MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CALCINADORES DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM LEITO FLUIDIZADO

EDUARDO LOPES GONÇALVES FILHO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

ESCOLA DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

EDUARDO LOPES GONÇALVES FILHO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CALCINADORES DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM LEITO FLUIDIZADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

José Luiz de Medeiros, D.Sc

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D

Rio de Janeiro

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

G635m Gonçalves Filho, Eduardo Lopes.

Modelagem e Simulação de Calcinadores de Hidróxido de Alumínio em Leito Fluidizado/Eduardo Lopes Gonçalves Filho. – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.
xxix, 206 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

1. Processo Bayer. 2. Leito Fluidizado. 3. Alumina Calcinada. 4. Modelagem. – Teses. I. Medeiros, José Luiz e Araújo (Orient.). II. Fernandes, Ofélia de Queiroz (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD: 661.0673

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE CALCINADORES DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO EM LEITO FLUIDIZADO

EDUARDO LOPES GONÇALVES FILHO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____
José Luiz de Medeiros, D.Sc
(Orientador – Presidente da Banca)

_____
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D
(Orientadora)

_____
Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc

_____
Ardson dos Santos Vianna Júnior, D.Sc

_____
Leila Yone Reznik, D.Sc

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2012

Dedico esta dissertação aos amigos, parentes e professores que torceram, apoiaram ou contribuíram tecnicamente para a finalização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento e engrandecimento deste trabalho.

Aos amigos Diony Douglas, Gabriel Gandhi e Leonardo Santoro, pelas palavras de incentivo, apoio e, principalmente, por acreditarem em minha capacidade.

Aos meus familiares que, por diversas ocasiões, tiveram que se privar da minha companhia, mas souberam compreender a importância que o estudo representa para mim.

Aos professores José Luiz e Ofélia, pela paciência, compreensão e, principalmente, pelos conhecimentos passados ao longo deste período. Sem eles não teria sido possível concluir o projeto.

Aos professores Ardson Vianna, Ericksson Almendra e Leila Reznik, que mesmo recebendo a dissertação às vésperas do carnaval, leram criteriosamente o trabalho realizado e puderam contribuir de forma significativa para a finalização do mesmo.

Além disso, agradeço em especial a minha esposa Renata Machado, por estar sempre ao meu lado, transmitir tranquilidade nas horas difíceis e acreditar, mesmo nos momentos mais complicados, em meu potencial para superar os obstáculos.

“A única forma de chegar ao impossível é acreditar que é possível”

Lewis Carroll

RESUMO

Gonçalves Filho, Eduardo Lopes. **Modelagem e Simulação de Calcinadores de Hidróxido de Alumínio em Leito Fluidizado**. Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012. Dissertação (Mestre em Ciências).

Com o crescimento do consumo de alumínio no mundo, reduzir custos no processo produtivo tornou-se fundamental para a sustentabilidade e competitividade das indústrias produtoras. Atualmente, o Brasil é o maior produtor e um grande exportador de alumina calcinada, produto intermediário no processo produtivo do alumínio metálico, com destaque para a Hydro-Alunorte, maior refinaria do mundo, que apresenta um dos menores custos unitários de produção de alumina. Contudo, a alta competição entre os grandes produtores e exportadores de alumina exige que a busca por melhorias no processo sejam estudadas ao extremo, de forma a otimizar o preço do produto final.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um recurso computacional em MATLAB para simulação estacionária da operação unitária mais intensiva em consumo energético do Processo Bayer utilizado em usinas de refino de alumina – o calcinador de hidróxido de alumínio em leito fluidizado.

A otimização energética de calcinadores depende de recursos confiáveis para a simulação do desempenho dos mesmos, especialmente no que concerne à previsão do comportamento térmico do sistema frente a variações em diversos fatores operacionais como razão ar-sólido, configuração de contato gás-sólido, razão ar-combustível e poder calorífico do óleo combustível.

Com este intuito, foi desenvolvida a modelagem de um reator de calcinação em leito fluidizado para queima do óleo combustível, abordando o fenômeno de fluidização de leitos de partículas, além do transporte pneumático de finos e sua recuperação em ciclones. Dispositivos de troca térmica gás-sólido visando à integração energética entre correntes de sólidos quente e ar frio de injeção também foram considerados.

O modelo em forma de digrafo foi capaz de prever o comportamento das espécies envolvidas no processo, obtendo-se perfis de composições, vazões e temperaturas ao longo do sistema. Uma Unidade de Calcinação foi simulada com diferentes características em suas cargas de entrada obtendo-se perfis espaciais de variáveis relevantes na resposta do processo.

Palavras-chave: Processo Bayer. Leito Fluidizado. Alumina Calcinada. Modelagem.

ABSTRACT

Gonçalves Filho, Eduardo Lopes. **Modeling and Simulation of Aluminum Hydroxide Calciners in Fluidized Bed**. Supervisors: José Luiz de Medeiros and Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo; Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012. Dissertation (Master on Science).

With the growth of aluminum consumption around the world, reduction of production and process costs become essential for sustainability and competitiveness of manufacturing plants. Currently, Brazil is the largest producer and a major exporter of calcined alumina, that is an intermediate product in the production of metallic aluminum, especially Hydro-Alunorte, the world's largest refinery, which has a very competitive unitary production cost of alumina. However, the high competition among major producers and exporters of alumina requires continuous process improvements in order to keep the final product price close to optimum.

In this context, this study aimed at developing a computational resource in MATLAB software for stationary simulation of the unit operation most energy-intensive in the context of the Bayer Process used in alumina refineries: the fluidized bed calciner.

This optimization depends on reliable resources to simulate the calciner performance, especially regarding to the prediction of system's thermal behavior against changes in various operating factors such as air-solid and air-fuel ratios, the solid-gas contact configuration and the fuel heating value.

Thus, a fluidized bed calcination reactor model with direct burning of fuel oil was developed considering the phenomena of bed fluidization, pneumatic conveying of fines and recovery in cyclones. Heat exchange devices for gas-solid heat integration between streams of hot solids and cold air injection were also considered.

The model was structured as a digraph and was able to predict the behavior of species involved in the process, as well the profiles of compositions, flow rates and temperatures along the system. A Calcination Unit was simulated with different fee’d characteristics and the spatial profiles of relevant process response variables were obtained for each case.

Keywords: Bayer Process. Fluidized Bed. Calcined Alumina. Modeling.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO 1

1.2 CADEIA PRODUTIVA DO ALUMÍNIO 3

1.2.1 Produção do Alumínio Primário 3

1.3 PROCESSO BAYER 4

1.3.1 Moagem da Bauxita e Armazenamento da Polpa 5

1.3.2 Digestão 6

1.3.3 Clarificação 8

1.3.4 Precipitação 10

1.3.5 Calcinação 11

1.4 O CENÁRIO ECONÔMICO 14

1.4.1 O Cenário Brasileiro 14

1.4.2 Custos de Produção do Alumínio Primário 16

1.4.3 Custos de Produção da Alumina 17

1.4.4 Sistema de Geração de Vapor 19

1.5 MOTIVAÇÃO 20

1.6 OBJETIVO 21

1.7 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO 21

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23

2.1 PROCESSO DE CALCINAÇÃO DE ALUMINA 23

2.1.1 Unidade de Calcinação (HAKOLA, 2008) 23

2.2 FLUIDIZAÇÃO DE MATERIAIS PARTICULADOS 26

2.2.1 Classificação dos Sólidos Particulados 28

2.2.2 Regimes de Fluidização 29

2.2.3 Reatores de Leito Fluidizado (JAKOBSEN, 2008) 32
2.2.4 Combustores de Leito Fluidizado (JAKOBSEN, 2008) 36
2.3 CONCEITOS E PROPRIEDADES DE SÓLIDOS PARTICULADOS 39
2.3.1 Propriedades Físicas das Partículas Sólidas (OKA, 2004) 40
2.3.2 Características Geométricas de Sólidos Particulados (OKA, 2004) 41
2.3.3 Propriedades Hidrodinâmicas das Partículas (OKA, 2004) 43
2.3.4 Velocidade Mínima de Fluidização 45
2.3.5 Transição entre Regimes de Fluidização 47
2.4 EQUIPAMENTOS AUXILIARES 51
2.4.1 Transportador Pneumático tipo Venturi 51
2.4.2 Ciclones 58
2.4.3 Precipitadores Eletroestáticos 70
2.5 TEORIA DOS GRAFOS 74
3 MODELO DE ESTUDO 76
3.1 ESTRUTURAÇÃO DO PROBLEMA EM FORMATO DE DIGRAFO 77
3.2 DEFINIÇÕES PARA REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO EM DIGRAFOS 79
3.2.1 Tamanho das Variáveis 79
3.2.2 Vetores de Vértices e Arestas 80
3.2.3 Variáveis de Vértice (T, P, $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{Y}$) 80
3.2.4 Tipos de Vértices 81
3.2.5 Variáveis de Aresta 83
3.2.6 Parâmetros de Carga 83
3.2.7 Matrizes de Incidência 84
3.2.8 Função Diagonalizadora 85
3.3 MODELO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO 85
3.4 MODELAGEM PARA PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS 88

3.4.1 Óleo Combustível BPF 88
3.4.2 Caracterização Termodinâmica das Moléculas “Verdadeiras” 91
3.4.3 Caracterização das Reações Químicas de Calcinação 92
3.5 MODELAGEM HIDRODINÂMICA DE FLUIDIZAÇÃO 103
3.5.1 Balanço da Quantidade de Movimento 104
3.5.2 Cálculo da Velocidade Mínima de Fluidização 106
3.5.3 Cálculo da Porosidade do Leito 110
3.5.4 Cálculo da Perda de Carga no Sistema 111
3.5.5 Resolução do Sistema de Equações 115
4 CONSOLIDAÇÃO DO MODELO 118
4.1 ESTUDO DO MODELO DE UM VÉRTICE 118
4.1.1 Parâmetros de Carga 119
4.1.2 Determinação dos Parâmetros da Função Sigmoidal 121
4.1.3 Caso 1 – Variação da Carga de Sólidos 125
4.1.4 Caso 2 – Secagem da Carga de Sólidos em Contra Corrente 131
4.2 ESTUDO DO MODELO DO REATOR COM VÉRTICES EM SÉRIE 134
4.2.1 Caso 1 – Modelagem do FBC em um Digrafo de 3 Vértices 134
4.2.2 Caso 2 – Modelagem do FBC em um Digrafo de 10 Vértices 144
5 RESULTADOS & DISCUSSÕES 154
5.1 CASO BASE 157
5.1.1 Parâmetros de Carga 157
5.1.2 Resultados de Simulação - Caso Base 158
5.2 CASO 1 – CORRENTE DE AR COM BAIXA TEMPERATURA 165
5.2.1 Parâmetros de Carga 165
5.2.2 Resultados de Simulação - Caso 1 166
5.3 CASO 2- QUEIMA INEFICIENTE DE ÓLEO 172

5.3.1 Parâmetros de Carga 172

5.3.2 Resultados de Simulação - Caso 2 173

5.4 CASO 3 – CARGA EXCESSIVA DE HIDRATO 178

5.4.1 Parâmetros de Carga 179

5.4.2 Resultados de Simulação - Caso 3 180

5.5 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS 186

6 CONCLUSÕES & SUGESTÕES 188

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 192

APÊNDICE A 198

MATRIZES DE INCIDÊNCIA PARA MODELAGEM DO REATOR COM DEZ VÉRTICES EM CASCATA. 198

MATRIZES DE INCIDÊNCIA PARA MODELAGEM DA UNIDADE DE CALCINAÇÃO 200

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Estrutura da cadeia produtiva do alumínio (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008). 3

Figura 1-2: Processo Bayer Simplificado (ALUNORTE, 2011). 5

Figura 1-3: Moinhos SAG utilizados pela PAREX no projeto de expansão III Morro do Ouro na Rio Paracatu Mineração S/A (PAREX, 2009). 5

Figura 1-4: Moinhos SAG instalado na Hydro-Alunorte (ALUNORTE, 2012). 5

Figura 1-5: Digestores instalados na Hydro-Alunorte (ALUNORTE, 2012). 7

Figura 1-6: Decantadores instalados na Hydro-Alunorte (ALUNORTE, 2012). 9

Figura 1-7: Tanques espessadores (precipitadores) instalados na Hydro-Alunorte (USIMINAS, 2011). 11

Figura 1-8: Calcinadores de Leito Fluidizado Circulante instalados na Hydro-Alunorte (MISALLA, *et al.*, 2011). 12

Figura 1-9: Fluxograma ilustrativo do Processo Bayer (SAMPAIO, *et al.*, 2005). 14

Figura 1-10: Consumo de energia da Hydro-Alunorte em 2009 (WISCHNEWSKI, *et al.*, 2011). 18

Figura 2-1: Fluxograma de Processo de uma Unidade de Calcinação (HAKOLA, 2008). 24

Figura 2-2: Tipos de reatores do tipo Leito Fluidizado (RANADE, 2002). 27

Figura 2-3: Classificação Geldart (TANNOUS, *et al.*, 2011). 28

Figura 2-4: Principais regimes de fluidização gás-sólido (JAKOBSEN, 2008) 30

Figura 2-5: Representação esquemática de reatores fluidizados de fase densa (JAKOBSEN, 2008). 33

Figura 2-6: Representação esquemática de reatores fluidizados de fase diluída (JAKOBSEN, 2008). 34

Figura 2-7: Representação esquemática de caldeiras do tipo leito fluidizado (JAKOBSEN, 2008). 37

Figura 2-8: Comparação do coeficiente de arraste de uma partícula esférica com o coeficiente de arraste de partículas não esféricas: 1 – esfera, 2 – disco horizontal, 3 – cilindro infinito, 4 – cilindro de comprimento finito (OKA, 2004).....44

Figura 2-9: Dependência da queda de pressão com a velocidade de fluidização para diferentes regimes (TANNOUS, *et al.*, 2009).....48

Figura 2-10: Mapas de regimes de escoamento para correntes gás-sólido (JAKOBSEN, 2008). 50

Figura 2-11: Sistema de transporte pneumático (MARCUS *et al.*, 1990).....52

Figura 2-12: Comportamento característico da pressão estática em função da altura do duto de transporte para escoamento em fase diluída (SILVA, 1997).....54

Figura 2-13: Alimentador Venturi (MARCUS, 1990). 55

Figura 2-14: Perfil de pressão ao longo de um Venturi (MARCUS, 1990). 56

Figura 2-15: Configurações de alimentação de um Venturi modificado (LOPES, 2007).....56

Figura 2-16: Ciclone com entrada tangencial e fluxo em retorno (LORA, 2000).....59

Figura 2-17: Esquemático de um separador de particulados (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011). 61

Figura 2-18: Dimensões típicas de um Ciclone de entrada tangencial (GIMBUN, *et al.*, 2004). 62

Figura 2-19: Padrão de fluxo para diferentes diâmetros de entrada nos ciclones (GIMBUN, *et al.*, 2004).....64

Figura 2-20: Comparativo entre modelos de eficiência de ciclones (GIMBUN, *et al.*, 2004). 69

Figura 2-21: Corte e vista do precipitador eletrostático (CUNHA, 2005). 70

Figura 2-22: Vista simplificada dos processos em um precipitador (OZAWA, 2003). 71

Figura 2-23: Princípio de coleta de um precipitador eletrostático (OZAWA, 2003). 72

Figura 2-24: Partes integrantes de um precipitador eletrostático (OZAWA, 2003).....72

Figura 2-25: Exemplo de um grafo com 6 vértices e 7 arestas.....75

Figura 2-26: Exemplo de um digrafo com 6 vértices e 7 arestas. 75

Figura 3-1: Ilustração de um andar de equilíbrio genérico.....77

Figura 3-2: Ilustração de um diagrama orientado – Digrafo. 78

Figura 3-3: Algoritmo de resolução do modelo de equilíbrio termodinâmico. 86

Figura 3-4: Comportamento da entalpia padrão da alumina. 95

Figura 3-5: Comportamento da Entalpia padrão de combustão do óleo BPF 95

Figura 3-6: Comportamento da Entalpia padrão do equilíbrio líquido-vapor da água. 96

Figura 3-7: Comportamento das constantes de reação com a variação da temperatura. 97

Figura 3-8: Comportamento das entalpias no estado de referência de cada espécie com a variação de temperatura. 98

Figura 3-9: Comportamento da capacidade calorífica das espécies no estado de referência com a variação de temperatura. 99

Figura 3-10: Temperatura do meio reacional pela variação dos graus de avanço das reações 1 e 2. 100

