\pi} \sim 10^{-5}$	1,06	1,01	1,13	1,08
$La_{Fe} \times 10$	(1,05; 1,07)	(1,00;1,02)	(1,12;1,14)	(1,07; 1,09)
$E_{a} \times 10^{-5}$	1,10	1,09	0,99	1,15
$La_{Ti} \times 10$	(1,09;1,11)	(1,08;1,10)	(0,98;1,00)	(1,13;1,17)
$E_{a} \times 10^{-5}$	0,92	1,08	0,94	1,15
$La_{Al} \times 10$	(0,91;0,93)	(1,07;1,09)	(0,92;0,96)	(1,13;1,17)
$E_{a} \times 10^{-5}$	1,12	1,27	1,04	1,20
$La_{Na} \times 10$	(1,10;1,15)	(1,24;1,29)	(1,02;1,07)	(1,18;1,22)
$K > 10^{-8}$	62,42	0,71	1,20	2,41
$\Lambda_{0Fe} \wedge 10$	(62,32;62,53)	(0,70;0,71)	(1,19;1,20)	(2,40;2,42)
$K \sim 10^{-2}$	71,24	124,12	0,58	70,59
$\mathbf{R}_{0Ti} \wedge 10$	(71,10;71,40)	(123,88;124,34)	(0,57; 0,59)	(70,48;70,72)
$K > 10^{-6}$	8,49	4,56	0,11	13,98
$\mathbf{K}_{0Al} \wedge 10$	(8,47; 8,50)	(4,54;4,57)	(0,11;0,12)	(13,94 ; 14,00)
$K_{0Na} \times 10^{-8}$	74,87	69,24	0,14	389,34
	(74,72;75,05)	(69,06;69,36)	(0,14;0,15)	(388,42;390,48)
α	0,89	1,27	1,77	1,54
	(0,88;0,90)	(1,26;1,28)	(1,77;1,78)	(1,54;1,55)
ß	2,41	2,27	2,59	2,75
$\rho$	(2,40;2,42)	(2,27;2,28)	(2,58;2,60)	(2,74;2,76)
$\gamma$	1,20	2,03	1,97	2,35
,	(1,19;1,21)	(2,02;2,03)	(1,96; 1,98)	(2,35;2,36)
$\eta$	1,07	1,68	1,57	1,30
	(1,06;1,07)	(1,67;1,68)	(1,56; 1,58)	(1,29;1,31)
$\alpha_0 \times 10^3$	47,9	0,03	0,33	0,05
	(47,8;48,0)	(0,02;0,03)	(0,32;0,33)	(0,05;0,06)
$\alpha \times 10^2$	2,04	0,56	393,50	0,08
	(2,03;2,05)	(0,54;0,55)	(392,81; 394,36)	(0,08;0,08)
$\alpha_{2}$	1,09	1,04	0,15	0,99
0.2	(1,08;1,10)	(1,03;1,04)	(0,14;0,15)	(0,99;1,00)
$\alpha_{2} \times 10^{2}$	5,38	0,53	0,97	0,99
<i>u</i> <sub>3</sub> × 10	(5,37;5,39)	(0,53;0,54)	(0,97;0,98)	(0,99;1,00)

Tabela 3.4 – Parâmetros estimados (média e IC) do Modelo 2.

Os resultados apresentados na Tabela 3.3 indicam que a constante de reação aumentou com o aumento da temperatura, resultado de uma maior dissolução de alguns minerais presentes na lama vermelha, conforme observado no capítulo 2.

Verifica-se na Tabela 3.3 que as ordens de reação, considerando os diferentes experimentos de lixiviação, apresentaram valores próximos entre si, com valores em média de 1,88; 2,97, 2,46 e 1,56 para os óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, respectivamente. Isso está relacionado ao fato de que os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições, com variações apenas da temperatura e concentração do agente lixiviante. Os valores das ordens de reação, para os óxidos de ferro, titânio e alumínio, apresentados na Tabela 3.3, estão próximos aos valores obtidos no capítulo 2, Tabela 2.4.

Com relação aos parâmetros estimados do Modelo 2, Tabela 3.4, verifica-se que as ordens de reação, comparando os diferentes experimentos de lixiviação, apresentaram

uma diferença um pouco maior do que as do Modelo 1, com valores em média de 1,37; 2,51; 1,89; e 1,41. Essa diferença está relacionada com a restrição imposta as constantes de reação através da utilização da equação de Arrhenius. Porém, mesmo com essa restrição, verifica-se que os valores estão na mesma ordem de grandeza.

De acordo com a Tabela 3.4, considerando a LVC e a LVN, verifica-se que as energias de ativação para os óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, apresentarem valores em média de 107,0; 108,25; 102,25; e 115,75 (kJ/mol), respectivamente. Com relação as características de calcinação da lama vermelha, a faixa de valores foi de 91 a 129 (kJ/mol) e 92 a 122 (kJ/mol) para a LVC e LVN, respectivamente.

A Tabela 3.5 apresenta as medias das estimativas das constantes de reação, obtidas a partir do Modelo 1, em comparação com resultados obtidos no capítulo 2 e por outros autores que também estudaram a cinética de lixiviação da lama vermelha.

	LVC	(M <sub>1</sub> )	LVN	(M <sub>1</sub> )	L	/C	Ľ	VN	MAGALHÃES	UZUN e
Parâmetro	20%	30%	20%	30%	20%	30%	20%	30%	<i>et al.</i> (2015)	GÜLFEN
									× ,	(2007)
$K_1(60) \times 10^{11}$	4,50	8,80	7,52	10,45	27,6	323,5	166,7	305,3	17,6	$2,3x10^{8}$
$K_1(80) \times 10^{10}$	3,11	3,34	6,72	10,33	20,6	94,6	102,0	400,0	94,8	3,32x10 <sup>8</sup>
$K_1(90) \times 10^9$	2,33	3,63	2,40	7,09	7,23	57,33	36,96	254,37	20,7	-
$K_2(60) \times 10^{16}$	3,15	2,18	8,22	3,90	4,61	1,54	9,57	8,00	4,32x10 <sup>6</sup>	-
$K_2(80) \times 10^{15}$	1,54	1,02	5,88	2,99	2,46	0,60	4,96	9,28	$7,20 \times 10^5$	-
$K_2(90) \times 10^{14}$	1,49	1,16	2,01	2,59	0,99	0,4	1,90	6,66	8,88x10 <sup>4</sup>	-
$K_3(60) \times 10^{12}$	9,25	0,22	0,28	2,40	45,0	8,5	72,7	29,0	-	6x10 <sup>9</sup>
$K_3(80) \times 10^{12}$	38,68	0,90	1,94	19,40	168,0	22,0	267,0	320,0	-	7x10 <sup>9</sup>
$K_3(90) \times 10^{10}$	3,37	0,12	8,68	1,40	5,31	2,17	9,52	1,90	-	-
$K_4(60) \times 10^{10}$	12,36	8,44	16,48	0,13	-	-	-	-	-	-
$K_4(80) \times 10^{10}$	37,22	37,29	81,01	1,05	-	-	-	-	-	-
$K_4(90) \times 10^9$	39,51	28,31	30,49	2,06	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.5 - Resultados das médias das constantes de reação da LVC e LVN, Modelo 1, em comparação com dados da literatura.