Figura 3-11: Exemplos de funções sigmoidais. 101

Figura 3-12: Exemplo de funções sigmoidais diferenciadas. 102

Figura 3-13: Balanço da quantidade de movimento em um vértice 104

Figura 3-14: ΔPZ sob mínima fluidização. 107

Figura 3-15: Fator de atrito sob mínima de fluidização. 108

Figura 3-16: Reynolds da partícula sob mínima de fluidização. 108

Figura 3-17: Ajuste da velocidade mínima de fluidização. 109

Figura 3-18: Velocidade mínima de fluidização. 109

Figura 3-19: Ajuste da porosidade do leito sob velocidade mínima de fluidização. 110

Figura 3-20: Relação entre B e ζ 113

Figura 3-21: Relação entre k e ζ. 113

Figura 3-22: Fator de atrito de Darcy (100% gás). 114

Figura 3-23: Perda de pressão (100% gás). 114

Figura 3-24: Perda de pressão no escoamento gás-sólido. 116

Figura 3-25: Balanço da quantidade de movimento em vértice – exemplificação de resolução 117

Figura 4-1: Modelo de reator com um vértice. 119

Figura 4-2: Sigmóide de conversão do $Al(OH)_3$ em Al_2O_3. 122

Figura 4-3: Pontos de convergência para sigmoide de conversão com λ=0,05 : 100% de convergência. 123

Figura 4-4: Pontos de convergência para sigmoide de conversão com λ=0,10 : 85% de pontos de convergência 123

Figura 4-5: Sigmóide de secagem. 124

Figura 4-6: Pontos de convergência para sigmoide de secagem com λ=0,25. 125

Figura 4-7: Temperatura do meio reacional após equilíbrio dinâmico para diferentes cargas de sólido. 126

Figura 4-8: Quantidade molar de $Al(OH)_3$ que permanece sem reagir após atingido o equilíbrio dinâmico. 127

Figura 4-9: Quantidade molar de alumina formada depois de atingido o equilíbrio dinâmico do sistema. 128

Figura 4-10: Grau de avanço da reação de conversão após atingido o equilíbrio dinâmico do sistema. 128

Figura 4-11: Quantidade molar de $H_2O_{(l)}$ que permanece no sistema após atingido o equilíbrio dinâmico. 129

Figura 4-12: Quantidade molar de vapor d'água formado depois de atingido o equilíbrio dinâmico do sistema. 129

Figura 4-13: Secagem da carga de entrada. 130

Figura 4-14: Mapa de consumo de iterações. 130

Figura 4-15: Temperatura do meio reacional após equilíbrio dinâmico para diferentes temperaturas de entrada de ar e diferentes cargas de sólido. 131

Figura 4-16: Quantidade de água líquida existente após alcançado o equilíbrio dinâmico. 132

Figura 4-17: Quantidade de água vapor existente no sistema após alcançado o equilíbrio dinâmico. 132

Figura 4-18: Grau de avanço da reação de secagem. 133

Figura 4-19: Temperatura do meio reacional após equilíbrio dinâmico para diferentes cargas de sólido..... 133

Figura 4-20: Modelo de reator com três vértices..... 134

Figura 4-21: Padrão de convergência para o modelo com 3 vértices..... 137

Figura 4-22: Perfil de temperatura para o modelo com 3 vértices. 138

Figura 4-23: Perfil de pressão para o modelo com 3 vértices. 138

Figura 4-24: Perfil do grau de avanço das reações para o modelo com 3 vértices..... 139

Figura 4-25: Perfil da fração molar dos componentes da corrente L para o modelo com 3 vértices..... 140

Figura 4-26: Perfil da fração molar dos componentes da corrente V para o modelo com 3 vértices..... 140

Figura 4-27: Resumo do balanço mássico por componente..... 141

Figura 4-28: Vazão molar das correntes V e L para o modelo com 3 vértices. 142

Figura 4-29: Velocidade do Gás para o modelo com 3 vértices..... 142

Figura 4-30: Relação mássica sólido-gás para o modelo com 3 vértices. 143

Figura 4-31: Massa de sólidos suspensos para o modelo com 3 vértices..... 143

Figura 4-32: Porosidade do leito para o modelo com 3 vértices. 144

Figura 4-33: Modelo de reator com dígrafo de dez vértices..... 145

Figura 4-34: Padrão de convergência para o modelo com 10 vértices..... 146

Figura 4-35: Perfil de temperatura para o modelo com 10 vértices. 147

Figura 4-36: Perfil de Pressão para o modelo com 10 vértices. 147

Figura 4-37: Perfil do grau de avanço das reações para o modelo com 10 vértices..... 148

Figura 4-38: Perfil da fração molar dos componentes da corrente L para o modelo com 10 vértices..... 149

Figura 4-39: Perfil da fração molar dos componentes da corrente V para o modelo com 10 vértices..... 150

Figura 4-40: Resumo do balanço mássico por componente. 150

Figura 4-41: Vazão molar das correntes V e L para o modelo com 10 vértices. 151

Figura 4-42: Velocidade do gás para o modelo com 10 vértices. 152

Figura 4-43: Relação mássica sólido-gás para o modelo com 10 vértices. 152

Figura 4-44: Massa de sólidos suspensos para o modelo com 10 vértices. 153

Figura 4-45: Porosidade do leito para o modelo com 10 vértices. 153

Figura 5-1: Modelo em digrafo de uma unidade de calcinação. 156

Figura 5-2: Perfil de convergência – Caso Base. 158

Figura 5-3: Perfil de temperatura – Caso Base. 158

Figura 5-4: Perfil de pressão – Caso Base. 158

Figura 5-5: Perfil do grau de avanço das reações – Caso Base. 158

Figura 5-6: Perfil da fração molar X – Caso Base 159

Figura 5-7: Perfil da fração molar Y – Caso Base. 159

Figura 5-8: Vazão molar das correntes de processo – Caso Base. 159

Figura 5-9: Perfil de velocidade do gás – Caso Base. 160

Figura 5-10: Razão mássica da corrente gasosa – Caso Base. 160

Figura 5-11: Massa de sólidos suspensos – Caso Base. 160

Figura 5-12: Porosidade do leito – Caso Base. 160

Figura 5-13: Temperatura da unidade de calcinação – Caso Base. 161

Figura 5-14: Pressão da unidade de calcinação – Caso Base. 161

Figura 5-15: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso Base. 161

Figura 5-16: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso Base. 161

Figura 5-17: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso Base. 162

Figura 5-18: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso Base. 162

Figura 5-19: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso Base. 162

Figura 5-20: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso Base. 162

Figura 5-21: Perfil de convergência – Caso 1. 166

Figura 5-22: Perfil de temperatura – Caso 1. 166

Figura 5-23: Perfil de pressão – Caso 1. 166

Figura 5-24: Perfil do grau de avanço das reações – Caso 1. 166

Figura 5-25: Perfil da fração molar X – Caso 1 167

Figura 5-26: Perfil da fração molar Y – Caso 1. 167

Figura 5-27: Vazão molar das correntes de processo – Caso 1. 167

Figura 5-28: Perfil de velocidade do gás – Caso 1. 168

Figura 5-29: Razão mássica da corrente gasosa – Caso 1. 168

Figura 5-30: Massa de sólidos suspensos – Caso 1. 168

Figura 5-31: Porosidade do leito – Caso 1. 168

Figura 5-32: Temperatura da unidade de calcinação – Caso 1. 169

Figura 5-33: Pressão da unidade de calcinação – Caso 1. 169

Figura 5-34: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso 1. 169

Figura 5-35: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso 1. 169

Figura 5-36: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso 1. 170

Figura 5-37: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso 1 170

Figura 5-38: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso 1. 170

Figura 5-39: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso 1. 170

Figura 5-40: Perfil de convergência – Caso 2. 173

Figura 5-41: Perfil de temperatura – Caso 2 173

Figura 5-42: Perfil de pressão – Caso 2. 173

Figura 5-43: Perfil do grau de avanço das reações – Caso 2. 173

Figura 5-44: Perfil da fração molar X – Caso 2 174

Figura 5-45: Perfil da fração molar Y – Caso 2. 174

Figura 5-46: Vazão molar das correntes de processo – Caso 2. 174

Figura 5-47: Perfil de velocidade do gás – Caso 2. 175

Figura 5-48: Razão mássica da corrente gasosa – Caso 2. 175

Figura 5-49: Massa de sólidos suspensos – Caso 2. 175

Figura 5-50: Porosidade do leito – Caso 2. 175

Figura 5-51: Temperatura da unidade de calcinação – Caso 2. 176

Figura 5-52: Pressão da unidade de calcinação – Caso 2. 176

Figura 5-53: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso 2. 176

Figura 5-54: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso 2. 176

Figura 5-55: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso 2. 177

Figura 5-56: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso 2 177

Figura 5-57: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso 2. 177

Figura 5-58: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso 2. 177

Figura 5-59: Perfil de convergência – Caso 3. 180

Figura 5-60: Perfil de temperatura – Caso 3. 180

Figura 5-61: Perfil de pressão – Caso 3. 180

Figura 5-62: Perfil do grau de avanço das reações – Caso 3. 180

Figura 5-63: Perfil da fração molar X – Caso 3 181

Figura 5-64: Perfil da fração molar Y – Caso 3. 181

Figura 5-65: Vazão molar das correntes de processo – Caso 3. 181

Figura 5-66: Perfil de velocidade do gás – Caso 3. 182

Figura 5-67: Razão mássica da corrente gasosa – Caso 3. 182

Figura 5-68: Massa de sólidos suspensos – Caso 3. 182

Figura 5-69: Porosidade do leito – Caso 3. 182

Figura 5-70: Temperatura da unidade de calcinação – Caso 3. 183

Figura 5-71: Pressão da unidade de calcinação – Caso 3. 183

Figura 5-72: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso 3. 183

Figura 5-73: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso 3. 183

Figura 5-74: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso 3. 184

Figura 5-75: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso 3..... 184

Figura 5-76: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso 3. 184

Figura 5-77: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso 3. 184

Figura 5-78: Comparativo do perfil de temperatura. 186

Figura 5-79: Comparativo do perfil de pressão. 187

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-1: Evolução % da participação na produção mundial de alumínio (SOUZA, *et al.*, 2007). 2

Tabela 1-2: Condições de digestão da bauxita em plantas comerciais. 8

Tabela 1-3: Características básicas da alumina obtida pelo Processo Bayer. 13

Tabela 1-4: Distribuição da produção de alumina e localização por empresa. 15

Tabela 1-5: Principais insumos para a produção de 1 tonelada de alumínio primário a partir da alumina (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008). 16

Tabela 1-6: Insumos necessários para a produção de 1 tonelada de alumina 17

Tabela 1-7: Energia utilizada em 2009 para a produção de alumina. 18

Tabela 2-1: Aplicações industriais de reatores do tipo leito fluidizado. 26

Tabela 2-2: Comparação das condições normais de funcionamento para as duas principais aplicações de fluidização rápida. 38

Tabela 2-3: Relações para velocidade terminal de partículas esféricas 44

Tabela 2-4: Velocidades do ar necessárias para transportar sólidos de diversas densidades (PERRY, 1999) 52

Tabela 2-5: Razões Geométricas de Ciclones 63

Tabela 3-1: Grupos funcionais e respectivas contribuições para o óleo BPF. 90

Tabela 3-2: Propriedades Termodinâmicas calculadas para o Óleo BPF. 91

Tabela 3-3: Propriedades Termodinâmicas das moléculas “verdadeiras”. 91

Tabela 3-4: Calor Específico das moléculas “verdadeiras” 92

Tabela 3-5: Moléculas e índices referenciados no modelo 93

Tabela 5-1: Taxa de conversão de hidrato e teor mássico de alumina no produto final para os diferentes casos simulados. 187

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura/sigla	**Descrição**
ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
Albras	Alumínio Brasileiro S.A.
Alunorte	Alumina do Norte do Brasil S.A.
A	Aresta
BB	Bubbling Fluidized Bed
BM	Balanço Material
BMC	Balanço Material de Componentes
BE	Balanço de Energia
BPF	Baixo Ponto de Fluidez
CAP	Companhia de Alumina do Pará
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CFB	*Circulating Fluidized Bed*
CFBC	*Circulating Fluidized Bed Combustion*
CFBG	*Circulating Fluidized Bed Gasification*
CBA	Companhia Brasileira de Alumínio
D	Digrafo
EC	Eletrodos de Captação
EE	Eletrodos de Emissão
EPS	Precipitadores Eletrostáticos
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
FB	*Fluidized Bed*
FBC	*Fluidized Bed Combustors*
FBC	*Fluidized Bed Calciner*
FCC	Unidade de Craqueamento Catalítico
FFB	*Fast Fluidized Bed*
G	Grafo
GAV	Grau de Avanço de Reação Química
IAI	*International Aluminum Institute*
LOI	*Loss on Ignition*
QM	Quantidade de Movimento
SAG	Semi autógeno
V	Vértice
VOID	Fração de vazios em leito fluidizado

NOMENCLATURA

Compostos	**Descrição**
Al_2O_3	Óxido de alumínio ou alumina
$Al(OH)_3$	Hidróxido de alumínio ou hidrato
α-AlO(OH)	Diásporo
γ-AlO(OH)	Boehmita
γ-$Al(OH)_3$	Gibbsita

Símbolos	**Descrição**	**Unidade**
a	Altura de entrada no ciclone	m
A	Área da seção reta do reator	m^2
A_p	Área superfícial da partícula esférica	m^2
A_s	Área superficial de uma partícula irregular	m^2
Ar	Número de Arrehnius	-
b	Largura de entrada no ciclone	m
B	Diâmetro da seção de saída de sólidos do ciclone	m
C_0	Concentração inicial de particulados na entrada do ciclone	kg/m^3
C	Concentração de particulados na saída do ciclone	kg/m^3
C_D	Coeficiente de arraste da partícula	-
C_P	Capacidade calorífica à pressão constante	kJ/molK
d_c	Diâmetro do núcleo	m
d	Diâmetro da partícula	m
D	Diâmetro do riser	m
D	Diâmetro do corpo do ciclone	m
D	Diâmetro do leito	m
D_e	Diâmetro de saída de gás do ciclone	m
D_r	Coeficiente de difusão radial turbulenta	-
d_p	Diâmetro de partícula	µm
d_{pc}	Diâmetro de corte ou capturado com 50% de eficiência	m
d_{pi}	Diâmetro de partícula de uma fração (classe)	mm ou m
F_A	Força de empuxo	N
F_D	Força de resistência	N
F_g	Força gravitacional	N
F_p	Força peso	N

$\underline{F}$	Vetor de cargas de sólido em vértice do dígrafo de calcinação	mol/s
f_i	Fração em massa de particulados de diâmetro d_{pi}	-
f	Fator de atrito de Ergun	-
f	Fator de atrito de Darcy	-
g	Aceleração da Gravidade (= 9.81)	m/s^2
G	Fator de configuração do ciclone	-
$\underline{G}$	Vetor de cargas de gás do dígrafo de calcinação	mol/s
G_F^0	Energia livre padrão de formação	kJ/mol
$\underline{GAV}$	Matriz de Taxas de Graus de Avanço (*nr x N*) das Reações Químicas do dígrafo de calcinação	mol/s
H	Altura do riser e Altura total do ciclone	m
$\underline{\underline{H}}$	Matriz estequiométrica (*nc x nr*) da rede de reações químicas de calcinação	
H	Entalpia molar de corrente	kJ/mol
H_b	Altura do leito	m
h	Altura da seção cilíndrica do ciclone	m
H_f^0	Entalpia de formação	kJ/mol
ΔH^o	Entalpia de reação padrão	kJ/mol
K_a	Altura da seção de entrada do ciclone	m
K_b	Largura da seção de entrada do ciclone	m
K_C	Constante volumétrica do ciclone	-
K_S	Comprimento do tubo de saída do ciclone	m
K_e	Diâmetro do tubo de saída do gás do ciclone	m
K_l	Comprimento natural do ciclone	m
K_P	Constante de Equilíbrio Químico de Reação	-
L	Comprimento natural	m
$\underline{L}$	Vetor de arestas de sólido fluidizado do digrafo de calcinação	mol/s
m_b	Massa do leito	kg
m_b	Massa Bulk	kg
$\underline{\underline{M}}$	Matrizes diversas de incidência do digrafo (ver definições)	
$\underline{MM}$	Vetor de massas molares (*nc x 1*) de componentes	kg/mol
n	Expoente de vórtex do ciclone	-
n_i	Quantidade de partículas com tamanho d_{pi} ($\Sigma n_i = n$)	-
nc	Número de componentes (espécies) do sistema	
nr	Número de reações químicas independentes na rede de reações químicas do sistema de calcinação	
n_X	Número de entidades no conjunto de entidades do tipo *X* (ver diversas definições deste tipo no Cap. 3)	

N_e	Número de revoluções	-
N	Número de vértices do digrafo de calcinação	
ΔP_b	Variação (queda) da pressão no leito	bar
P_i	Penetração por frações do ciclone	-
P	Penetração do ciclone	-
$\underline{P}$	Vetor de Pressões (*N x 1*) do digrafo de calcinação	Pa ou bar
P_C	Pressão crítica	bar
P_E	Pressão de entrada no vértice	Pa ou bar
P_S	Pressão de saída do vértice	Pa ou bar
Q	Vazão volumétrica de gás	m^3/s
Q_0	Vazão de entrada de particulados no ciclone	m^3/s
$\underline{Q}$	Vetor de Arestas de Taxas de Calor do digrafo de calcinação	kW
q	Vazão ou taxa mássica de uma corrente ou aresta entrando ou saindo de vértice	kg/s
q_{VE}^V	Taxa mássica pelas arestas V de entrada em vértice	kg/s
q_{VE}^S	Taxa mássica de sólidos pelas arestas V de entrada em vértice	kg/s
q_{VS}^V	Taxa mássica de gás pela aresta V de saída em vértice	kg/s
q_{VS}^S	Taxa mássica de sólidos pela aresta V de saída em vértice	kg/s
q_{LE}	Taxa mássica pelas arestas L de entrada em vértice	kg/s
q_{LS}	Taxa mássica de sólidos pela aresta L de saída em vértice	kg/s
r	Dimensão radial do ciclone	m
Re_t	Número de Reynolds terminal	-
Re_{mf}	Número de Reynolds na velocidade mínima de fluidização	-
Re_p	Número de Reynolds da partícula	-
S	Área transversal do calcinador	m^2
S	Comprimento do duto de saída de gás do ciclone	m
s	Razão entre as densidades da partícula e do fluido	-
$\underline{T}$	Vetor de Temperaturas Absolutas (*N x 1*) do digrafo de calcinação	K
T_{eb}	Temperatura de ebulição	K
T_C	Temperatura crítica	K
u	Velocidade da partícula (independente do tipo de escoamento)	m/s
u_0	Velocidade superficial do gás no leito	m/s
u_p	Velocidade da partícula	m/s
u_t	Velocidade terminal	m/s
U_{mf}	Velocidade superficial mínima de fluidização	m/s
u_s	Velocidade de salto	m/s

v	Velocidade do ar	m/s
v_i	Velocidade de entrada no ciclone	m/s
v_f	Velocidade do fluido	m/s
v_{tmax}	Velocidade tangencial máxima no interior do ciclone	m/s
V_B	Volume Bulk	m^3
V_b	Volume do leito (leito fixo)	m^3
V_p	Volume da partícula	m^3
$\underline{V}$	Vetor de arestas de gás+sólido ascendente do digrafo de calcinação	mol/s
w	Velocidade radial de partícula	rad/s
$\underline{W}$	Vetor de cargas de combustível do digrafo de calcinação	mol/s
$X^{\min}$	Parâmetro de translação da função sigmoidal	-
y_i	Fração mássica de uma partícula de tamanho d_{pi}	-
z_c	Comprimento do núcleo	m
Z	Altura de leito fluidizado de um vértice do dígrafo do calcinador	m

Símbolos Gregos	**Descrição**	**Unidade**
ρ_s	Densidade do sólido	g/cm^3
ρ_f	Densidade do fluido	kg/m^3
ρ_p	Densidade da partícula	kg/m^3
ρ_b	Densidade bulk	kg/m^3
ρ_c	Densidade verdadeira da partícula (densidade da carcaça)	kg/m^3
ρ_g	Densidade do gás	kg/m^3
ρ_{VE}	Densidade de sólidos que entram pela aresta V	kg/m^3
ρ_{VS}	Densidade de sólidos que saem pela aresta V	kg/m^3
ρ_S	Densidade que sai pela aresta V ou L	kg/m^3
ρ	Densidade do ar	kg/m^3
ε	Porosidade (fração de vazios ou VOID) de leito de partículas	-
ε	Rugosidade da parede do tubo	-
ε_p	Porosidade da partícula	-
ε_{mf}	Porosidade da partícula na velocidade mínima de fluidização	-
ϕ_s	Fator de forma da partícula	-
μ	Viscosidade dinâmica do gás	kg/m.s = Pa.s
μ_f	Viscosidade dinâmica do fluido	kg/m.s = Pa.s
η	Eficiência do ciclone	%
η_{fi}	Eficiência de coleta do ciclone por frações	%

α	Coeficiente de salto da partícula	-
ω	Velocidade radial da partícula	rad/s
λ	Valor característico	-
λ	Parâmetro de controle da suavidade da curva sigmoidal	-
θ	Coordenada angular	-
τ	Tempo de relaxação	s
$\Psi(X)$	Função sigmoidal associada à variável X	-

1 INTRODUÇÃO

1.1 A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO

O alumínio é um metal que apresenta alta reatividade química e, por isso, possui grande afinidade para se combinar com outros elementos para formação de compostos. Atualmente, são conhecidos mais de 270 minerais nas rochas e solos terrestres formados por compostos de alumínio, tornando este o metal mais abundante na natureza e o terceiro elemento químico mais encontrado na crosta terrestre, atrás somente do silício e do oxigênio (HARRIS, 2008).

Apesar de sua abundância e aplicabilidade diversificada, o alumínio é o metal mais recente a ser empregado em escala industrial. Mesmo assim, com apenas 150 anos, sua produção já supera a soma de todos os outros metais não ferrosos (ABAL[a], 1997-2012).

Além da capacidade de substituir, com vantagens, produtos fabricados a partir de outros metais, a multiplicidade e importância das aplicações de bens fabricados em alumínio têm colaborado para seu crescimento produtivo. De acordo com o Relatório de Sustentabilidade da Indústria Brasileira do Alumínio de 2010, "nos últimos quarenta anos o brasileiro passou a consumir cinco vezes mais produtos fabricados em alumínio, deixando os 1,1 kg/hab/ano, consumidos em 1970, para chegar à marca de 5,3 kg/hab/ano, em 2009" (FELDMAN, *et al*., 2010).

A principal fonte primária do alumínio é a bauxita, um minério com composição de 35% a 55% de óxido de alumínio (Al_2O_3). O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) define a bauxita como uma rocha formada por óxido de alumínio hidratado de composições variadas. Seus principais constituintes são a gibbsita γ-$Al(OH)_3$, a bohemita γ-AlO(OH) e o diásporo α-AlO(OH), que, em sua maioria, formam uma mistura contendo impurezas como a sílica, óxido de ferro, titânio, dentre outros (QUARESMA, 2009).

Atualmente, embora os Estados Unidos e o Canadá sejam os maiores produtores de alumínio do mundo, nenhum desses países possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação. Já o Brasil, terceiro maior produtor mundial de bauxita, possui a terceira maior reserva desse minério, atrás somente de Austrália e Guiné (FELDMAN, *et al*., 2010).

As demonstrações da importância da indústria brasileira no cenário mundial não param por aí. O Brasil é também o terceiro maior produtor de alumina – produto intermediário no

processo de produção do alumínio – com a maior refinaria do mundo (Hydro-Alunorte), além de ocupar a sexta posição como exportador de alumínio primário (FELDMAN, *et al*., 2010).

O crescimento da indústria do alumínio no Brasil não ocorreu por acaso; alguns especialistas associam a realocação no quadro de maiores produtores de alumínio (ocorrido nas últimas décadas do século passado) com a busca das indústrias por países com melhores cenários produtivos. Com a escassez crescente dos recursos energéticos em boa parte do planeta, a energia, principal insumo da indústria do alumínio, tem influenciado para que países com fontes de energia limpas e renováveis e, ainda, disponibilidade de jazidas em seu território, se tornem locais mais favoráveis ao processo produtivo (SOUZA, *et al*., 2007).

Para se ter uma idéia dessa transformação, os Estados Unidos, que em 1970 detinham 37% da produção mundial de alumínio, em 2004 participavam com apenas 8% da produção mundial. O Japão, que era responsável por 7,5% da produção mundial, já em 1989 detinha apenas 0,2%. Em sentido inverso, países como o Brasil e a China aumentaram significativamente suas produções, saindo de posições insignificantes no cenário mundial para figurarem entre os seis maiores produtores de alumínio do mundo, conforme apresentado na Tabela 1-1 (SOUZA, *et al*., 2007).

Tabela 1-1: Evolução % da participação na produção mundial de alumínio (SOUZA, et al., 2007).

Países	**1970**	**1989**	**1995**	**2004**
Estados Unidos	37%	20%	17%	8%
Canadá	10%	8,5%	11%	9%
Japão	7,5%	0,2%	-	-
Austrália	2%	7%	7%	6%
China	1%	5%	9%	22%
Brasil	0,6%	5%	6%	5%

De acordo com o estudo encomendado pela Associação Brasileira de Alumínio (ABAL) à Fundação Getúlio Vargas e intitulado "A competitividade do alumínio no Brasil 2010-2020", nos próximos dez anos, a partir de 2010, o consumo nacional de alumínio crescerá 8% ao ano e superará 2 milhões de toneladas/ano, em função do forte crescimento econômico projetado para o país. Atender a essa demanda com a produção nacional implicará em investimentos de cerca de R$ 20 bilhões somente na área de alumínio primário e semimanufaturados, além da criação de mais de 100 mil empregos diretos e indiretos na cadeia produtiva, gerando um aumento de R$12 bilhões na renda anual da economia brasileira (FELDMAN, *et al*., 2010).

1.2 CADEIA PRODUTIVA DO ALUMÍNIO

Entende-se por cadeia produtiva do alumínio a sequência de operações necessárias para fabricar os produtos acabados feitos do metal, começando pelas matérias primas. Os vários processos da cadeia produtiva do alumínio são independentes e realizados em diferentes plantas industriais, conforme pode ser observado na Figura 1-1 (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008).

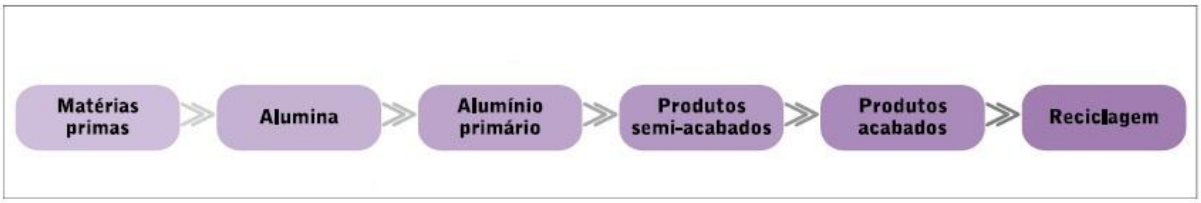


Figura 1-1: Estrutura da cadeia produtiva do alumínio (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008).

1.2.1 Produção do Alumínio Primário

A bauxita foi o primeiro minério utilizado para a produção do alumínio fundido e identificado pela primeira vez em 1821 por Pierre Berthier na província de Les Baux ao sul da França (HOCKING, 2005). Até metade do século XIX, quase toda bauxita era produzida na França e empregada na indústria têxtil. Somente por volta de 1886, com o desenvolvimento do processo Hall-Héroult, foi possível aumentar a fabricação do produto intermediário alumina, para posterior utilização na produção do alumínio metálico. Além disso, foi desenvolvido um grupo de aplicações para a bauxita não metalúrgica, no qual se incluem abrasivos, refratários, produtos químicos, cimento, prótese humana, entre outros (SAMPAIO, *et al*., 2005).

A bauxita de uso metalúrgico possui um teor com cerca de 40-60% de Al_2O_3 e é isenta de outros materiais que contém sílica, lixiviados ao longo do tempo. No entanto, esse mineral ainda contém de 20-30% de óxido de ferro, um pouco de sílica e outras impurezas, as quais impedem que a bauxita seja transformada diretamente em alumínio metálico via eletrólise (HOCKING, 2005).

O primeiro processo de recuperação da alumina (óxido de alumínio) da bauxita foi desenvolvido em 1854, pelo químico francês Henri Deville. Contudo, o alumínio produzido era muito caro, considerado quase um metal precioso, ocasionando com que, por volta de 1900, este processo produtivo fosse largamente substituído por um processo mais econômico,

proposto pelo austríaco Karl Josef Bayer, que se baseia na extração cáustica da alumina (LIENHARD, 1988-1997).

Atualmente, o processo de obtenção de alumínio primário (metal) divide-se em três etapas, conforme descrito a seguir.

- Mineração: esta primeira etapa é caracterizada pela remoção planejada da vegetação e do solo orgânico; retirada das camadas superficiais do solo (argilas e lateritas); e beneficiamento do minério de bauxita, que consiste basicamente na britagem para redução de tamanho e na lavagem do minério com água para redução do teor de sílica (ABAL [b], 1997-2012).
- Refinaria: é nessa fase do processo que a bauxita é transformada em alumina calcinada. Atualmente, o procedimento mais utilizado nessa etapa é o processo Bayer, descoberto em 1888 por Karl Josef Bayer (ABAL [b], 1997-2012).
- Redução: é o processo de transformação da alumina em alumínio metálico pela eletrólise, processo conhecido como Hall-Héroult. Os principais insumos dessa etapa são a alumina e a energia elétrica, sendo a última responsável por mais de 40% do custo de produção do alumínio primário (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008).

1.3 PROCESSO BAYER

Em 1888, o químico austríaco Karl Josef Bayer desenvolveu um processo que se tornou fundamental para a produção da alumina. O Processo Bayer permite que, por meio do refino da bauxita, se obtenha o hidróxido de alumínio e daí, a alumina.

O Processo Bayer consiste de quatro etapas principais: digestão, clarificação, precipitação e calcinação e, conforme ocorrem variações na composição ou na qualidade da bauxita, pequenas e específicas modificações são feitas na planta visando a manter a qualidade do produto final (GREEN, 2007).

Para uma melhor visualização do Processo Bayer, a Figura 1-2 a seguir apresenta um fluxograma simplificado da planta de refino de alumina utilizada na Hydro-Alunorte.

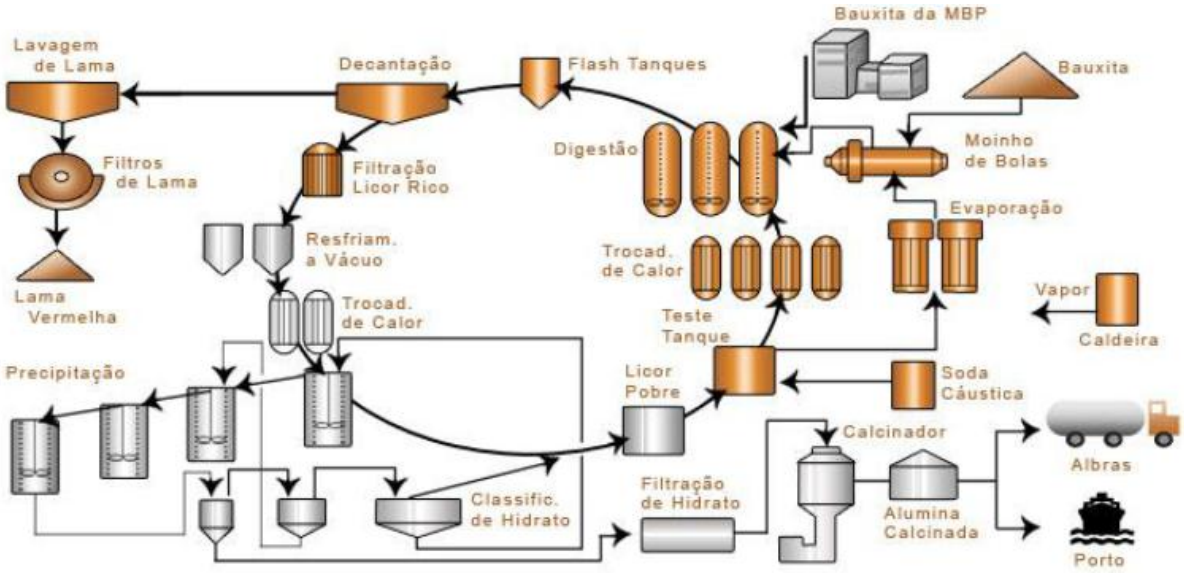


Figura 1-2: Processo Bayer Simplificado (ALUNORTE, 2011).

1.3.1 Moagem da Bauxita e Armazenamento da Polpa

Antes de iniciar efetivamente o processo químico de refino da alumina, a bauxita sofre uma etapa física de moagem por meio de moinhos semi autógenos (SAG e/ou moinhos de bola), onde normalmente o minério é reduzido a partículas com tamanhos inferiores a 1,5mm. O processo de cominuição tem a finalidade preparar o minério para iniciar suas transformações, tornando a molécula de Al_2O_3 mais disponível para promover um melhor contato sólido-líquido durante a etapa de digestão, garantindo uma extração mais eficiênte da alumina (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

Figura 1-3: Moinhos SAG utilizados pela PAREX no projeto de expansão III Morro do Ouro na Rio Paracatu Mineração S/A (PAREX, 2009).