"-" Representa não determinado; LVC e LVN = resultados obtidos no capítulo 2, Tabela 2.5.

Os valores das constantes de reação apresentados na Tabela 3.5 indicam que, quando comparado com os resultados obtidos no capítulo 2, houve pequenas variações

nos valores das constantes de reação dos óxidos de ferro, titânio e alumínio. Isso está relacionado com a consideração da reação do óxido de sódio durante a formulação do modelo matemático, resultando em novas estimativas para os parâmetros cinéticos do processo de lixiviação.

Em comparação com os resultados obtidos por MAGALHÃES *et al.* (2015), verifica-se que a constante de reação do óxido de ferro possui um valor próximo ao obtido no presente trabalho. Contudo, uma maior diferença é observada para a constante de reação do titânio. Essa diferença se deve, principalmente, ao fato de que esses autores consideraram uma cinética de lixiviação de primeira ordem, tanto para o óxido de titânio quanto para o de ferro. Sendo que, conforme observado na Tabela 3.4, verificou-se que a ordem de reação do óxido de titânio possui um valor médio de 2,97.

Comparando as estimativas das constantes de reação obtidos por UZUN e GÜLFEN (2007) com o presente trabalho e com o trabalho de MAGALHÃES *et al.* (2015), verifica-se uma maior diferença entre os resultados. Essa diferença está relacionada, principalmente, pelas considerações realizadas por UZUN e GÜLFEN (2007) para as estimativas dos parâmetros, que são: cinética de lixiviação de primeira ordem para os óxidos de ferro e alumínio; estimativa das constantes de reação aparente; e utilização de apenas 4 medidas experimentais obtidas nos primeiros minutos da lixiviação (90 min) para a estimativa dos parâmetros cinéticos.

A Figura 3.2 apresenta as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos de alguns parâmetros. Essas análises foram realizadas antes das estimativas dos parâmetros.



Figura 3.2 – Coeficiente de sensibilidade reduzido da a) LVN ( $M_1$ ) a 20% (v/v) de  $H_2SO_4$  e b) LVC ( $M_2$ ) a 30% (v/v) de  $H_2SO_4$ .

A Figura 3.2a apresenta as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos realizadas para os parâmetros  $K_1(90)$ ,  $K_2(90)$ ,  $K_3(90)$ ,  $K_4(90)$ ,  $\alpha \in \beta$  do Modelo 1. Os resultados mostraram que as quatro constantes de reação possuem baixa sensibilidade, quando comparadas com as medidas experimentais de lixiviação do óxido de ferro a 90 °C. Por outro lado, as ordens de reação,  $\alpha \in \beta$ , apresentaram uma elevada sensibilidade, além de independência linear entre si.

As análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2, Figura 3.2b, mostraram que os parâmetros que apresentaram uma maior sensibilidade, quando comparados com as medidas experimentais de lixiviação do óxido de ferro a 60 °C, foram as energias de ativação dos óxidos de ferro e alumínio,  $Ea_{Fe}$  e  $Ea_{Al}$ .

Baseado nas análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, estabeleceu-se uma distribuição de probabilidade a priori uniforme para os parâmetros com elevada sensibilidade; e uma distribuição de probabilidade a priori gaussiana para os parâmetros com baixa sensibilidade ou dependência linear. A estimativa simultânea dos parâmetros linearmente dependentes foi necessária, devido à falta de informações na literatura sobre os valores desses parâmetros (para as condições experimentais avaliadas no presente trabalho) e pela necessidade de utilizá-los na solução do modelo matemático.

Devido à grande quantidade de experimentos avaliados e de parâmetros estimados, torna-se inviável a apresentação de todos os resultados. Desta forma, os resultados da análise de sensibilidade e dependência linear para os demais parâmetros,

podem ser encontrados nos Apêndice VI e X, para os parâmetros dos Modelos 1 e 2, respectivamente.

Utilizando as amostras de parâmetros obtidas após a convergência da cadeia de Markov para a distribuição de equilíbrio, procedeu-se com as soluções dos modelos matemáticos propostos, Eqs. (3.19 - 3.22) referentes ao Modelo 1 e Eqs. (3.23 - 3.26) referentes ao Modelo 2. Com as soluções dos respectivos modelos, foram obtidas as estimativas das conversões dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio. As Figuras 3.3 – 3.10 apresentam as comparações das estimativas de conversão dos óxidos (Est.) com os resultados das medidas experimentais (Exp.), para a lama vermelha calcinada e não calcinada, ambas lixiviadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20 e 30% (v/v), nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C. Para cada condição experimental analisada, realizou-se também a estimativa do consumo de ácido sulfúrico. Os resultados são apresentados em termos das médias estimadas e dos intervalos de credibilidade de 99%.





Figura 3.3 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC (M<sub>1</sub>) lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.4 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC (M<sub>1</sub>) lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.5 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN ( $M_1$ ) lixiviada a 20% (v/v) de  $H_2SO_4$ nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.6 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN (M<sub>1</sub>) lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.7 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC (M<sub>2</sub>) lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.8 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVC (M<sub>2</sub>) lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.9 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN (M<sub>2</sub>) lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.





Figura 3.10 - Comparação entre as medidas experimentais e as estimadas considerando um intervalo de credibilidade de 99% para a LVN (M<sub>2</sub>) lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas temperaturas de a) 60 °C; b) 80 °C e c) 90 °C; e d) o consumo de ácido sulfúrico.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.3 – 3.10 indicam que a eficiência do processo de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio aumentou com o aumento da temperatura. Esse comportamento é característico de processos em que a reação química é a etapa controladora (LEVENSPIEL, 1999; UZUN e GÜLFEN, 2007), o que confirma a hipótese adotada durante a formulação do modelo matemático.

Os principais óxidos lixiviados foram os de ferro, sódio e alumínio, em comparação com o titânio, que não excedeu 26% em nenhuma das análises experimentais. Para o óxido de ferro, a máxima eficiência de lixiviação foi, em média, de 96%, a qual ocorreu para a LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 90 °C.

Para os óxidos de sódio e alumínio, verifica-se uma maior incerteza das estimativas de conversão (maior intervalo de credibilidade), tanto para o Modelo 1 quanto para o 2. Esse aumento no intervalo de credibilidade está relacionado com as ausências das medidas experimentais desses óxidos, o que dificulta na identificação exata do experimento que proporcionará uma maior eficiência de lixiviação.