Figura 1-4: Moinhos SAG instalado na Hydro-Alunorte (ALUNORTE, 2012).

Assim como em outras tecnologias envolvendo o processamento de minérios, na etapa de moagem existe a necessidade de formação da polpa, que consiste da mistura dos sólidos particulados com uma quantidade substancial de líquido. A formação da polpa é importante para o processo, uma vez que facilita o transporte do minério, retira o excesso de calor gerado durante o transporte, impede a geração de poeiras, entre outros fatores (CHAVES, 2006).

No Processo Bayer, a polpa formada consiste da adição de uma solução quente e concentrada de aluminato de sódio e soda cáustica à bauxita. Essa solução é conhecida também como licor Bayer e sua origem consiste de uma retirada do circuito do licor caústico, conforme pode ser observado na Figura 1-2 (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005). Em algumas plantas, é também adicionado cal (CaO) à polpa, com a finalidade de aumentar a dissolução dos óxidos de alumínio.

A polpa formada durante a moagem é então bombeada para uma série de tanques de retenção, que servem para minimizar as interrupções de fornecimento de bauxita ao processo e permitir o ínicio da remoção de sílica do licor (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

1.3.2 Digestão

A polpa de bauxita é bombeada dos tanques de retenção para os vasos digestores, no qual ocorre o aquecimento sob pressão e o recebimento de novas quantidades do licor cáustico (com temperaturas entre 180^{o}C e 250^{o}C). O objetivo principal dessa etapa é a dissolução da bauxita, formando uma solução de aluminato de sódio ($Na_2O.Al_2O_3$) que passará ainda por processos de sedimentação e filtragem (GREEN, 2007).

Figura 1-5: Digestores instalados na Hydro-Alunorte (ALUNORTE, 2012).

As impurezas presentes na bauxita que permanecem na fase sólida quando misturadas com a solução caústica são conhecidas como lama vermelha (ou *red mud*). Além dessas, outras impurezas presentes na solução concentrada de bauxita e formadas por certos minerais (fósforo, vanádio, zinco e matéria orgânica) dissolvem-se juntamente com o aluminato de sódio em solução caústica, proporcionando a formação lixívia. Essas impurezas lixiviadas comprometem a qualidade final da alumina e afetam de forma negativa a operação do Processo Bayer, devido às reações paralelas com outras matérias primas e ao efeito acumulativo desses compostos durante a circulação do licor (SAMPAIO, *et al*., 2005).

A reação química principal que ocorre na etapa de digestão do Processo Bayer é apresentada a seguir:

$$Al_2O_3.xH_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + (x+1)H_2O$$

As condições de concentração, temperatura e pressão nas quais a dissolução deverá ocorrer variam de acordo com a natureza e a concentração do mineral de alumínio contido na bauxita. A gibbsita (óxido tri-hidratado), uma das formas minerais do hidróxido de alumínio, é solúvel em soda caústica acima de 100^{o}C, enquanto que a bohemita (α-$Al_2O_3.H_2O$) e o diásporo (β-$Al_2O_3.H_2O$) são solúveis em soda cáustica somente com temperaturas acima de 200^{o}C (GREEN, 2007).

A digestão acontece segundo um período de lixiviação de até 5 horas, cuja faixa operacional de pressão (4,0 – 8,0 atm) depende da temperatura de digestão, que costuma

variar entre 100^{o}C e 250^{o}C, de acordo com as concentrações de gibbsita, bohemita e diásporo presentes na bauxita (McCORMICK, *et al*., 2001).

Uma vez que o tratamento de minerais com composição predominante em bohemita e em diásporo exigem temperaturas mais elevadas e maior tempo de digestão, o processo de produção de alumina utilizando esses compostos é mais caro que quando utilizada a gibbsita (GREEN, 2007). Na Tabela 1-2, são encontradas algumas condições de solubilização dos compostos de alumínio em uma planta comercial.

Tabela 1-2: Condições de digestão da bauxita em plantas comerciais.

Composição da Bauxita	**Temperatura/K**	**[NaOH], g/L**	**[Al_2O_3], g/L**
Gibbsita	380	260	165
	415	105 – 145	90 – 130
Bohemita	470	150 – 250	120 – 160
	510	105 – 145	90 – 130
Diásporo	535	150 - 250	100 – 150

Fonte: (CONSTANTINO, *et al*., 2001)

Conforme mencionado anteriormente, a presença de sílica na bauxita é prejudicial à eficiência da operação de digestão, pois a mesma reage formando o precipitado alumínio-silicato de sódio. Esse precipitado liga quimicamente o alumínio oriundo da bauxita ao sódio do hidróxido de sódio, formando um sólido do qual o alumínio não pode ser economicamente recuperado. Dessa forma, a sílica diminui a produção de alumina e aumenta os custos associados ao hidróxido de sódio. Aditivos químicos e ajustes práticos no processo de refino podem melhorar a "dessilificação" e a "descalcificação" das correntes de alumina (GREEN, 2007).

Após a digestão, a polpa resultante com a alumina em solução (muitas vezes referida como "licor rico" ou "licor verde") e outros sólidos de minério não dissolvidos seguem para o processo de redução em uma série de reatores sob pressão, espessadores e filtros prensa (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

1.3.3 Clarificação

Na etapa de clarificação, o material sólido não dissolvido (areia, silicatos, silicatos-aluminatos, óxidos de ferro, óxidos de titânio e outras impurezas) é separado do licor verde, a fim de garantir a qualidade do hidrato na etapa de precipitação (GREEN, 2007).

Esse processo ocorre nos vasos de clarificação, que nada mais são que decantadores atmosféricos, comumente conhecidos como espessadores, os quais, por meio da decantação gravimétrica, permitem o acumulo dos resíduos insolúveis no fundo do vaso (SENO, *et al*.).

Figura 1-6: Decantadores instalados na Hydro-Alunorte (ALUNORTE, 2012).

Como a solubilização do óxido de alumínio hidratado ocorre em temperatura e pressão superiores à ambiente, é necessário despressurizar a suspensão de licor e lama antes de enviá-la aos espessadores. Esta despressurização é realizada utilizando um conjunto de vasos de expansão e trocadores de calor que reaproveitam a energia para a própria etapa de solubilização (SENO, *et al*.).

Os resíduos insolúveis de bauxita, ou lama vermelha como também são chamados, que se depositam no fundo dos espessadores, seguem para um trem de lavagem em contra corrente com água, seguido por uma série de decantadores e filtros. A finalidade desta etapa é recuperar a máxima quantidade de soda cáustica e alumina que, porventura, ainda estejam presentes na lama vermelha (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

Enquanto os resíduos finais do processo (lama vermelha) são bombeados para uma área de estocagem, também chamada de barragem e geralmente localizada em regiões adjacentes à refinaria, aproximadamente metade da água de lavagem retorna ao processo como solução cáustica, reduzindo a quantidade de soda fresca utilizada para a formação do licor (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

Em paralelo, o licor rico supersaturado em alumina proveniente do transbordo dos espessadores, passa por uma etapa de filtração antes de seguir para o processo de precipitação.

Essa etapa visa a retirar principalmente partículas de ferro e silício presentes no licor, pois esses componentes mesmo com concentrações na ordem de partes por milhão (ppm), contaminam a alumina produzida, comprometendo a qualidade final do produto (SENO, *et al.*).

1.3.4 Precipitação

No início da etapa de precipitação, o licor verde oriundo da clarificação é resfriado por troca térmica com o licor frio, do qual a alumina foi removida e que é retornado para o ínicio da etapa de digestão. Esse procedimento é importante, uma vez que, além de promover mais uma etapa de integração energética no Processo Bayer, é também uma forma de elevar a supersaturação do licor (SENO, *et al.*).

O licor resfriado é alimentado de pequenos cristais de alumina tri-hidratada, dando início a um processo conhecido como "cristalização por semente", nos quais os cristais agem como núcleos coagulantes para geração de mais alumina hidratada precipitada. Após a alimentação da semente, o licor atravessa uma série de largos vasos precipitadores, onde os cristais se aglomeram e crescem (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

A reação correspondente a essa estapa do processo é descrita a seguir:

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow Al_2O_3.3H_2O + 2NaOH$$

Quando a polpa de hidratos deixa o último vaso precipitador, o hidróxido de alumínio precipitado é separado em diferentes tamanhos por hidrociclones. As partículas mais grossas são transferidas para a etapa de calcinação, enquanto as partículas mais finas são filtradas e enviadas novamente para o ínicio do processo de precipitação como cristais de alimentação (ALCOA AUSTRÁLIA, 2005).

Figura 1-7: Tanques espessadores (precipitadores) instalados na Hydro-Alunorte (USIMINAS, 2011).

A etapa de precipitação é a responsável direta pela produtividade da refinaria e por importantes parâmetros de qualidade da alumina, tais como teor de sódio, resistência e distribuição de tamanhos de partículas do produto final. Além disso, é esperado um alto rendimento de hidrato por unidade de volume de licor, sendo que o número de partículas formadas por nucleação deve ser igual à quantidade de partículas removidas do sistema, seja por aglomeração e crescimento ou por dissolução (ALCOA, 2011).

1.3.5 Calcinação

A calcinação é a última etapa do Processo Bayer e consiste basicamente na conversão do hidrato de alumínio em alumina. Na reação apresentada a seguir, observa-se que no processo de calcinação, o hidróxido de alumínio perde a água de cristalização para formação do óxido de alumínio (produto final).

$$Al_2O_3.3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

A alumina obtida deve atender às especificações de tamanho de partícula, granulometria, área superficial, perda por ignição (LOI) e conteúdo de α-alumina desejada para o tipo que está sendo produzida. Além disso, a quantidade de sódio (principal contaminante da alumina grau metalúrgico) deve ser baixa e a energia empregada na etapa de calcinação deve ser próxima à requerida para a decomposição do hidrato (ALCOA, 2011).

Antes de seguir para os calcinadores, o hidrato recém-chegado do processo de precipitação passa por mais uma etapa de lavagem e filtração. Esta medida reduz a quantidade de sódio solúvel para valores próximos a 0,04%. A torta úmida é então levada a um secador com temperatura próxima a 300^{o}C para remoção da água adsorvida (ALCOA, 2011).

Anteriormente os calcinadores utilizados no Processo Bayer eram fornos do tipo rotativo, mas nas últimas décadas estes foram substituídos por Calcinadores de Leito Fluidizado que apresentam diversas vantagens comparativas como menor consumo energético, menor custo de manutenção, maior uniformidade na qualidade do produto final, maior facilidade de mudança de condições operacionais, melhor reprodução da qualidade do produto, menor emissão de NO_x, além de maior estabilidade e facilidade de operação (OUTOTEC, 2008).

Figura 1-8: Calcinadores de Leito Fluidizado Circulante instalados na Hydro-Alunorte (MISALLA, *et al.*, 2011).

Normalmente, os calcinadores do tipo leito fluidizado trabalham com vasos de retenção acoplados, que estocam uma quantidade de hidrato para controlar a vazão de alimentação dos calcinadores. As condições de processo (temperatura de operação e nível) desses equipamentos são fundamentais para determinação da qualidade final da alumina. A temperatura de calcinação pode variar entre 950^{o}C e 1250^{o}C, dependendo da campanha de alumina e da taxa de produção (ALCOA, 2011).

O produto calcinado e ainda parte do material não calcinado, percorrem uma série de dutos e ciclones, onde há uma constante seleção granulométrica. As partículas consideradas finas são redirecionadas a outros ciclones para reclassificação e, caso não estejam dentro das especificações do referido produto, esse material fino é coletado por um equipamento eletrostático e enviado para o ínicio da etapa de calcinação (ALCOA, 2011).

Após a etapa de calcinação, o material é enviado a um resfriador para posteriormente ser ensacado e embarcado (ALCOA, 2011).

O fluxograma da Figura 1-9 ilustra as etapas do ciclo relativo ao Processo Bayer. A alumina obtida pelo Processo Bayer é considerada de boa qualidade quando possui, entre outras características, aquelas ilustradas na Tabela 1-3 a seguir.

Tabela 1-3: Características básicas da alumina obtida pelo Processo Bayer.

Impurezas e características da alumina obtida pelo Processo Bayer			
Impurezas	% em peso	Impurezas	% em peso
Si Fe Na Ca Zn	0,004 – 0,01 0,009 – 0,03 0,02 – 0,50 0,01 – 0,07 0,005 – 0,015	Mn Ti P Ga	0,0005 – 0,0015 0,001 – 0,005 0,0005 – 0,001 0,01 – 0,05
Características físicas	Alumina Arenosa	Alumina em pó	
Perda por ignição Alumina alfa Al_2O_3-α(%) Ângulo de repouso (grau) Adsorção de água (%) Densidade aparente (kg/m^3) Peso específico (g/cm^3)	0,3 – 1,5 10 – 50 30 – 40 1 – 3 880 – 960 3,6 – 3,7	0,05 – 0,30 70 – 90 40 – 50 0,2 – 0,5 800 – 960 3,8 – 3,9	
Distribuição granulométrica (% acumulada)			
+ 147 µm + 74 µm + 43 µ	1 – 10 40 – 80 85 – 98	0 – 5 20 – 50 50 – 70	
Podem ocorrer: Cu, Ni, Cr, B, Mg, Pb, etc., na faixa de 0,0001 – 0,001%			

Fonte: (SAMPAIO, *et al*., 2005)

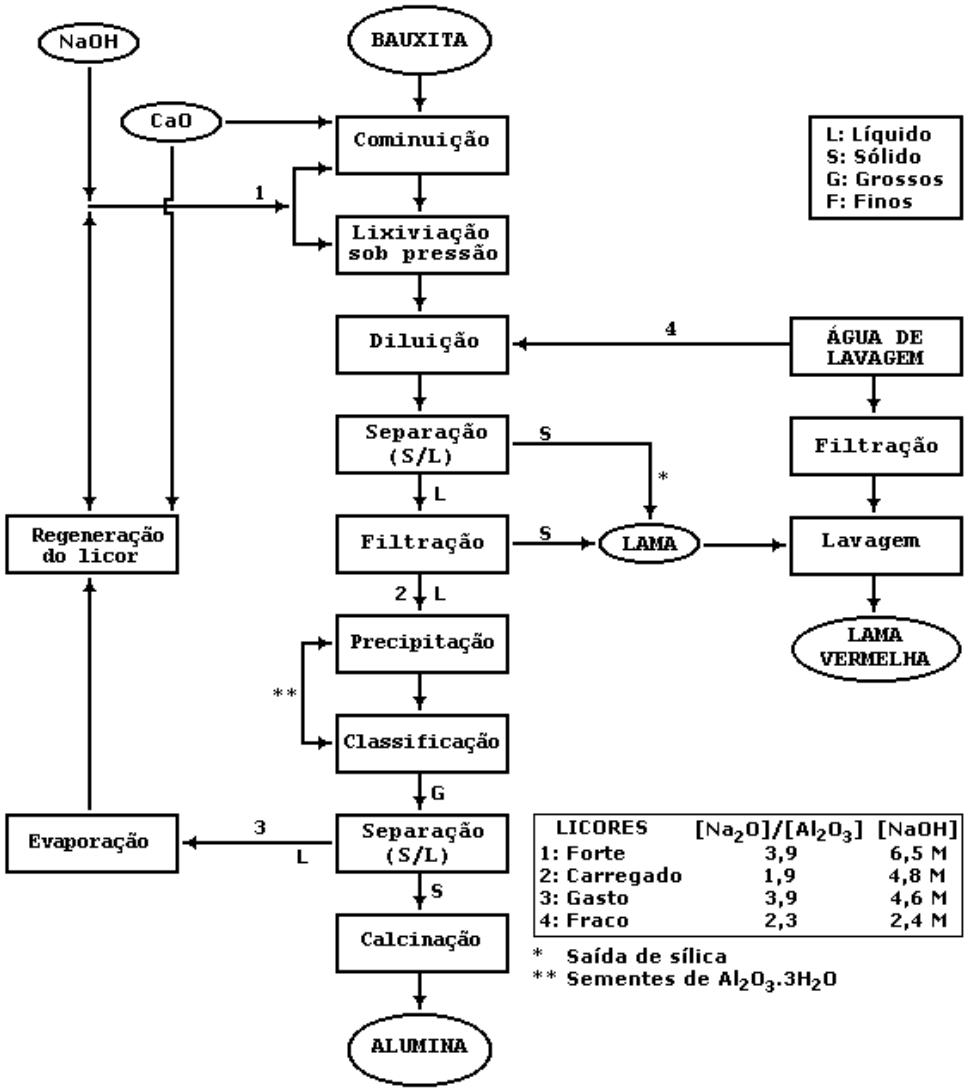


Figura 1-9: Fluxograma ilustrativo do Processo Bayer (SAMPAIO, *et al*., 2005).

1.4 O CENÁRIO ECONÔMICO

1.4.1 O Cenário Brasileiro

De acordo com informações do *International Aluminum Institute* (IAI), geograficamente a maior parte das reservas de bauxita do mundo encontram-se localizadas em regiões tropicais e subtropicais, como o Brasil (MÁRTIRES, 2001).

Cinco estados brasileiros (São Paulo, Pará, Santa Catarina, Minas Gerais e Maranhão) são detentores de reservas de bauxita grau metalúrgico, sendo que somente no estado do Pará encontram-se 90,8% dessas reservas, as quais somadas com as de Minas Gerais perfazem 98,3% das reservas nacionais (MÁRTIRES, 2001).

As reservas brasileiras de bauxita constituem-se principalmente do hidróxido de alumínio tri-hidratado, fato este bastante positivo, uma vez que seu processamento exige menores pressões e temperaturas e, consequentemente, menor custo de produção. Além disso, 83,7% das reservas brasileiras apresentam características de grau metalúrgico, principal insumo utilizado na produção do alumínio primário, contra outros 16,3% de reservas com bauxita de grau não metalúrgico ou refratário (MÁRTIRES, 2001).

Embora seja um dos maiores produtores mundiais de alumina, esse tipo de indústria no Brasil ainda é bastante recente. Em meados de 1970, a produção nacional de alumina não chegava a 500 mil toneladas por ano, equivalente a 1% da produção mundial. Hoje, o Brasil, com maior destaque ao estado do Pará, é responsável por 12% da produção mundial. Somente a Hydro-Alunorte é responsável por mais da metade da produção brasileira e contribui com um bilhão de dólares anuais para o país, exportando 5,5 milhões de toneladas (PINTO, 2011). A Tabela 1-4 a seguir apresenta a produção de alumina por empresa e sua localização.

Tabela 1-4: Distribuição da produção de alumina e localização por empresa.

Empresa/UF	**Produção**	**(%)**
Alcan Alumínio do Brasil S/A – MA	145	2,0
Alcoa Alumínio S/A	1165	16,4
MG	375	5,3
MA	790	11,1
Alunorte Alumina do Norte do Brasil S/A – PA	4285	60,1
BHP Billiton Metais S/A – MA	528	7,4
CBA – Cia. Brasileira de Alumínio – SP	882	12,4
Novelis Brasil Ltda – MG	120	1,7
Unidade: 1000 t		

Fonte: (ABAL, 2008)

A indústria brasileira de alumina deve crescer ainda mais nos próximos anos. Em 2013, prevê-se a entrada em produção da CAP (Companhia de Alumina do Pará), que deve superar a capacidade de produção da Hydro-Alunorte e contribuir para que somente dela saia um terço da produção mundial. Atualmente, além de estabelecer divisas, a Hydro-Alunorte contribui para que o Brasil deixe de gastar outro bilhão de dólares, fornecendo 870 mil toneladas por ano de alumina para a Albras transformar em alumínio metálico (PINTO, 2011).

Investimentos para produção de alumina são bastante elevados. Estudos de viabilidade econômica apontam que, para se obter competitividade internacional, deve-se produzir mais do que 1Mtpa (milhão de toneladas por ano). Por esse motivo, as fábricas de alumina da

região sudeste do Brasil, que são de pequeno e médio porte, destinam-se à produção de alumina para abastecimento do mercado interno, sem condições de exportar eventuais excedentes (LIMA, 2004).

Por outro lado, em 2010 a Hydro-Alunorte, localizada em Bacarena – PA, produziu 5806 mil toneladas de alumina e comercializou 5799 mil toneladas, sendo 4928 mil toneladas no mercado externo e somente 871 mil toneladas no mercado interno (ALUNORTE, 2010).

A escolha da Norsk Hydro pela participação no controle acionário da Alunorte está relacionada ao fato de que a refinaria apresenta um dos menores custos de produção de alumina do mundo. No Brasil, a alumina e a bauxita correspondem somente a 38% do custo de produção de 1 tonelada de alumínio primário, enquanto nos EUA essas duas matérias primas são responsáveis por 60% deste custo (SCHERER, *et al*., 2003).

1.4.2 Custos de Produção do Alumínio Primário

Conforme pode ser observado na Tabela 1-5, a alumina e a energia elétrica são os principais insumos para a produção do alumínio primário. A alumina é o item que mundialmente apresenta maior custo na cadeia produtiva do alumínio metálico, representando entre 40% a 45% do custo total de produção. A energia elétrica, dependendo dos recursos naturais dos diferentes países e da política tarifária local aplicada, pode atingir valores próximos a 40% do custo total de produção, como é o caso da China (XAVIER, 2009).

Tabela 1-5: Principais insumos para a produção de 1 tonelada de alumínio primário a partir da alumina (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008).

Alumina	1920 kg
Energia Elétrica	15,0 kWhcc
Criolita	7,4 kg
Fluoreto de Alumínio	19,7 kg
Coque de Petróleo	0,38 kg
Piche	0,117 kg
Óleo Combustível	44,3 kg

A conversão da bauxita em alumínio primário é um dos processos indústriais com maior gasto energético. Segundo o BNDES (2002), o alumínio, dentre os segmentos eletro-intensivos da indústria, responde por 25% do consumo de energia no Brasil, à frente de setores como siderurgia, papel e celulose, cimento, petroquímica, dentre outros. Esta grande energia despendida está relacionada à fase final de produção do alumínio, durante a etapa de eletrólise da alumina (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008).

Com as recentes crises energéticas o Brasil deixou de ser um país atrativo para investimentos em novas fundições de alumínio, uma vez que o uso de eletricidade passou a despender grandes encargos tributários.

Assim, a solução para melhor utilização das abundantes reservas de bauxita do país estaria no aumento da produção e exportação de alumina, que exige investimentos de níveis inferiores aos da fase final de produção do metal, tal como acontece atualmente na Austrália (LIMA, 2004).

1.4.3 Custos de Produção da Alumina

A produção de alumina requer uma série de insumos além da bauxita, soda cáustica e combustíveis energéticos, cujo consumo, por sua vez, depende da qualidade da bauxita utilizada no processo. Os parâmetros de consumo para produção da alumina podem ser observados na Tabela 1-6.

Tabela 1-6: Insumos necessários para a produção de 1 tonelada de alumina.

Bauxita	1,85 a 3,4 (t/t)
Cal	10 a 50 (kg/t)
Soda Cáustica	40 a 140 (t/t)
Vapor	1,5 a 4 (t/t)
Óleo Combustível para Calcinação	80 a 130 (kg/t)
Floculante Sintético	100 a 1000 (g/t)
Energia Elétrica	150 a 400 (kWh/t)
Produtividade	0,5 a 3,0 (h/t)
Água	0,5 a 2,0 (m^3/t)

Fonte: (INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL, 2008)

O acionamento dos equipamentos nas fábricas de alumina de grande porte exige um consumo modesto de energia elétrica, da ordem de 200 kWh por tonelada de produto, deixando para o aquecimento das soluções caústicas a vapor, secagem e calcinação – que são intensivos no uso de óleo combustível ou gás natural ou carvão mineral – a responsabilidade do maior custo no processo produtivo (LIMA, 2004).

Em 2009, o consumo médio de eletricidade por tonelada de alumina produzida foi de 3311 kWh. Sabendo-se que são necessários 1,9 toneladas de alumina calcinada para a produção de uma tonelada de alumínio primário, pode-se concluir que a eficiência energética aplicada durante o processo produtivo da alumina é um importante fator a ser avaliado para

uma possível redução no custo de produção do alumínio primário (WISCHNEWSKI, *et al*., 2011).

Tabela 1-7: Energia utilizada em 2009 para a produção de alumina.

	Energia Específica (MJ/t)	**Alumina produzida (t)**
África e Sul da Ásia	14768	3225778
América do Norte	11449	2804849
América do Sul	9319	12226990
Leste da Ásia e Oceania	11252	16511664
Europa	16842	7117522
Peso Médio	11922	
Total	499355 TJ	41886803

Fonte: (WISCHNEWSKI, *et al*., 2011)

Uma vez que a Hydro-Alunorte produz cerca de 50% de toda alumina da América do Sul e que em 2009 seu consumo energético foi de 8 GJ/tonelada de alumina, pode-se dizer que o consumo energético do processo produtivo da Hydro-Alunorte é inferior à média de 9,3 GJ/t da América do Sul e aos 11,9 GJ/t consumidos em média no mundo (WISCHNEWSKI, *et al*., 2011). Conforme observado na Figura 1-10, o consumo médio de energia da Hydro-Alunorte em 2009 é distribuido em energia elétrica recebida da rede nacional, energia requerida para geração de vapor e a energia para calcinação (WISCHNEWSKI, *et al*., 2011).

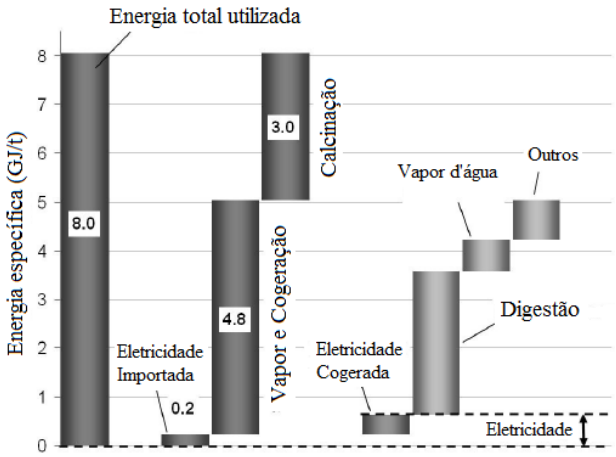


Figura 1-10: Consumo de energia da Hydro-Alunorte em 2009 (WISCHNEWSKI, *et al*., 2011).

A maior parcela de custo no processo produtivo da alumina está associada ao aquecimento das soluções caústicas a vapor e na queima do hidrato, que por sua vez estão principalmente associadas às etapas de digestão (100^{o}C – 270^{o}C) e calcinação (950^{o}C – 1250^{o}C). Nota-se que, para obtenção de reduções significativas no custo produtivo da alumina, deve-se analisar a integração energética do processo como um todo, considerando-se

possíveis melhorias no sistema de vapor de aquecimento, além de estudos específicos nas unidades de digestão e calcinação.

1.4.4 Sistema de Geração de Vapor

O projeto inicial da Hydro-Alunorte não previa a cogeração (geração própria de energia) para a produção do calor de aquecimento das caldeiras, uma vez que se esperava por grandes sobras da produção da usina de Tucuruí. Assim, inicialmente, a empresa investiu na compra de três caldeiras elétricas com capacidade para 150 MW (quase metade da potência de uma turbina de Tucuruí) (PINTO, 2011).

Entretanto, quando da partida da refinaria, a Eletronorte não possuía energia disponível para as caldeiras elétricas, situação que se agravou em 1998 com a integração da rede da Eletronorte com o sul do país, deixando a oferta local mais restrita e os preços mais elevados. Desta forma, para entrar em operação, a Hydro-Alunorte teve de adquirir caldeiras a óleo diesel com capacidade semelhante a de caldeiras elétricas (PINTO, 2011).

Recentemente, a matriz energética da Hydro-Alunorte foi totalmente redirecionada ao carvão mineral que, além de um baixo índice de consumo, possui um dos mais baixos custos energéticos do mundo, tornando o processo além de mais econômico, menos poluente quando comparado à utilização de óleo combustível. O uso do carvão mineral gera um incremento nas emissões atmosféricas de dióxido de carbono (cinco milhões de toneladas por ano), entretanto, há uma menor liberação de dióxido de enxofre e de óxidos de nitrogênio, compostos considerados mais agressivos ao meio ambiente (PINTO, 2011).

Com as recentes expansões e modernizações, em 2010 a Hydro-Alunorte produziu 5,8 milhões de toneladas de alumina calcinada, mantendo o custo de conversão como referência por ser um dos mais baixos do mundo, com média no ano de US$ 125,47/t (ALUNORTE, 2010).

A conversão da matriz energética e a implementação de um sistema de cogeração possibilitaram otimização do processo da Hydro-Alunorte, reduzindo-se o custo dispendido com o aquecimento das soluções cáusticas.

1.5 MOTIVAÇÃO

Conforme exposto anteriormente, o Brasil possui um cenário privilegiado para a produção de alumina. Além de possuir em abundância o principal insumo necessário à produção, a bauxita, e já possuir a maior planta de alumina calcinada do mundo, os investimentos atuais prometem alavancar ainda mais a participação do país no mercado internacional.

Dessa forma, reduzir o custo produtivo de um metal com amplo potencial de consumo no século XXI e cuja matéria prima é um mineral abundante nos solos brasileiros tornou-se fundamental para manter o Brasil com um dos menores custos produtivos de alumina no mundo.

Nesse contexto, o presente trabalho destina-se a estudar o processo produtivo da alumina grau metalúrgico, com ênfase na planta instalada da Hydro-Alunorte, uma vez que essa apresenta-se como a maior produtora de alumina do mundo e encontra-se localizada na região mais promissora para exploração deste produto.

Visto que a alumina, além de ser a principal matéria prima, ainda representa um dos maiores custos na produção do alumínio metálico, o presente trabalho propõe-se a apresentar um recurso de engenharia para acompanhar, projetar e otimizar o consumo energético na produção deste insumo durante a etapa de calcinação, a fim de contribuir para o crescimento do setor e da economia nacional, permitindo dimensionar preços mais competitivos do produto final.

Considerando-se os principais insumos para a produção da alumina calcinada e as recentes expansões na principal refinaria brasileira de alumina, nas quais foram inseridas recentemente caldeiras a carvão para cogeração de energia elétrica, o consumo energético nos calcinadores tornou-se o ponto focal de avaliação do processo produtivo. Assim, essa dissertação contempla o desenvolvimento de ferramenta de análise energética do calcinador visando a oferecer quantificadores para pavimentar reduções do custo final da alumina. Desenvolvendo um simulador para viabilizar os recursos para otimização da queima dos calcinadores, reduzindo o consumo de óleo combustível e maximizando o aproveitamento do calor gerado pelo equipamento.

1.6 OBJETIVO

Propõe-se o desenvolvimento de uma ferramenta precisa de engenharia para prever o desempenho de uma unidade de calcinação de alumina.

Entre os desafios apresentados, os objetivos dessa dissertação estão focados nos seguintes pontos:

a) Desenvolver um modelo matemático que represente:

- um reator de calcinação em leito fluidizado com queima de óleo combustível;
- o fenômeno de fluidização de leitos de partículas;
- o transporte pneumático de finos e sua recuperação em ciclones e precipitadores eletroestáticos;
- dispositivos de troca térmica gás-sólido visando integração energética entre correntes de sólidos e ar de injeção.

b) Aplicar o modelo desenvolvido na simulação de possíveis cenários, avaliando a performance da unidade de calcinação frente à diferentes cargas de entrada no sistema.

A abordagem proposta resulta em uma modelagem apta a reproduzir o processo ocorrido na unidade de calcinação em leito fluidizado, possibilitando a análise de seu consumo energético. O desenvolvimento computacional foi feito em MATLAB R12 (The Mathworks, Inc.).

1.7 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A Revisão Bibliográfica, apresentada no Capítulo 2, descreve em detalhes a unidade de calcinação do Processo Bayer de produção de alumina, com foco nas características dos reatores de leito fluidizado. São abordados os conceitos da fluidização de materiais particulados, os regimes de fluidização e as propriedades de sólidos particulados.

A Revisão Bibliográfica aborda, ainda, os equipamentos auxiliares existentes em uma unidade de calcinação, como o transportador pneumático tipo Venturi, o ciclone e o precipitador eletrostático. São descritas as características e a importância desses equipamentos para unidade de calcinação, assim como os modelos matemáticos respectivos.

Alguns conceitos da Teoria dos Grafos, adotada no presente estudo como arcabouço para construção do modelo para simulação da unidade de calcinação de alumina, são também apresentados no Capítulo 2.

O Capítulo 3 descreve a infraestrutura do modelo de calcinador aqui implementado. Esse modelo é estruturado sob a forma de dígrafo, forma esta muito característica na qual devem ser definidos todos os parâmetros utilizados na representação do processo. O Capítulo 3 também apresenta características físico-químicas das substâncias presentes e detalhes do cálculo de propriedades das correntes e reações envolvidas. Em suma, o Capítulo 3 aborda o modelo termodinâmico propriamente dito, o qual permite o cálculo de propriedades para resolução de balanços de massa e energia do sistema, assim como o modelo de fluidização utilizado.