Porém, de um modo geral, os experimentos que obtiveram maiores eficiências de lixiviação do óxido de alumínio foi a LVN lixiviada a 20 e 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 90 °C, com um valor médio de 98% de eficiência. Esse resultado pode ser confirmado pelas

análises de fluorescência de raios X apresentadas no capítulo 2, Tabela 2.8, onde verificase uma pequena quantidade do óxido na fase não lixiviada. Por outro lado, o óxido de sódio foi praticamente todo lixiviado nos experimentos envolvendo tanto a LVC quanto a LVN, o que pode ser confirmado também pelas análises de fluorescência de raios X apresentadas no capítulo 2, Tabela 2.8.

De acordo com as estimativas de consumo do ácido sulfúrico, para a temperatura de 90 °C, o agente lixiviante foi praticamente todo consumido. Como consequência, para os experimentos realizados na temperatura de 90 °C, verifica-se que a partir de um determinado tempo, a lixiviação torna-se aproximadamente constante devido à limitação do agente lixiviante, conforme foi observado também no capítulo 2.

Verifica-se nos resultados apresentados nas Figuras 3.3 - 3.10, que, de um modo geral, as medidas experimentais (Exp.) encontraram-se dentro do intervalo de credibilidade de 99%, indicando a validação do modelo matemático proposto. Em relação à taxa de aceitação do algoritmo de Metropolis-Hastings, para todos os casos analisados, foi na ordem de 50 a 70%.

A fim de visualizar melhor a concordância entre as conversões estimadas e as medidas experimentais, realizou-se a análise dos resíduos (diferença entre as conversões estimadas e as medidas experimentais), conforme apresenta a Figura 3.11.





Figura 3.11 - Análise dos resíduos para a) LVC (M<sub>1</sub>) a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o titânio a 60 °C; b) LVN (M<sub>1</sub>) a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o ferro a 80 °C; c) LVC (M<sub>2</sub>) a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o titânio a 90 °C; e d) LVN (M<sub>2</sub>) a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o ferro a 60 °C.

Os resultados apresentados na Figura 3.11 mostram que os resíduos apresentaram uma baixa magnitude. Considerando a quantidade máxima lixiviada, o Modelo 1 apresentou resíduos cem vezes menores que as medidas experimentais; enquanto que o Modelo 2, apresentou valores cinquenta vezes menores. Essa diferença entre os dois modelos está relacionado com a restrita imposta pela equação de Arrhenius para as constantes de reação do Modelo 2. Porém, mesmo com essa restrição, o Modelo 2 apresentou um bom ajuste entre as conversões estimadas e as medidas experimentais.

Em todos os casos analisados, os resíduos apresentaram a mesma ordem de grandeza que os da Figura 3.11, validando os dois modelos matemático propostos. Devido à grande quantidade de experimentos avaliados, com a utilização de dois modelos matemáticos diferentes, torna-se inviável a apresentação de todos os resultados. As análise dos resíduos para os demais parâmetros podem ser encontradas nos Apêndices VII e XI, para os Modelos 1 e 2, respectivamente.

A fim de comparar com os resultados apresentados no capítulo 2, foram realizados também os cálculos dos erros RMS (raiz do valor quadrático médio) de todos os experimentos analisados, conforme apresenta a Tabela 3.6.

	L	VC	L	/N	LVC	(M <sub>1</sub> )	LVN	(M <sub>1</sub> )	LVC	C (M <sub>2</sub> )	LVN	(M <sub>2</sub> )
Experimento	20%	30%	20%	30%	20%	30%	20%	30%	20%	30%	20%	30%
						RM	S (%)					
Ferro a 60 °C	0,03	1,48	1,39	0,56	0,93	1,77	1,12	1,78	1,22	9,98	0,33	4,86
Ferro a 80 °C	1,24	3,54	2,82	1,22	0,02	0,27	0,22	0,35	0,85	30,96	2,08	5,10
Ferro a 90 °C	3,46	1,10	0,18	1,64	0,69	2,81	1,04	4,06	6,52	17,40	0,21	1,89
Titânio a 60 °C	0,64	0,65	0,81	2,65	1,14	0,63	0,03	0,41	1,91	0,58	0,13	0,52
Titânio a 80 °C	1,77	0,15	0,33	2,54	0,95	0,42	0,33	0,37	3,65	1,45	1,08	4,65
Titânio a 90 ℃	0,50	0,34	0,27	3,52	0,59	0,03	1,84	0,13	2,96	0,11	0,88	6,55

Tabela 3.6 - Resultados dos erros RMS para a LVC e LVN.

Conforme os dados da Tabela 3.6, o Modelo 1 apresentou pequenos erros, sendo que em alguns casos os valores foram menores que os do modelo apresentado no capítulo 2. A diminuição do erro em alguns casos está relacionado com a inserção do óxido de sódio no modelo matemático, cuja lixiviação é muito importante para ser desconsiderada.

Com relação ao Modelo 2, verifica-se que os erros foram maiores que os dos outros dois modelos. Esse aumento se deve a imposição da equação de Arrhenius na formulação matemática. Porém, mesmo com essa restrição foi possível obter um bom ajuste entre as conversões estimadas e as medidas experimentais.

De modo semelhante ao que foi realizado no capítulo 2, utilizou-se a equação de Arrhenius,  $K = K_0 e^{-E_a/RT}$ , para obter os valores das energias de ativação do Modelo 1. Considerando a equação de Arrhenius na forma linear,  $\ln K = \ln K_0 - E_a/RT$ , projetou-se o gráfico da Figura 3.12 através da regressão dos valores estimados das constantes de reação, obtidos após os estados de aquecimento da cadeia de Markov, em função das temperaturas de lixiviação. O resultado é apresentado em termos da média e do intervalo de credibilidade de 99%.



Figura 3.12 - Análise da equação de Arrhenius para LVN a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Conforme pode ser observado na Figura 3.12, o intervalo de credibilidade apresentou uma pequena variação, com valores próximos à média. Esse comportamento está relacionado com as pequenas variações que ocorreram durante as estimativas das constantes de reação, Tabela 3.3. A partir do cálculo do coeficiente angular do gráfico de  $\ln K$  em função de 1/T, foram obtidos os valores para as energias de ativação em todos os experimentos realizados. Esses resultados estão apresentados na Tabela 3.7, os quais são comparados com os valores obtidos no capítulo 2 e também por outros autores que estudaram a cinética de lixiviação da lama vermelha.