O Capítulo 4 apresenta a consolidação do modelo de calcinador desenvolvido. Neste Capítulo são exemplificadas a resolução de sub-representações do calcinador em digrafos verticais com um, três e dez vértices em série. O objetivo é avaliar a capacidade de representação de calcinadores pela teoria selecionada para o estudo.

No Capítulo 5 são analisados os resultados da simulação de um calcinador de alumina em quatro diferentes cenários, utilizando-se uma unidade de calcinação completa com todos os seus equipamentos auxiliares. Neste Capítulo foi desenvolvido um caso base inicial e avaliadas as influências das variações das diversas cargas (e suas proporções) no desempenho da unidade.

Em suma, pode-se dividir conceitualmente esta Dissertação em três partes: A Primeira Parte, composta pelos Capítulos 1 e 2, apresenta uma visão geral da Dissertação, os conceitos e fundamentos necessários para compreensão e realização do escopo por meio do cumprimento dos objetivos do trabalho. A Segunda Parte, composta pelo Capítulo 3, detalha o arcabouço termodinâmico para cálculo de propriedades, resolução reacional, resolução hidrodinâmica e resolução de balanços de massa, momento e energia para simulação da unidade de calcinação de alumina. E, por fim, a Terceira Parte, composta pelos Capítulos 4 e 5, que aborda os casos estudados e os respectivos resultados obtidos com o modelo de simulação criado.

Finalmente, o Capítulo 6 trata das conclusões e sugestões para trabalhos futuros referentes ao tema desenvolvido nesta Dissertação. O Apêndice A apresenta as matrizes de incidência utilizadas na implementação da resolução computacional.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO DE CALCINAÇÃO DE ALUMINA

A calcinação é um processo de tratamento térmico aplicado a minérios e outros materiais sólidos a fim de provocar uma decomposição térmica, transição de fase ou remoção de uma fração volátil.

Uma das principais características desse processo é a utilização de uma fase gasosa para transferir o calor necessário e, simultaneamente, arrastar os produtos gasosos da decomposição. As reações gás-sólido envolvidas nesse processo são vigorosamente endotérmicas e normalmente resultam na produção de óxidos (HECK, 2011). As temperaturas de calcinação variam de acordo com as substâncias e, quanto maiores forem a temperatura e o tempo de exposição ao calor, maiores serão as modificações na estrutura e na morfologia do calcinado (HECK, 2011).

A taxa de calcinação torna-se elevada quando é atingida uma temperatura onde a pressão parcial de equilíbrio da substância volátil, normalmente CO_2 ou água, torna-se igual à pressão total do reator (fenômeno semelhante ao da ebulição). Essa temperatura é denominada temperatura de decomposição ou de calcinação e é muito importante na prática industrial. O processo de calcinação é dificultado pela necessidade das altas temperaturas em que a energia deve ser fornecida ao sistema, sendo necessários combustíveis bastante específicos como fontes de geração e transmissão das correntes gasosas (HECK, 2011).

2.1.1 Unidade de Calcinação (HAKOLA, 2008)

A Figura 2-1 representa o fluxograma típico de uma unidade de calcinação desenvolvida pela Outotec e atualmente instalada na Hydro-Alunorte. Este processo consiste dos Estágios I e II de Pré-Aquecimento, do Estágio de Calcinação e dos Estágios I, II e III de Resfriamento. O tempo total médio de residência do sólido nesse processo é de aproximadamente 20 minutos, compreendendo desde a alimentação do hidrato até a retirada da alumina calcinada no Estágio III de Resfriamento.

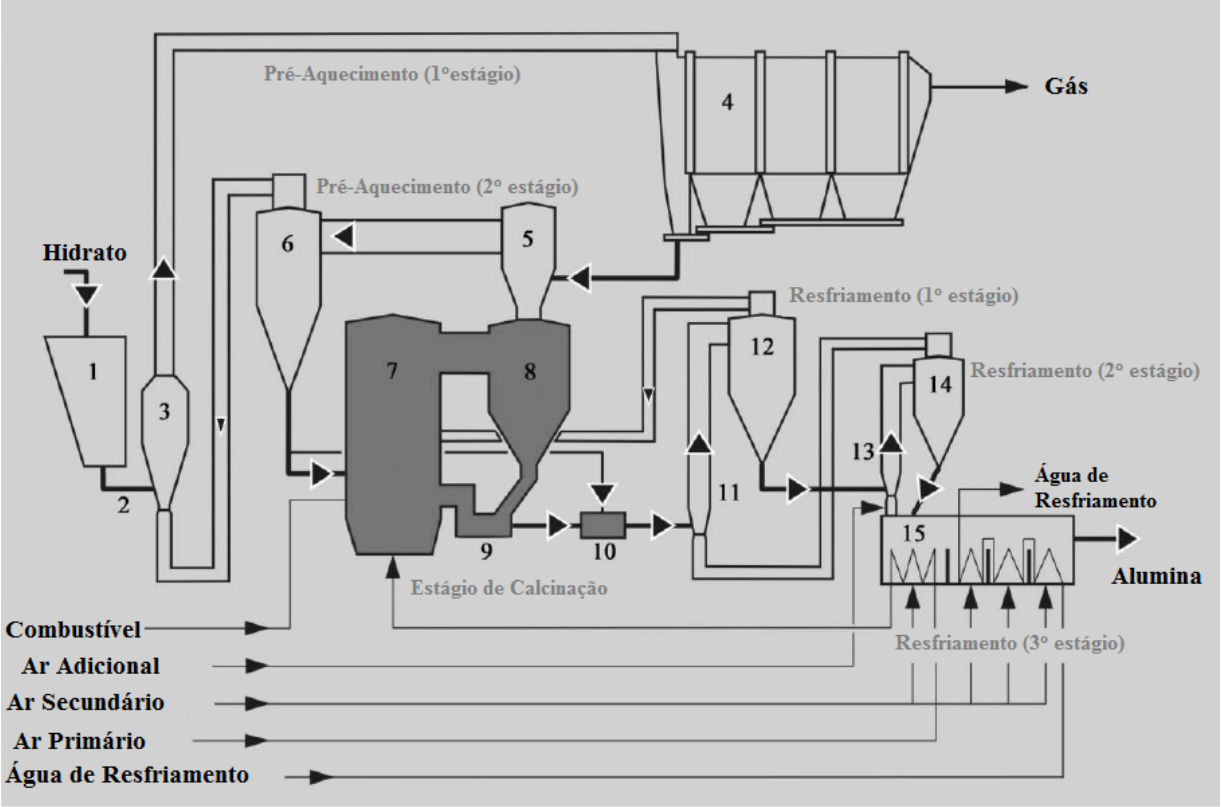


Figura 2-1: Fluxograma de Processo de uma Unidade de Calcinação (HAKOLA, 2008).

O hidróxido é alimentado no silo (1) através de uma correia dosadora e deixa o mesmo através de um parafuso alimentador (2) que entrega o material sólido ao Venturi pré-aquecedor (3) constituinte do Estágio I de Pré-Aquecimento. No Venturi (3), os sólidos são misturados com o gás exausto proveniente do ciclone (6) do Estágio II de Pré-Aquecimento. O gás exausto possui conteúdo entálpico suficiente para evaporar toda a umidade contida no hidróxido. O hidróxido pré-aquecido é transportado pneumaticamente pelo gás exausto ao precipitador eletroestático (EPS) de dois estágios (4). O primeiro estágio do EPS consiste de um separador mecânico, onde parte do sólido arrastado precipita gravitacionalmente. A corrente de gás exausto com os finos de sólido é direcionada ao segundo estágio do EPS, no qual o gás é limpo por precipitação eletrostática dos finos, sendo em seguida liberado na chaminé do sistema de calcinação.

Os sólidos coletados movem-se gravitacionalmente para o fundo do estágio mecânico do EPS, onde uma corrente de ar transfere todo o sólido para o pote de elevação pneumática (5) no Estágio II de Pré-Aquecimento. Os sólidos são descarregados através de um selo rotativo na parte inferior do Venturi (5) cujo exausto quente (gás+sólido) é conduzido através de dutos até o ciclone (6) do Estágio II de Pré-Aquecimento.

O hidróxido proveniente do EPS, misturado com o gás exausto quente que deixa o topo do ciclone (8) de reciclo, é parcialmente (quimicamente) desidratado devido à temperatura do gás, sendo a corrente produto, gás+sólido, separada pelo ciclone (6) do Estágio II de Pré-Aquecimento. A porção principal do sólido pré-aquecido, oriundo do ciclone (6), alimenta o Calcinador de Leito Fluidizado (FBC) (7) através de um pote de selagem, que funciona como um selo de pressão do material de alimentação dentro do FBC. A parte do sólido proveniente do Estágio II de Pré-Aquecimento, que não entrou no FBC (7), seguirá por *bypass* para o pote misturador (10). A fração de *bypass* é ajustada pela perda do valor de ignição da alumina na saída da seção de resfriamento.

A calcinação de hidróxido pré-aquecido e desidratado ocorre no FBC (7) que é um forno de leito fluidizado circulante. No FBC normalmente são utilizados gás natural e óleo combustível pesado como combustíveis para aquecer o ar de fluidização e promover a quebra do hidróxido. Devido à velocidade de fluidização, os sólidos conduzidos para fora do FBC são recuperados por ciclones como (8), onde o gás exausto é separado dos sólidos. Os sólidos retornam para o FBC através de um pote de selagem especial (9) agregado. Neste pote de selagem, os sólidos também estão fluidizados facilitando a circulação dos mesmos. As temperaturas, tanto do gás quanto dos sólidos, são praticamente idênticas nas três etapas de calcinação.

Uma corrente de sólidos é retirada do pote de vedação (9) alimentando o misturador (10), que também recebe sólidos parcialmente desidratados do *bypass* do Estágio II de Pré-Aquecimento. Uma vez que a alumina calcinada do pote (9) está muito quente com alto conteúdo entálpico, o material proveniente do misturador (10) também atingirá um nível apropriado de calcinação. Levando-se em conta que a reação de calcinação é endotérmica, a temperatura da corrente produzida no misturador (10) é inferior à do FBC, obtendo-se aí um efeito de recuperação de calor conjugado a resfriamento inicial da alumina calcinada.

A alumina descarregada do Estágio de Calcinação segue para ser resfriada através dos Estágios I e II de Resfriamento por contato direto com ar na direção oposta. Ambos os estágios operam em série consistindo de um duto de elevação pneumático e um ciclone de ar secundário. Por fim, o Estágio III de Resfriamento funciona como um resfriador de leito fluidizado.

No Estágio I de Resfriamento a alumina proveniente do Estágio de Calcinação é primeiramente misturada no duto de elevação (11) com ar pré-aquecido proveniente do Estágio II de Resfriamento e em seguida é transportada para o ciclone de ar secundário (12).

Este ar pré-aquecido é então separado e encaminhado ao forno como ar secundário a ser injetado na zona de combustão. A alumina deixa o fundo do ciclone (12) alimentando outro duto de elevação através de um selo rotativo de pressão. Os sólidos são misturados com o ar efluente do Estágio III de Resfriamento em leito fluidizado (15) e novamente transportados verticalmente ao ciclone (14). Ar frio adicional é injetado neste ponto via ventiladores. Os sólidos do ciclone (14) são descarregados gravitacionalmente no Estágio III de Resfriamento em leito fluidizado (15). Os vários Estágios de Resfriamento funcionam em contra corrente com o ar como meio de arrefecimento do sólido ao mesmo tempo em que recuperam calor de queima ao manter o excesso de entalpia do sólido calcinado no *loop* de reação através do ar secundário efluente do ciclone (12).

No final do Estágio III de Resfriamento em leito fluidizado, água de resfriamento é utilizada em tubos para ajuste de temperatura do produto final. A alumina deixa o Estágio III de Resfriamento através de um sistema de transporte pneumático.

2.2 FLUIDIZAÇÃO DE MATERIAIS PARTICULADOS

Os reatores de leito fluidizado são conhecidos principalmente pela sua capacidade em misturar sólidos e sua facilidade em transferir calor. Estes reatores encontram aplicações difundidas nas indústrias química, petroquímica, metalúrgica e de energia (RANADE, 2002).

Apesar de sua ampla utilização, a complexa hidrodinâmica dos reatores de leito fluidizado ainda não é totalmente compreendida. Conforme descrito na Tabela 2-1, diferentes regimes de fluxo podem existir no reator de acordo com os produtos e/ou reações envolvidas. Dependendo desses regimes, diferentes tipos de reatores podem ser utilizados na prática, como mostra a Figura 2-2 (RANADE, 2002).

Tabela 2-1: Aplicações industriais de reatores do tipo leito fluidizado.

Produtos ou Reação	**Tipo**
Craqueamento Catalítico em leito fluidizado	Riser do Reator: FFB Regenerador: BB/FB
Anidrido Ftálico	FB
Síntese de Fisher-Tropsch	FFB
Acetato de Vinila	FB
Acrilonitrila	BB / FB
Dicloroetano	BB / FB
Clorometano	FB
Anidrido Maleico	FB

Polimerização de olefinas: Polietileno (baixa densidade)	BB
Polimerização de olefinas: Polipropileno	FB
Orto-cresol e 2,6 xilenol	FB
Calcinação de minérios	BB / FB
Incineração de resíduos sólidos	BB / FB

FB = *Fluidized Bed*; FFB = *Fast Fluidized Bed*; BB = *Bubbling Fluidized Bed*.
Fonte: (JAKOBSEN, 2008)

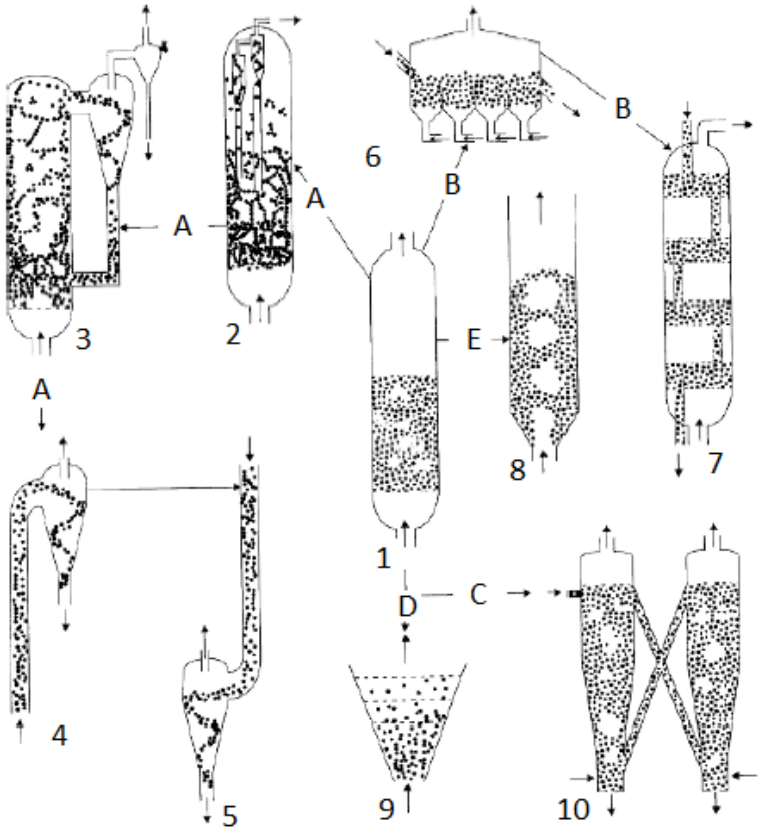


Figura 2-2: Tipos de reatores do tipo Leito Fluidizado (RANADE, 2002).

Tipos de Reatores

1 – Reator de Leito Fluidizado Borbulhante
2 – Reatores de Leito Fluidizado Turbulento
3 – Reatores de Leito Fluidizado Circulante
4 – Reatores Riser
5 – Reatores Dowcomer
6 – Reatores de Leito Fluidizado tipo Corrente cruzada
7 – Reatores de Leito Fluidizado Contra corrente
8 – Leitos Fluidizados com Jorro
9 – Reatores de Leito Fluidizado Flutuante
10 – Reatores de Leito Fluidizado Gêmeo

Questões Chaves

A – Maior velocidade de gás
B – Contato em contra-corrente benéfico
C – Diferenças incompatíveis em ambiente desejado
D – Ambiente empoeirado
E – Partículas grandes / Baixa carga de gás

2.2.1 Classificação dos Sólidos Particulados

Quando um gás percorre um leito de partículas sólidas, vários tipos de regimes de escoamento podem ser observados. Fatores como as condições operacionais, vazão de sólidos, vazão de gás e propriedades da partícula (por exemplo: tamanho médio, distribuição de tamanho, formato, densidade e coeficiente de restituição), afetam diretamente o regime de escoamento (JAKOBSEN, 2008).

Em 1973 Geldart sugeriu uma simples categorização das partículas, as quais apresentam propriedades distintas quando fluidizadas com gás, em quatro diferentes grupos. O diagrama de Geldart, uma das formas de classificação mais utilizadas, encontra-se representado na Figura 2-3 e baseia-se no tamanho médio das partículas (d_p) e na diferença de densidades entre o sólido e o fluido ($\rho_s - \rho_f$) (PELL, *et al*., 2008).

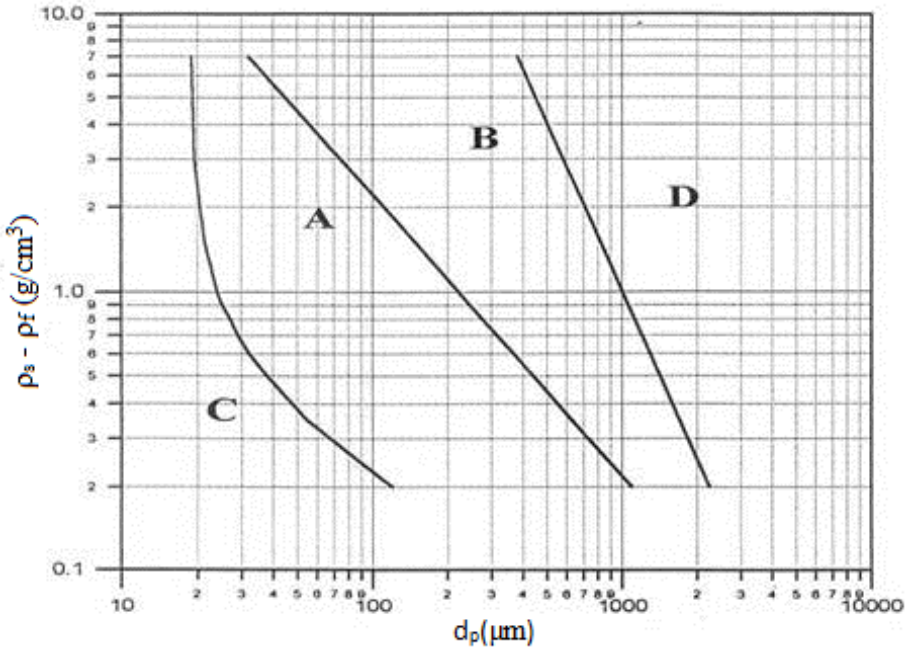


Figura 2-3: Classificação Geldart (TANNOUS, *et al*., 2011).

- *Grupo A*: Partículas com pequeno diâmetro, 30μm < d_p < 100μm, e/ou baixa densidade, ρ_s < 1,4 g/cm^3. Esses sólidos fluidizam fácil e suavemente com pequena velocidade de gás e de forma borbulhante ou turbulenta para altas vazões de gás. São consideradas partículas ideais para a fluidização em fase densa. Exemplos típicos de sólidos desse grupo são os catalisadores utilizados nas unidades de craqueamento catalítico (FCC), cimento, cinzas e carvão pulverizado (YANG, 1998; JAKOBSEN, 2008).

- *Grupo B*: Partículas com tamanho médio entre 100µm < d_p < 800µm e densidade entre 1,4 g/cm^3 < ρ_s < 4 g/cm^3. Esses sólidos fluidizam vigorosamente com a formação de bolhas, as quais podem crescer de tamanho ao longo do processo. Sólidos desse grupo não são indicados para a fluidização em fase densa, pois podem provocar instabilidade, entupimento, vibração na tubulação e altas pressões no reator. Areia fina, alumina, PVC e açúcar de mamona são as partículas mais representativas para este grupo (YANG, 1998; JAKOBSEN, 2008).
- *Grupo C*: Partículas muito finas e coesas, com aspecto de pó, possuem d_p < 20 µm. Para esses sólidos, a fluidização é bastante complicada, pois as forças inter-particulares são maiores que a força resultante da ação do gás. Normalmente, são partículas de cimento, pó de arroz, farinha e amido (JAKOBSEN, 2008).
- *Grupo D*: São partículas grandes, d_p >1 mm, e/ou densas. No leito, pode ocorrer grande formação de bolhas ou caminhos preferenciais. Secagem de grãos de feijão, torrefação de café, gaseificação de carvão e calcinação de metais são exemplos de aplicações em leitos fluidizados para partículas desse grupo (JAKOBSEN, 2008).

Embora outras propriedades do sólido, tais como angularidade, rugosidade superficial e composição, possam afetar significativamente a qualidade da fluidização, para muitos casos, o quadro de classificação de Geldart é um bom ponto de partida para analisar a qualidade de fluidização de sistemas gás-sólido (JAKOBSEN, 2008).

2.2.2 Regimes de Fluidização

Muitos sistemas gás-sólido experimentam uma grande variedade de regimes de escoamento conforme a vazão de gás na base do leito é aumentada, fazendo com que a força de arraste sobre as partículas cresça e possa superar a força peso exercida pela gravidade sobre os sólidos. Durante a fluidização, dependendo da velocidade superficial do gás (u_0), podem surgir regiões com baixa densidade de sólidos conhecidas como bolhas. A Figura 2-4 apresenta alguns importantes regimes de fluidização gás-sólido para a indústria de processos químicos (JAKOBSEN, 2008).

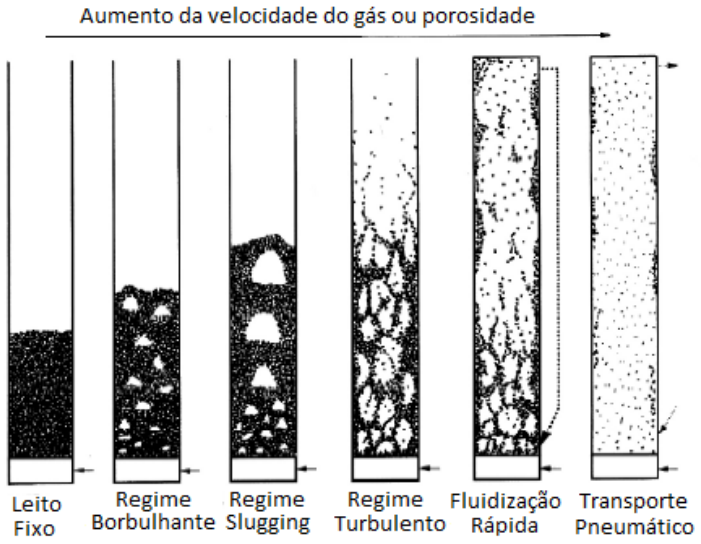


Figura 2-4: Principais regimes de fluidização gás-sólido (JAKOBSEN, 2008).

De acordo com Jakobsen (2008), as principais características dos regimes de escoamento/fluidização gás-sólido são:

- *Leito fixo:* Quando o fluido, com baixa velocidade, escoa entre os espaços vazios deixados pelas partículas estacionárias de um leito de partículas finas.
- *Leito expandido:* Com um aumento da velocidade, as partículas vibram e se separam em áreas restritas.
- *Mínima Fluidização:* Com mais um aumento na velocidade do gás, as partículas ficam suspensas no leito. Neste caso, a força de fricção entre as partículas e o gás se contrabalanceia com a força peso. A pressão cai em todas as seções do leito, justificando os balanços de força entre o fluido e as partículas.
- *Fluidização Suave:* Em um leito com finas partículas do Grupo A, um pequeno aumento na velocidade do gás pode resultar em uma expanção suave e progressiva do leito. Nesta fase, não é observada ainda a presença de bolhas, mas um leito homogêneo. Este regime não é observado para leitos com partículas muito grandes (dos Grupos B e D, conforme descrito no item 2.2.1).
- *Fluidização Borbulhante:* Aumentos na velocidade do gás, além da condição de mínima fluidização, provocam uma grande instabilidade no leito, com formação de bolhas e caminhos preferenciais para escoamento. Com o aumento da vazão de gás, as bolhas tendem a coalescer e quebrar. Entretanto, não é observada uma expansão no leito muito além daquela observada na condição de mínima fluidização.
- *Fluidização Slugging:* As bolhas coalescem e crescem na medida em que fluem para o topo do vaso. Para leitos de pequeno diâmetro, as bolhas podem atingir diâmetros

grandes o suficiente para se dispersarem pelo reator. Pequenas partículas fluem suavemente para baixo, na região entre a fronteira da bolha e a parede do reator. Este movimento onde a porção de leito acima da bolha é empurrada para cima e as partículas "escorrem" pela parede do reator é conhecido como "regime *slugging*".

- *Fluidização Turbulenta:* Conhecido como um regime de transição entre a fase de fluidização pobre e de borbulhamento, quando em baixa vazão de gás é caracterizada pela aparição de bolhas. Se submetido a elevadas vazões, caracteriza-se pelo comportamento difuso da extremidade superior do leito. Em contraste com a fase de borbulhamento, neste regime, a tendência para ruptura da bolha é tão maior quanto maior a velocidade do gás. Desta forma, o tamanho médio das bolhas no leito é menor que o da fase de borbulhamento, tornando a suspensão mais uniforme. Para uma elevada velocidade de gás, um gradiente radial de concentração pode surgir, com uma grande tendência de maior concentração de sólidos na parede do reator.
- Fluidização de fase densa: Neste caso, há um limite superior ou uma superfície claramente definida para o leito denso. A taxa de arraste de partículas é baixa, mas aumenta conforme cresce a velocidade do gás. Os regimes de fluidização de fase densa incluem fluidização suave, borbulhante, *slugging* e turbulenta.
- Fluidização em leito jorrante: O "jorro" pode ocorrer quando um gás de fluidização é injetado verticalmente a uma alta velocidade através de uma pequena abertura em um leito de partículas do grupo D. O jato de gás penetra por todo o leito e forma um fluxo diluído na região central. Um padrão de circulação de sólidos é criado conforme as partículas transportadas para a parte superior da região central, pela passagem de gás fluidizante, descem pela região anular, criando um movimento de leito móvel.
- Canalização: Geralmente ocorre se a distribuição de gás é não uniforme.
- Fluidização de fase diluída: Quando o fluxo de gás ultrapassa o ponto correspondente ao desaparecimento de bolhas, um aumento drástico na taxa de arraste das partículas ocorre de tal forma que uma alimentação contínua de partículas no leito fluidizado é necessária para manter um fluxo sólido constante. A fluidização de fase diluída abrange dois regimes: a fluidização rápida e de transporte diluído.
    - Fluidização rápida: Inicia-se quando não há mais uma interface clara entre um leito denso e uma região de borda mais diluída e sim, uma diminuição contínua e gradual no teor de sólidos ao longo de todo o reator.

- Fluidização de transporte diluído: Neste caso, a velocidade do gás é tão grande que todas as partículas são carregadas para fora do leito juntamente com o gás. Este transporte de sólidos também é chamado de transporte pneumático.

2.2.3 Reatores de Leito Fluidizado (JAKOBSEN, 2008)

Dependendo de seu regime de operação, os reatores de leito fluidizado podem ser divididos em dois grandes grupos, os leitos fluidizados de fase densa *(Dense-Phase Fluidized Beds)* e os leitos fluidizados de fase diluída (*Lean-Phase Fluidized Beds*).

2.2.3.1 Reatores de Leito Fluidizado de Fase Densa

Os leitos fluidizados de fase densa (*Dense-Phase Fluidized Bed*) normalmente são constituídos de um distribuidor de gás, um ciclone, um *dipleg*, um trocador de calor, uma seção de expansão e defletores.

O distribuidor de gás é instalado no fundo do vaso para garantir que a corrente de fluidização escoe uniformemente até o leito, sustentando as partículas sólidas com o melhor rendimento possível. Basicamente, existem dois tipos de distribuidores de gás, um para utilização em reatores onde a corrente de fluidização contém partículas sólidas, e outro para utilização em correntes de gás puro, o qual deve ter uma geometria específica para bloquear o movimento dos sólidos no sentido contrário ao da corrente de fluidização.

Os leitos fluidizados de fase densa podem visualmente ser divididos em duas zonas, uma fase densa na superfície superior com grande concentração de sólidos e distinta separação de fases, e outra fase diluída com baixa concentração de sólidos. A seção do reator entre a superfície da fase densa e a saída do fluxo de gás é conhecida como zona livre.

Em leitos fluidizados, é comum que o fluxo de gás conduza partículas sólidas da fase densa para a zona livre. Quando as partículas do leito são simplesmente lançadas da fase densa pelo gás, o fenômeno ocorrido é chamado de arraste, porém, em alguns casos, esta condução ocorre propositalmente para promover a separação primária das partículas menores. Este fenômeno é conhecido como elutriação.

Os sólidos arrastados para a zona livre normalmente são recuperados na corrente de gás através de ciclones, que podem ser instalados internamente ou no exterior do reator. O *dipleg* é o mecanismo responsável pelo retorno das partículas separadas no ciclone, podendo ter sua saída instalada na zona livre do reator ou no interior do leito. Em alguns casos, pode ser

instalado um trocador de calor para promover um controle de temperatura durante o contato gás-sólido. Outro recurso bastante utilizado é a criação de uma seção com borda livre expandida no topo do reator para reduzir a velocidade da corrente de gás e recuperar parte das partículas sólidas arrastadas, assim como a instalação de defletores, para restringir o fluxo, aumentar a quebra de bolhas, promover o contato gás sólido e reduzir o arraste de partículas.

Conforme citado anteriormente no item 2.2.2, os regimes de fluidização de fase densa incluem a fluidização suave, borbulhante, *slugging* e turbulenta. A seguir, a Figura 2-5 apresenta esquematicamente reatores de leito fluidizado borbulhante e turbulento.

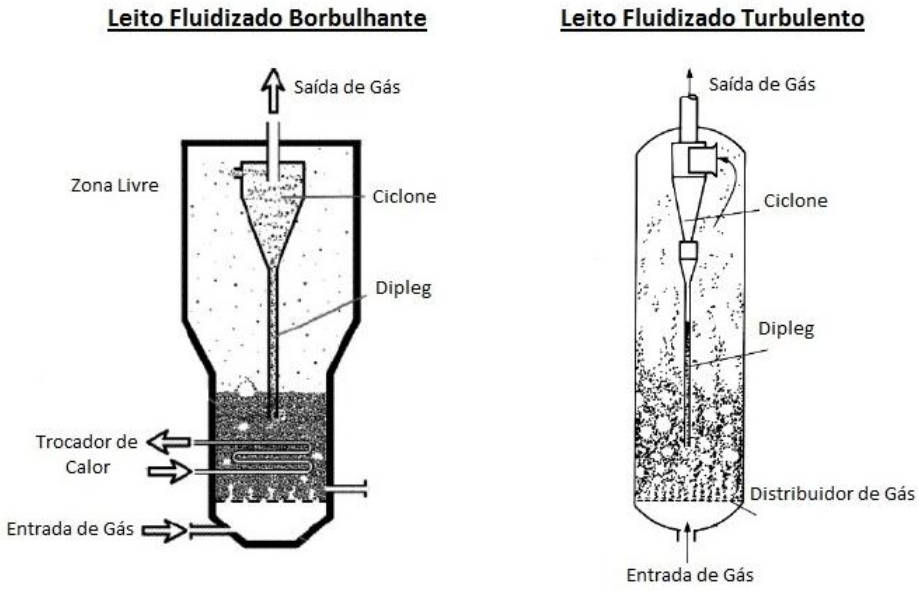


Figura 2-5: Representação esquemática de reatores fluidizados de fase densa (JAKOBSEN, 2008).

O principio básico dos leitos fluidizados borbulhantes (*bubbling fluidized bed*) consiste na formação de bolhas de gás que fluem através da fase densa de emulsão, percolando as partículas sólidas. Reatores deste tipo são projetados para reações catalíticas e, em muitos casos, a taxa de arraste das partículas sólidas é tão baixa que o ciclone torna-se dispensável.

No leito fluidizado turbulento, maiores quantidades de partículas são arrastadas, dificultando operações em regime estacionário, que só ocorrem quando as partículas arrastadas são coletadas por ciclones e retornam ao leito pelo *dipleg*. Conforme representado na Figura 2-5, para melhorar seu desempenho, esse sistema de fluidização necessita de um mecanismo que promova uma recirculação constante e suave das partículas. Embora não seja comum na literatura, Kunii e Levenspiel classificam reatores de leito fluidizado turbulento como reatores de leito fluidizado circulante (*circulating fluidized bed* – CFB).