Automa		E <sub>a</sub> (kJ/mol)							
Autor	les	Fe	Ti	Al	Na				
	200/	126,25	120,98	112,36	106,09				
IVC(M)*	20%	(126,09;126,37)	(120,86;121,10)	(112,20;112,50)	(105,97;106,21)				
	200/	115,07	123,84	124,76	110,48				
	30%	(114,95 ; 115,21)	(123,70;123,98)	(124,65; 124,89)	(110,36;110,62)				
	2004	114,70	105,40	112,22	94,60				
I VN (M.)*	20%	(114,57;114,83)	(105,28;105,51)	(112,11;112,33)	(94,49;94,72)				
	30%	136,66	134,04	130,78	158,37				
	30%	(136,54;136,75)	(133,91 ; 134,14)	(130,65;130,89)	(158,26;158,47)				
	20%	105,92	110,19	92,01	112,44				
$IVC(M_{\star})*$	20%	(105,49;106,32)	(109,58;110,77)	(91,41;92,62)	(110,30;114,94)				
$L \vee C (IVI_2)^*$	30%	101,11	109,49	108,39	126,79				
	30%	(100,53;101,68)	(108,67;110,31)	(107,42;109,37)	(124,10;128,91)				
	20%	112,64	98,93	93,58	104,42				
I VN (M.)*	20%	(111,98 ; 113,39)	(98,07;99,87)	(92,07;96,29)	(101,97;107,03)				
$L V IN (IM_2)^*$	30%	108,39	115,36	115,07	120,39				
	50%	(107,01;109,57)	(113,37;116,97)	(112,98;116,85)	(118,49;122,13)				
	20%	106,97	98,97	78,90					
LVC	20%	(96,84 ; 116,72)	(86,77; 107,52)	(64,55;90,06)	-				
LVC	30%	88,41	102,17	99,33					
	30%	(76,33;99,12)	(86,86;115,92)	(79,21;120,29)	-				
	20%	101,63	97,01	85,06					
I VN	2070	(89,98;115,87)	(78,97;116,53)	(65,99;101,54)	-				
	30%	139,22	144,33	138,91					
	50%	(130,09;148,05)	(129,81;162,30)	(122,08;157,62)	-				
KASLIWAL e	SAI (1999)	34	-	-	-				
UZUN e GÜLI	FEN (2007)	61,42	-	7,39	-				
LIU et al.	(2009)	17,32	-	-	-				
MAGALHÃES	<i>et al.</i> (2015)	82,71	24,29	-	-				
ZHU et al.	(2015)	-	39,77	-	-				
LI et al. (	2017)	-	-	-	19,43				

Tabela 3.7 – Resultados das energias de ativação para a lixiviação da LV em comparação com dados da literatura.

\* Este trabalho; "-" Representa não determinado; LVC e LVN = resultados obtidos no capítulo 2, Tabela 2.7.

Os resultados apresentados na Tabela 3.7 indicam que não houve mudanças significativas nos valores das energias de ativação, quando comparados os Modelos 1 e 2 com os resultados apresentados no capítulo 2. Para o Modelo 1, as faixas de valores das energias de ativação para a LVC e LVN foram de 105 a 127 (kJ/mol) e 94 a 159 (kJ/mol), respectivamente. Para o Modelo 2 os valores foram de 91 a 129 (kJ/mol) e 92 a 123 (kJ/mol) para a LVC e LVN, respectivamente. Nota-se que os valores das energias de ativação dos Modelos 1 e 2 não apresentaram diferenças significativas para a LVC e LVN.

As energias de ativação dos Modelos 1 e 2 possuem a mesma ordem de grandeza que os obtidos no capítulo 2, que foram de 64 a 121 (kJ/mol) e de 65 e 163 (kJ/mol) para

a LVC e LVN, respectivamente. A obtenção desses valores confirma novamente a hipótese de que a reação química é a etapa controladora do processo de lixiviação, uma vez que para processos em que a energia de ativação é maior que 40 kJ/mol, a reação química é a etapa controladora (SOHN e WADSWORTH, 1979; LEE *et al.*, 2005; AYDOGAN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2012).

Os dados da Tabela 3.7 mostram que os valores das energias de ativação relatados na literatura variam amplamente, ainda que todos os autores tenham estudado a cinética de lixiviação de um mesmo produto, que é a lama vermelha. Essa diferença entre os valores, deve-se, principalmente, as diferentes composições químicas e mineralógica da lama vermelha, a qual varia de acordo com a reserva de bauxita e com o processo de geração do resíduo (processo Bayer) utilizado. Além disso, os experimentos conduzidos por esses autores foram realizados sob diferentes condições, como por exemplo, tipo e concentração do agente lixiviante, proporção sólido/líquido, temperatura de lixiviação, entre outras. Porém, verifica-se que os valores obtidos no presente trabalho encontram-se na mesma magnitude que os obtidos por outros autores.

### 3.5 - CONCLUSÕES

Foram propostos dois modelos matemáticos para a representação da cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio presentes na lama vermelha. Os modelos foram desenvolvidos com a utilização e sem a utilização da equação de Arrhenius para os ajustes das constantes de reação.

Através do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings, foi possível estimar os parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos propostos. Para o Modelo 1, as ordens de reação dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio, foram, em média, de 1,88; 2,97, 2,46 e 1,56. Enquanto que para o Modelo 2, esses valores foram de 1,37; 2,51; 1,89; e 1,41, respectivamente.

Considerando o Modelo 1, a LVC e LVN apresentaram valores de energia de ativação na faixa de 105 a 127 (kJ/mol) e 94 a 159 (kJ/mol), respectivamente. Enquanto que para o Modelo 2, os valores foram estimados de 91 a 129 (kJ/mol) e 92 a 123 (kJ/mol) para a LVC e LVN, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que não houve

diferenças significativas nas energias de ativação da LVC e LVN tanto para o Modelo 1 quanto para o 2.

A partir das medidas experimentais de conversões dos óxidos de ferro e titânio, foi possível obter uma previsão para as conversões dos óxidos de alumínio e sódio, onde verificou-se que o ácido sulfúrico apresentou uma elevada eficiência de lixiviação do óxido sódio, indicando que o processo utilizado foi eficaz na redução da alcalinidade do resíduo.

Os modelos matemáticos propostos foram validados ao reproduzir os dados experimentais dos óxidos de ferro e titânio, apresentando resíduos na ordem de 50 a 100 vezes menores que as medidas experimentais.

Com a obtenção dos parâmetros cinéticos, pode-se utilizar os modelos matemáticos propostos no presente trabalho para estimar as conversões dos óxidos de ferro, titânio, alumínio e sódio presentes na lama vermelha em outras temperaturas de lixiviação.

#### 3.6 - NOMENCLATURA

Α	$H_2SO_4$
Al	Alumínio
В	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
b	Coeficiente estequiométrico da reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
С	Coeficiente estequiométrico da reação do $TiO_2$ com o $H_2SO_4$
С	TiO <sub>2</sub>
$C_{A}$	Concentração de A, $(mol / m^3)$
$C_{A^{\infty}(0)}$	Concentração inicial do agente lixiviante, $(mol / m^3)$
$C_{A\infty}$	Concentração de A distante do filme líquido, $(mol / m^3)$
$C_{A\bar{r}}$	Concentração de A na superfície $\overline{r}$ , $(mol/m^3)$
$C_{Ar_B}$	Concentração de A na superfície $r_B$ , $(mol/m^3)$
$C_{Ar_{c}}$	Concentração de A na superfície $r_C$ , $(mol / m^3)$

$C_{Ar_D}$	Concentração de A na superfície $r_D$ , $(mol / m^3)$
$C_{Ar_E}$	Concentração de A na superfície $r_E$ , $(mol / m^3)$
$C_{A_s}$	Concentração de A na superfície da partícula, $(mol / m^3)$
$C_{H2SO4}$	Concentração de ácido sulfúrico nos experimentos de lixiviação
d	Coeficiente estequiométrico da reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
D	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$D_{ef}$	Coeficiente de difusão efetiva, $(m^2 / s)$
e	Coeficiente estequiométrico da reação do Na2O com o H2SO4
$Ea_{Al}$	Energia de ativação do alumínio, $(kJ / mol)$
$Ea_{Fe}$	Energia de ativação do ferro, $(kJ / mol)$
$Ea_{Na}$	Energia de ativação do sódio, $(kJ / mol)$
$Ea_{Ti}$	Energia de ativação do titânio, $(kJ / mol)$
Est.	Medida estimada
Est. Ini.	Estimativa inicial
Exp.	Medida experimental
Fe	Ferro
IC	Intervalo de credibilidade
$K_0$	Fator de frequência ou pré-exponencial, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{n-1} \times (m / s)\right]$
$K_{0Al}$	Fator de frequência do alumínio, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\gamma-1} \times (m / s)\right]$
$K_{0Fe}$	Fator de frequência do ferro, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha - 1} \times \left(m / s\right)\right]$
$K_{0Na}$	Fator de frequência do sódio, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\eta-1} \times \left(m / s\right)\right]$
K <sub>0Ti</sub>	Fator de frequência do titânio, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\beta-1} \times (m / s)\right]$
$K_1$	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha-1} \times (m / s)\right]$
$K_1(60)$	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 60 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha - 1} \times (m / s)\right]$
$K_1(80)$	Constante de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 80 °C, $\left[\left(m^3 / mol\right)^{\alpha - 1} \times (m / s)\right]$

$$K_1(90)$$
Constante de reação do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\alpha - 1} \times (m / s) \right]$  $K_2$ Constante de reação do TiO<sub>2</sub>,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\beta - 1} \times (m / s) \right]$  $K_2(60)$ Constante de reação do TiO<sub>2</sub> a 60 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\beta - 1} \times (m / s) \right]$  $K_2(80)$ Constante de reação do TiO<sub>2</sub> a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\beta - 1} \times (m / s) \right]$  $K_2(90)$ Constante de reação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\beta - 1} \times (m / s) \right]$  $K_3$ Constante de reação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 60 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_3(60)$ Constante de reação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 80 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_3(80)$ Constante de reação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(60)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 60 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(80)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 80 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,  $\left[ \left( m^3 / mol \right)^{\gamma - 1} \times (m / s) \right]$  $K_4(90)$ Constante de reação do Na<sub>2</sub>O a 90 °C,
$n_{A\bar{r}}$	Número de mols do reagente A na superfície $r$ , (mols)
$N_{A_{\!\infty P}}$	Fluxo do reagente A distante do filme líquido, $(mol / m^2 \times s)$
n <sub>B</sub>	Número de mols do reagente B, (mols)
n <sub>c</sub>	Número de mols do reagente C, (mols)
n <sub>D</sub>	Número de mols do reagente D, (mols)
$n_E$	Número de mols do reagente E, $(mols)$
$\mathbf{P}_{1}$	Vetor de parâmetros do Modelo 1
$\mathbf{P}_2$	Vetor de parâmetros do Modelo 2
PMB	Peso molecular do componente B, $(Kg / Kgmol)$
PMC	Peso molecular do componente C, $(Kg / Kgmol)$
PMD	Peso molecular do componente D, $(Kg / Kgmol)$
PME	Peso molecular do componente E, $(Kg / Kgmol)$
$q_{A_{\!\inftyP}}$	Taxa de reação do reagente A distante do filme líquido, $(mol / s)$
$q_{Ar}$	Taxa de reação do reagente A na superfície $\bar{r}$ , $(mol / s)$
$q_{Ar_P}$	Taxa de reação do reagente A na camada de cinza, $(mol / s)$
r	Raio, $(m)$
r	Média dos raios dos núcleos não reagidos, $(m)$
$r_B$	Raio do núcleo da partícula B, $(m)$
$r_{c}$	Raio do núcleo da partícula C, $(m)$
$r_D$	Raio do núcleo da partícula D, $(m)$
$r_E$	Raio do núcleo da partícula E, $(m)$
$r_{P}$	Raio da partícula, $(m)$
$R_{A_1}$ "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_B$ , $(mol / m^2 \times s)$
<i>R</i> <sub><i>A</i><sub>2</sub></sub> "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_c$ , $(mol / m^2 \times s)$
<i>R</i> <sub><i>A</i><sub>3</sub></sub> "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_D$ , $(mol / m^2 \times s)$

$R_{A_4}$ "	Taxa de consumo do reagente A na superfície $r_E$ , $(mol / m^2 \times s)$
$R_{A\bar{r}}$ "	Taxa total de consumo do reagente A na superfície $\overline{r}$ , $(mol / m^2 \times s)$
RMS	Raiz do valor quadrático médio
$S_{B}$	Área da partícula B, $(m^2)$
$S_{C}$	Área da partícula C, $(m^2)$
$S_D$	Área da partícula D, $(m^2)$
$S_{E}$	Área da partícula D, $(m^2)$
$S_T$	Soma das áreas das partículas B, C e D, $(m^2)$
Ti	Titânio
$X_{B_0}$	Fração inicial de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na lama vermelha
<i>x</i> <sub><i>C</i><sub>0</sub></sub>	Fração inicial de TiO <sub>2</sub> na lama vermelha
<i>x</i> <sub><i>D</i><sub>0</sub></sub>	Fração inicial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na lama vermelha
$X_{E_0}$	Fração inicial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na lama vermelha
Y	Vetor das conversões estimadas
$\mathbf{Y}^{VE}$	Vetor das variáveis de estado
$\mathbf{Y}^{exp}$	Vetor das medidas experimentais
${\cal Y}_B$	Conversão fracional do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\mathcal{Y}_C$	Conversão fracional do TiO <sub>2</sub>
$\mathcal{Y}_D$	Conversão fracional do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\mathcal{Y}_E$	Conversão fracional do Na <sub>2</sub> O

# Símbolos Gregos

$lpha_{_0}$	Fator de consumo do $H_2SO_4$ em relação ao $Fe_2O_3$
$\alpha_{_1}$	Fator de consumo do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em relação ao TiO <sub>2</sub>

$\alpha_{2}$	Fator de consumo do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em relação ao Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha_{_3}$	Fator de consumo do H2SO4 em relação ao Na2O
$\alpha$	Ordem de reação do Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
β	Ordem de reação do TiO <sub>2</sub>
η	Ordem de reação do Na <sub>2</sub> O
γ	Ordem de reação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$ ho_{\scriptscriptstyle B}$	Massa específica de B, $(mol / m^3)$
$ ho_{c}$	Massa específica de C, $(mol / m^3)$
$ ho_{\scriptscriptstyle D}$	Massa específica de D, $(mol / m^3)$
$ ho_{\scriptscriptstyle E}$	Massa específica de E, $(mol / m^3)$
$ ho_{\scriptscriptstyle P}$	Massa específica da partícula, $(mol / m^3)$

### 3.7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAM, S., DAS, S. K., RAO, B. H., 2017, "Characterization of coarse fraction of red mud as a civil engineering construction material", *Journal of Cleaner Production*, v. 168, pp. 679-691.

AYDOGAN, S., ARAS, A., CANBAZOGLU, M., 2005, "Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching", *Chemical Engineering Journal*, v. 114, n. 1-3, pp. 67-72.

BRUNORI, C., CREMISINI, C., MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L., 2005, "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility", *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n. 1, pp. 55-63.

CHEN, A., ZHAO, Z. W., JIA, X., LONG, S., HUO, G., CHEN, X., 2009, "Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore", *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 3-4, pp. 228-232.

COLOSIMO, B. M., DEL CASTILHO, E., 2007, *Bayesian Process Monitoring, Control and Optimization*, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.

GAMERMAN, D., LOPES, H. F., 2006, *Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference*, 2nd edition, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL.

GILKS, W. R., RICHARDSON, S., SPIEGELHALTER, D. J., 1995, *Markov Chain Monte Carlo in practice*, Chapman & Hall/CRC, London.

KASLIWAL, P., SAI, P. S. T., 1999, "Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study", *Hydrometallurgy*, v. 53, n. 1, pp. 73–87.

KLAUBER, C., GRÄFE, M., POWER, G., 2011, "Bauxite residue issues: II. options for residue utilization", *Hydrometallurgy*, v. 108, n. 1, pp. 11–32.

LEE, I.-H., WANG, Y.-J., CHERN, J.-M., 2005, "Extraction kinetics of heavy metalcontaining sludge", *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n. 1-3, pp. 112-119.

LEVENSPIEL, O., 1999, *Chemical Reaction Engineering*, 3nd edition, John Wiley & Sons, New York.

LI, G., LIU, M., RAO, M., JIANG, T., ZHUANG, J., ZHANG, Y., 2014, "Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts", *Journal of Hazardous Materials*, v. 280, pp. 774-780.

LI, W., ZHU, X., TANG, S., 2017, "Selective separation of sodium from red mud with citric acid leaching", *Separation Science and Technology*, v. 52, n. 11, pp. 1876-1884.

LIU, K., CHEN, Q., YIN, Z., HU, H., DING, Z., 2012, "Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions", **Hydrometallurgy**, v. 125-126, pp. 125-136.

LIU, Z., ZONG, Y., LI, H., JIA, D., ZHAO, Z., 2017, "Selectively recovering scandium from high alkali Bayer red mud without impurities of iron, titanium and gallium", *Journal of Rare Earths*, v. 35, n. 9, pp. 896-905.

QIU, T., ZHU, D., FANG, X., ZENG, Q., GAO, G., ZHU, H., 2014, "Leaching kinetics of ionic rare-earth in ammonia-nitrogen wastewater system added with impurity inhibitors", *Journal of Rare Earths*, v. 32, n. 12, pp. 1175-1183.

SAMAL, S., RAY, A. K., BANDOPADHYAY, A., 2013, "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review", *International Journal of Mineral Processing*, v. 118, pp. 43-55.

SEISKO, S., LAMPINEN, M., AROMAA, J., LAARI, A., KOIRANEN, T., LUNDSTROM, M. 2018, "Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching", *Minerals Engineering*, v. 115, pp. 131-141.

SHEIK, A. R., GHOSH, M. K., SANJAY, K., SUBBAIAH, T., MISHRA, B. K., 2013, "Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid medium", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, n. 1, pp. 34-39.

SOHN, H. Y., WADSWORTH, M. E., 1979, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York and London.

SOUZA, A. D., PINA, P. S., LEÃO, V. A., SILVA, C. A., SIQUEIRA, P. F., 2007, "The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate", *Hydrometallurgy*, v. 89, n. 1, pp. 72-81.

TEKIN, T., TEKIN, D., BAYRAMOĞLU, M., 2001, "Effect of ultrasound on the dissolution kinetics of phosphate rock in HNO<sub>3</sub>", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 8, n. 4, pp. 373-377.

UZUN, D., GÜLFEN, M., 2007, "Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution", *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 14, n. 3, pp. 263-268.

ZHAO, Z., ZHANG, G., HUO, G., LI, H., 2009, "Kinetics of atmospheric leaching molybdenum from metalliferous black shales by air oxidation in alkali solution", *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 3, pp. 233-236.

ZHAO, Z., LIANG, Y., LI, H., 2011, "Kinetics of sodium hydroxide leaching of scheelite", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 29, n. 2, pp. 289-292.

ZHU, X., LI, W., GUAN, X., 2015, "An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching", *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, n. 9, pp. 85-91.

ZHU, P, ZHANG, X.-J, LI, K.-F, QIAN, G.-R, ZHOU, M., 2012, "Kinetics of leaching refractory gold ores by ultrasonic-assisted electro-chlorination", *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, v. 19, n. 6, pp. 473-477.

### **CAPÍTULO 4**

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

#### 4.1 - CONCLUSÕES GERAIS

Foram propostos três modelos matemáticos para representar a cinética de lixiviação da lama vermelha. Os modelos foram desenvolvidos levando-se em consideração a resistência total a transferência de massa no processo de lixiviação, tendo como base o modelo do núcleo não reagido e a reação química como etapa controladora. No primeiro modelo considerou-se que foram lixiviados apenas os óxidos de ferro, titânio e alumínio; no segundo modelo, além desses óxidos, considerou-se também a lixiviação do óxido de sódio; e para o terceiro, utilizou-se a equação de Arrhenius para o ajuste das constantes de reação com a temperatura de lixiviação.

Através do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, implementado a partir do algoritmo de Metropolis-Hastings, foi possível realizar as estimativas dos parâmetros cinéticos do processo de lixiviação da lama vermelha e assim, validar os três modelos propostos.

Devido sua característica generalizada, os modelos matemáticos propostos, em conjunto com a técnica de estimativa de parâmetros, podem ser aplicados em outros processos de lixiviação, os quais tem como base o modelo do núcleo não reagido e a reação química como etapa controladora.

Os resultados obtidos forneceram importantes contribuições para as pesquisas envolvendo a cinética de lixiviação da lama vermelha, uma vez que, com a utilização dos modelos matemáticos, combinado com o método de MCMC, pode-se projetar novos experimentos visando uma maior eficiência na lixiviação da lama vermelha. Além disso, as metodologias descritas neste trabalho, podem ser utilizadas para estender os experimentos para uma escala piloto ou industrial, que irá contribuir de forma mais efetiva para o reaproveitamento do resíduo e para a redução dos potenciais perigos provocados pelo seu armazenamento.

### 4.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para continuação desta pesquisa são apresentada a seguir:

- Aplicar o modelo matemático proposto no presente trabalho, em conjunto com o método de MCMC e o algoritmo de Metropolis-Hastings, em outros experimentos de lixiviação;
- Utilizar outras técnicas estatísticas, como o filtro de partículas e o método de Computação Bayesiana Aproximada (ABC), a fim de comparar com os resultados obtidos no presente trabalho;
- Realizar a seleção de modelos utilizando a Computação Bayesiana Aproximada.

## **APÊNDICE I**

### ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS PARÂMETROS ESTIMADOS

A seguir são apresentadas as análises das cadeias de Markov dos parâmetros da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

#### I.1 – CADEIAS DE MARKOV PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Figura I.1 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 20% (v/v) de  $H_2SO_4$  a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura I.2 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ , f)  $\alpha$ .



Figura I.3 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 20% (v/v) de  $H_2SO_4$  a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura I.4 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura I.5 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ , f)  $\alpha$ .



Figura I.6 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura I.7 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN lixiviada a 20% (v/v) de  $H_2SO_4$  a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura I.8 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ , f)  $\alpha$ .



Figura I.9 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura I.10 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN lixiviada a 30% (v/v) de  $H_2SO_4$  a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura I.11 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ , f)  $\alpha$ .



Figura I.12 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .

## **APÊNDICE II**

### ANÁLISE DE SENSIBILIDADE REDUZIDA E DEPENDÊNCIA LINEAR

A seguir são apresentadas as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

### II.1 – LVC LIXIVIADA A 20% DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Figura II.1 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ .



Figura II.2 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura II.3 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ , e)  $\beta$ , f)  $\gamma$ .



Figura II.4 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ .



Figura II.5 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ .



Figura II.6 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura II.7 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ , e)  $\beta$ , f)  $\gamma$ .



Figura II.8 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ .



Figura II.9 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ .



Figura II.10 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura II.11 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ , e)  $\beta$ , f)  $\gamma$ .



Figura II.12 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ .



Figura II.13 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ .



Figura II.14 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\beta$ , b)  $\gamma$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ .



Figura II.15 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $\alpha$ , e)  $\beta$ , f)  $\gamma$ .



Figura II.16 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ .
## **APÊNDICE III**

## ANÁLISE DOS RESÍDUOS

A seguir são apresentadas as análises dos resíduos (diferença entre as conversões estimadas e as medidas experimentais) da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

III.1 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE  $H_2SO_4$ 



Figura III.1 – Análise dos resíduos para o ferro da LVC a 20% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.2 – Análise dos resíduos para o titânio da LVC a 20% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.3 – Análise dos resíduos para o ferro da LVC a 30% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.4 – Análise dos resíduos para o titânio da LVC a 30% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.5 – Análise dos resíduos para o ferro da LVN a 20% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.6 – Análise dos resíduos para o titânio da LVN a 20% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.7 – Análise dos resíduos para o ferro da LVN a 30% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.



Figura III.8 – Análise dos resíduos para o titânio da LVN a 30% a) 60 °C; b) 80 °C; c) 90 °C.

## **APÊNDICE IV**

## ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

A seguir são apresentadas as análises das equações de Arrhenius da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

## $IV.1 - EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 20\% DE H_2SO_4$



Figura IV.1 - Análise da equação de Arrhenius para a LVC a 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio.



Figura IV.2 - Análise da equação de Arrhenius para a LVC a 30% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio.



Figura IV.3 - Análise da equação de Arrhenius para a LVN a 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio.



Figura IV.4 - Análise da equação de Arrhenius para a LVN a 30% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio.

#### **APÊNDICE V**

# ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO 1 (M1)

A seguir são apresentadas as análises das cadeias de Markov para os parâmetros do Modelo 1 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

V.1 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura V.1 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura V.2 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ ,



Figura V.3 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_4(80)$ , b)  $K_4(90)$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura V.4 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .

V.2 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura V.5 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura V.6 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ ,



Figura V.7 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_4(80)$ , b)  $K_4(90)$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura V.8 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .

V.3 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura V.9 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura V.10 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ ,



Figura V.11 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_4(80)$ , b)  $K_4(90)$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura V.12 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .

V.4 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura V.13 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_1(60)$ , b)  $K_1(80)$ , c)  $K_1(90)$ , d)  $K_2(60)$ .



Figura V.14 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_2(80)$ , b)  $K_2(90)$ , c)  $K_3(60)$ , d)  $K_3(80)$ , e)  $K_3(90)$ ,



Figura V.15 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_4(80)$ , b)  $K_4(90)$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura V.16 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .

#### **APÊNDICE VI**

## ANÁLISE DE SENSIBILIDADE REDUZIDA E DEPENDÊNCIA LINEAR DO MODELO 1 (M1)

A seguir são apresentadas as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

VI.1 – LVC LIXIVIADA A 20% DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> DO MODELO 1 (M<sub>1</sub>)



Figura VI.1 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $K_4$ .



Figura VI.2 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.3 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ , e titânio a 60,

80 e 90 °C c)  $K_1$ , d)  $K_2$ , e)  $K_3$ , f)  $K_4$ .



Figura VI.4 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.5 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ .



Figura VI.6 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $K_4$ .



Figura VI.7 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.8 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ , e titânio a 60,

80 e 90 °C c)  $K_1$ , d)  $K_2$ , e)  $K_3$ , f)  $K_4$ .


Figura VI.9 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.10 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ .



Figura VI.11 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $K_4$ .



Figura VI.12 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.13 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ , e titânio a 60,

80 e 90 °C c)  $K_1$ , d)  $K_2$ , e)  $K_3$ , f)  $K_4$ .



Figura VI.14 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.15 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ .



Figura VI.16 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_1$ , b)  $K_2$ , c)  $K_3$ , d)  $K_4$ .



Figura VI.17 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.18 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ , e titânio a 60,

80 e 90 °C c)  $K_1$ , d)  $K_2$ , e)  $K_3$ , f)  $K_4$ .



Figura VI.19 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha$ , b)  $\beta$ , c)  $\gamma$ , d)  $\eta$ , e)  $\alpha_0$ , f)  $\alpha_1$ .



Figura VI.20 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_2$ , b)  $\alpha_3$ .

#### **APÊNDICE VII**

## ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1)

A seguir são apresentadas as análises dos resíduos (diferença entre as conversões estimadas e as medidas experimentais) do Modelo 1 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

VII.1 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura VII.1 – Análise dos resíduos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para o ferro da LVC a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura VII.2 – Análise dos resíduos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para o titânio da LVC a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

VII.2 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura VII.3 – Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVC a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura VII.4 – Análise dos resíduos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para o titânio da LVC a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

VII.3 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura VII.5 – Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVN a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura VII.6 – Análise dos resíduos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para o titânio da LVN a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

VII.4 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 1 (M1) PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura VII.7 – Análise dos resíduos do Modelo 1 ( $M_1$ ) para o ferro da LVN a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura VII.8 – Análise dos resíduos do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para o titânio da LVN a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

## **APÊNDICE VIII**

#### ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS DO MODELO 1 (M1)

A seguir são apresentadas as análises das equações de Arrhenius do Modelo 1 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

VIII.1 – EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE  $H_2SO_4$  DO MODELO 1 (M<sub>1</sub>)



Figura VIII.1 - Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para a LVC a 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d) Sódio.



VIII.2 – EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> DO MODELO 1 (M<sub>1</sub>)

Figura VIII.2 - Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para a LVC a 30% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d) Sódio.

VIII.3 – EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE  $H_2SO_4$  DO MODELO 1 (M<sub>1</sub>)



Figura VIII.3 - Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para a LVN a 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d) Sódio.

VIII.4 – EQUAÇÃO DE ARRHENIUS PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE  $H_2SO_4$  DO MODELO 1 (M<sub>1</sub>)



Figura VIII.4 - Análise da equação de Arrhenius do Modelo 1 (M<sub>1</sub>) para a LVN a 30% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a) Ferro, b) Titânio, c) Alumínio, d) Sódio.

#### **APÊNDICE IX**

# ANÁLISES DAS CADEIAS DE MARKOV DOS PARÂMETROS ESTIMADOS DO MODELO 2 (M<sub>2</sub>)

A seguir são apresentadas as análises das cadeias de Markov para os parâmetros do Modelo 2 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

IX.1 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 (M2) PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura IX.1 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura IX.2 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ , f)  $\beta$ .



Figura IX.3 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ , f)  $\alpha_3$ .

IX.2 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 (M2) PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura IX.4 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura IX.5 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ , f)  $\beta$ .



Figura IX.6 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ , f)  $\alpha_3$ .

IX.3 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 (M2) PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura IX.7 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura IX.8 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ , f)  $\beta$ .



Figura IX.9 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN lixiviada a 20% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ , f)  $\alpha_3$ .

IX.4 – CADEIAS DE MARKOV DO MODELO 2 (M2) PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura IX.10 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura IX.11 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ , f)  $\beta$ .



Figura IX.12 - Estados da cadeia de Markov para os parâmetros do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN lixiviada a 30% (v/v) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ , f)  $\alpha_3$ .
## **APÊNDICE X**

## ANÁLISE DE SENSIBILIDADE REDUZIDA E DEPENDÊNCIA LINEAR DO MODELO 2 (M2)

A seguir são apresentadas as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

X.1 - LVC LIXIVIADA A 20% DE H2SO4 DO MODELO 2 (M2)



Figura X.1 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura X.2 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ ,



Figura X.3 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ 



Figura X.4 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ , e)

```
K_{0Fe}, f) K_{0Ti}.
```



Figura X.5 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Al}$ , b)  $K_{0Na}$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura X.6 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .



Figura X.7 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura X.8 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ ,



Figura X.9 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ 



Figura X.10 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ , e)

```
K_{0Fe}, f) K_{0Ti}.
```



Figura X.11 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Al}$ , b)  $K_{0Na}$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura X.12 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVC a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .



Figura X.13 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura X.14 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ ,



Figura X.15 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ 



Figura X.16 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ , e)

```
K_{0Fe}, f) K_{0Ti}.
```



Figura X.17 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Al}$ , b)  $K_{0Na}$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura X.18 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 20% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .



Figura X.19 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ .



Figura X.20 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Fe}$ , b)  $K_{0Ti}$ , c)  $K_{0Al}$ , d)  $K_{0Na}$ , e)  $\alpha$ ,



Figura X.21 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas experimentais de ferro a 60, 80 e 90 °C a)  $\gamma$ , b)  $\eta$ , c)  $\alpha_0$ , d)  $\alpha_1$ , e)  $\alpha_2$ 



Figura X.22 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $Ea_{Fe}$ , b)  $Ea_{Ti}$ , c)  $Ea_{Al}$ , d)  $Ea_{Na}$ , e)

```
K_{0Fe}, f) K_{0Ti}.
```



Figura X.23 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $K_{0Al}$ , b)  $K_{0Na}$ , c)  $\alpha$ , d)  $\beta$ , e)  $\gamma$ , f)  $\eta$ .



Figura X.24 - Coeficientes de sensibilidade reduzidos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) da LVN a 30% comparado com as medidas de titânio a 60, 80 e 90 °C a)  $\alpha_0$ , b)  $\alpha_1$ , c)  $\alpha_2$ , d)  $\alpha_3$ .

## **APÊNDICE XI**

## ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2)

A seguir são apresentadas as análises dos resíduos (diferença entre as conversões estimadas e as medidas experimentais) do Modelo 2 da LVC e LVN lixiviadas nas temperaturas de 60, 80 e 90 °C.

XI.1 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M<sub>2</sub>) PARA A LVC LIXIVIADA A 20% DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Figura XI.1 – Análise dos resíduos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) para o ferro da LVC a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura XI.2 – Análise dos resíduos do Modelo 2 ( $M_2$ ) para o titânio da LVC a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

XI.2 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVC LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura XI.3 – Análise dos resíduos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) para o ferro da LVC a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura XI.4 – Análise dos resíduos do Modelo 2 ( $M_2$ ) para o titânio da LVC a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

XI.3 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVN LIXIVIADA A 20% DE H2SO4



Figura XI.5 – Análise dos resíduos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) para o ferro da LVN a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura XI.6 – Análise dos resíduos do Modelo 2 ( $M_2$ ) para o titânio da LVN a 20% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.

XI.4 – ANÁLISE DOS RESÍDUOS DO MODELO 2 (M2) PARA A LVN LIXIVIADA A 30% DE H2SO4



Figura XI.7 – Análise dos resíduos do Modelo 2 (M<sub>2</sub>) para o ferro da LVN a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.



Figura XI.8 – Análise dos resíduos do Modelo 2 ( $M_2$ ) para o titânio da LVN a 30% a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C.