Leitos fluidizados, turbulento ou borbulhante, são operados com sólidos de baixa granulometria ou catalisadores. A principal vantagem de um leito fluidizado turbulento sobre um leito borbulhante padrão está associada a uma fluidização mais homogênea, que promove um melhor contato entre o gás e o catalisador e um alto coeficiente de transferência de calor.

2.2.3.2 Reatores de Leito Fluidizado de Fase Diluída

Os reatores fluidizados de fase diluída (*Lean-Phase Fluidized Bed*) são amplamente associados com os reatores de leito fluidizado circulante (*circulating fluidized bed* – CFB). Diferentemente dos reatores de fase densa, as operações realizadas nos leitos fluidizados circulantes requerem controle de vazão, tanto da corrente de gás, quanto da taxa de circulação de sólidos.

As partes integrantes de um CFB são: *riser*, separador gás-sólido, *downcomer* e dispositivo de controle de vazão de sólidos. O CFB é um sistema de leito fluidizado onde as particulas sólidas circulam entre o *riser* e o *downcomer*, conforme ilustrado na Figura 2-6. O *riser* é o componente principal do sistema, pois nele ocorrem as principais reações envolvidas no processo. O gás de fluidização é introduzido no fundo do *riser* onde as partículas sólidas, oriundas do *downcomer*, são alimentadas através de um dispositivo de controle e fluem no sentido ascendente. A fluidização rápida é o principal regime de escoamento em reatores CFB.

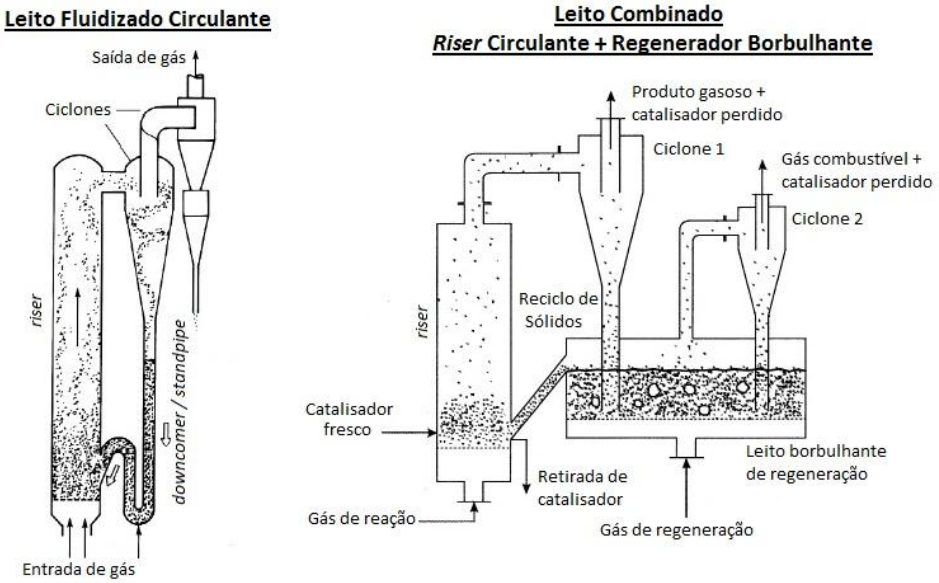


Figura 2-6: Representação esquemática de reatores fluidizados de fase diluída (JAKOBSEN, 2008).

Normalmente, utilizam-se ciclones para fazer a separação gás-sólido da corrente que deixa o reator. Em fluidização de fase diluída a taxa de arraste é maior que em leitos fluidizados turbulentos, exigindo maiores ciclones instalados no exterior do reator. As partículas separadas escoam pelo *downcomer* e retornam para o *riser*. A geometria de entrada e saída do *riser* influencia significativamente no comportamento do fluxo de gás e sólidos no reator. Os ciclones determinam a distribuição do tamanho de partículas e a taxa de circulação de sólidos no sistema. O *downcomer* é responsável por promover uma reserva de sólidos e estabelecer a pressão estática necessária para as partículas retornarem para o *riser*. O *downcomer* pode ser associado a um grande reservatório que auxilia na taxa de retorno de sólidos, um trocador de calor, um regenerador de partículas, um funil de carga ou simplesmente um *standpipe*. A atividade principal para o bom funcionamento de reatores CFB está no controle da taxa de recirculação de sólidos. Além de controlar a taxa de alimentação das partículas, o dispositivo de controle de vazão serve também para selar a corrente de gás do *riser*.

O *riser* não pode ser tratado como uma entidade isolada no sistema, uma vez que a queda de pressão sobre ele deve ser balanceada com a pressão imposta pelo *downcomer* e o dispositivo de recirculação de sólidos.

As principais vantagens do regime de fluidização rápida, em relação aos regimes de fluidização da fase densa, são: maiores rendimentos do gás por unidade de área, tempo de retenção dos sólidos ajustável, dispersão axial de gás limitada, uniformidade de temperatura e composição dos sólidos, redução da tendência de aglomeração das partículas e possibilidade de reação gasosa em diferentes níveis do reator. Sem contar que o contato gás-sólido para os reatores CFB tende a ser muito mais favorável. Contudo, o aumento de altura do reator e a maior complexidade nos projetos e operações do *loop* de recirculação dos reatores CFBs torna o custo de projeto mais elevado quando comparado com sistemas de baixa velocidade. Por este motivo, as vantagens descritas acima devem ser bastante significativas ao processo para tornar viável a escolha de reatores CFB.

A combinação do *riser* de CFB operando em regime de fluidização rápida com um regenerador de leito fluidizado borbulhante é bastante comum nas indústrias de catalisadores heterogêneos que desativam rapidamente e precisam constantemente ser regenerados. O principal processo que utiliza este tipo de combinação é a unidade de FCC, amplamente empregada nas modernas refinarias de petróleo.

Além do processo de craqueamento catalítico (FCC), os reatores CFBs utilizando regime de fluidização rápida vêm sendo amplamente empregados em algumas reações gás-sólido como o processo de combustão de uma série de combustíveis, calcinação, gaseificação e reação de síntese de Fischer-Tropsch.

2.2.4 Combustores de Leito Fluidizado (JAKOBSEN, 2008)

Outro importante grupo de equipamentos que operam em regime de fluidização são os leitos fluidizados de combustão (*Fluidized Bed Combustors* - FBC) ou caldeiras de fluidização. Esses equipamentos são projetados para queimar uma grande variedade de combustíveis, incluindo muitos daqueles considerados de baixa qualidade para os sistemas de queima convencional.

O leito dos reatores fluidizados de combustão é composto principalmente de materiais inertes, tais como cinzas, areia e absorvedores. Os combustíveis sólidos normalmente correspondem de 0,5% a 5% da quantidade total de material do leito. Em geral, quase todos os sólidos, líquidos e gases contendo carbono, oxigênio e enxofre podem ser utilizados para a produção de energia.

Quase metade dos FBCs do mundo utiliza carvão como combustível principal. Outros combustíveis como óleo e gás natural também podem ser queimados de forma eficaz e eficiente nas unidades de FBCs.

As primeiras caldeiras fluidizadas adotavam o regime de borbulhamento em suas operações, mas devido a problemas de erosão nos tubos de resfriamento, houve uma mudança de foco, passando a dar-se maior ênfase para caldeiras de leitos fluidizados circulantes (*circulating fluidized bed combustion* – CFBC) e limitando a utilização dos leitos borbulhantes para situações específicas nas quais existam vantagens de custo.

Atualmente, os CFBs são predominantemente projetados para operar à pressão atmosférica. Caldeiras de leitos fluidizados circulantes pressurizadas estão sendo estudadas para aplicação com ciclo de potência combinado.

Uma das características mais atrativas dos FBCs, empregados em leitos borbulhantes ou de circulação, é o seu potencial para utilizar absorvedores de baixo custo na captura do enxofre (*in situ*) dentro do leito. Normalmente, os absorvedores são compostos de calcário e dolomita (minerais compostos de carbonato de cálcio e magnésio) e podem ser alimentados ao leito juntamente com o material combustível ou misturados na corrente de sólidos circulantes.

Estima-se que mais de 90% do enxofre poluente presente no carvão possa ser recuperado pelos absorvedores. Uma vez que as caldeiras operam entre 750^{o}C a 950^{o}C, temperaturas bem abaixo do limiar da formação de óxido de nitrogênio (1400^{o}C), esperam-se baixas emissões de NO_x.

O regime de fluidização rápida é mais utilizado em leitos circulantes, onde reservatórios de suprimento acoplados ao equipamento garantem um retorno significativo e contínuo das partículas ao reator. No sistema de combustão, o retorno é realizado através da captura de sólidos em suspensão por um ou mais ciclones externos ou por separadores de impacto, conforme mostrado na Figura 2-7. As partículas sólidas capturadas são enviadas para a base do reator (*riser*) através de um *standpipe* vertical (*downcomer*) e posteriormente por um selo ou válvula. A seção inferior do *riser* também pode ser reduzida para evitar que os resíduos sólidos se choquem e se aglomerem no fundo da seção. Em alguns casos, os sólidos regenerados podem passar por trocadores de calor de baixa velocidade localizados no leito do reator, ou simplesmente por um sifão (equivalente a um regenerador de catalisadores utilizado nos FCCs) enquanto retornam do ciclone para sua reinjeção.

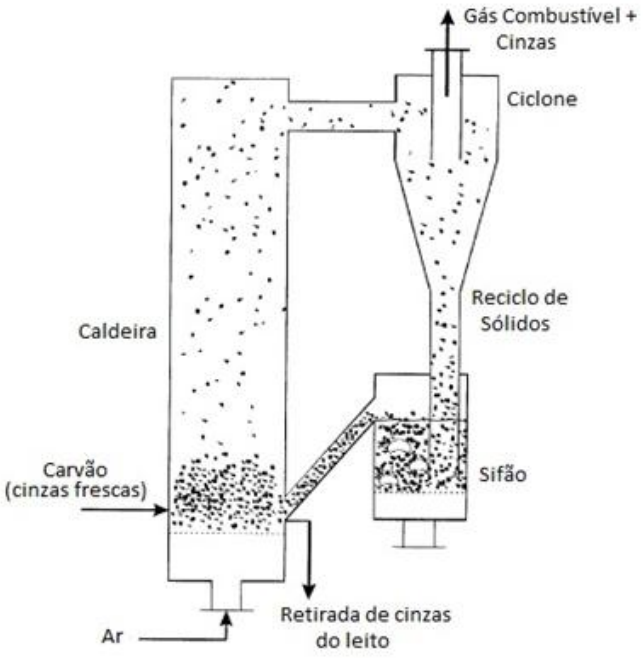


Figura 2-7: Representação esquemática de caldeiras do tipo leito fluidizado (JAKOBSEN, 2008).

Os projetos de engenharia empregados nos reatores químicos circulantes CFB podem ser diferenciados pela razão (H/D) do *riser*. Para análise química de unidades de processo, normalmente são utilizados reatores com *risers* altos e estreitos, com uma razão maior ou igual a 20. Reatores químicos utilizando tipicamente regime de escoamento rápido operam

normalmente com alto fluxo de líquidos e sólidos, a fim de produzir produtos químicos. Uma escala típica de combustores CFB, projetado para unidades industriais maiores, possui uma razão menor ou igual a 10, com a finalidade apenas de produzir calor, eletricidade, gás combustível ou a combinação desses.

Os sólidos do grupo B, normalmente utilizados em larga escala e em unidades com leitos fluidizados de circulação e gaseificação (*circulating fluidized bed gasification* – CFBG), consistem de areia de sílica e/ou cinzas primárias, e adsorventes nos casos das unidades de carvão. Em particular, o tamanho das partículas aplicadas a leitos fluidizados de combustão estão normalmente na faixa de 150 – 250 µm, enquanto que, para o craqueamento catalítico e outros processos químicos, utilizam-se partículas menores, na faixa de 60 – 70 µm, ou pertencentes ao grupo A de Geldart.

Uma vez que a geometria dos *risers*, as condições de fluidização e as propriedades das partículas são as mesmas, os modelos de fluxo em gaseificadores CFB e em câmaras de combustão são semelhantes. No entanto, pequenas diferenças no comportamento do fluxo podem ser observadas devido ao efeito de parede. Enquanto combustores possuem seção transversal quadrada ou retangular, os *risers* dos gaseificadores costumam ter seção transversal circular com paredes planas. Entretanto, o padrão de fluxo dos combustores CFB e das unidades de gaseificação em escala industrial diferem significativamente dos CFBs altos e estreitos (que normalmente possuem uma seção transversal circular) devido às diferentes condições operacionais empregadas, de modo que a literatura dos reatores CFBC e CFBG raramente pode ser aplicada à tecnologia dos CFBs.

As características mais importantes das duas principais aplicações do regime de fluidização rápido – craqueamento catalítico (FCC) e vasos combustores de combustíveis sólidos (CFB) – são apresentadas na Tabela 2-2.

Tabela 2-2: Comparação das condições normais de funcionamento para as duas principais aplicações de fluidização rápida.

	Reatores FCC	**Combustores CFB**
Densidade da partícula (kg/m^3)	1100 – 1500	1800 – 2600
Diâmetro médio da partícula (µm)	60 – 70	150 – 250
Distribuição de tamanho da partícula	Amplo	Amplo
Grupo Geldart	A	B
Velocidade superficial do gás de admissão (m^3/m^2s)	8 – 18	5 – 9
Temperatura de saída (^oC)	500 – 550	850 – 900
Uniformidade da Temperatura	Gradiente	Uniforme

	Reatores FCC	**Combustores CFB**
Pressão (kPa)	150 – 300	110 – 120
Fluxo de sólidos (kg/m^3)	400 – 1400	10 – 100
Densidade de suspenção (kg/m^3)	50 – 80 no topo	10 – 40 no topo
Geometria de saída	Variada	Abrupto
Geometria da seção transversal do *riser*	Circular	Retangular / Quadrada
Diâmetro do *riser* (m)	0,7 – 1,5	8 – 10
Razão altura / diâmetro (H/D)	> 20	< 5 – 10
Tempo de residência médio do sólido por passe (s)	2 – 4	20 – 40

Fonte: **(JAKOBSEN, 2008)**

Os modernos processos de combustão podem ser caracterizados por possuírem baixas taxas de reação quando comparados com processos catalíticos operando em reatores químicos. Por este motivo, reações de combustão exigem velocidades de gás mais baixas com elevadas taxas de circulação de sólidos. Por outro lado, muitas reações catalíticas de fase gasosa, incluido FCC, síntese de Fischer-Tropsch e oxidação do butano, utilizam relativamente uma alta velocidade de gás no *riser* para promover as condições mínimas de *plug-flow* e tempo de contato gás-sólido.

A distribuição do tempo de residência dos sólidos no riser é outro fator importante para reações não catalíticas, uma vez que ela caracteriza o grau de mistura e fornece informações sobre as propriedades físicas das partículas sólidas no *riser*. Além disso, a mistura lateral e a recirculação interna dos sólidos nos combustores CFB são necessárias para manter a temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do *riser*.

A predição dos processos de fluxo e transporte é fundamental em modelagem de transferência de calor e combustão/gaseificação de gás produzido. A modelagem convencional de leitos borbulhantes e fluidização circulante na combustão de carvão em leitos fluidizados foi delineada por Arena.

2.3 CONCEITOS E PROPRIEDADES DE SÓLIDOS PARTICULADOS

A hidrodinâmica e a transferência de calor em leitos fluidizados, assim como o movimento das partículas nos ciclones e misturadores pneumáticos tipo Venturi, dependem crucialmente das propriedades físicas das partículas sólidas (tamanho, distribuição de tamanho e formato) (OKA, 2004).

Na maioria dos casos, os sólidos são compostos por numerosas partículas de diferentes formatos e tamanhos. Na natureza, os sólidos inorgânicos aparecem em um amplo espectro de

tamanho de partículas que são chamadas de polidispersas. Por outro lado, alguns processos tecnológicos permitem a produção de sólidos com mesmo formato e tamanho e, assim como os compostos orgânicos, essas partículas são conhecidas como monodispersas (OKA, 2004).

As características fisico-químicas das partículas sólidas são incorporadas em equações para o cálculo de numerosos processos em leitos fluidizados e, portanto, seu conhecimento é de fundamental importância.

2.3.1 Propriedades Físicas das Partículas Sólidas (OKA, 2004)

A densidade *bulk* para sólidos particulados é definida como a razão da massa de sólidos pela unidade de volume do leito. A densidade bulk é sempre menor que a densidade verdadeira da partícula sólida, uma vez que o volume do leito inclui o volume de vazios entre as partículas. A densidade *bulk* depende do tamanho e formato da partícula, do estado da superfície, da densidade da partícula sólida e do modo de empacotamento do leito. Se a forma de empacotamento é negligenciada, grandes erros podem ocorrer em sua determinação. Além disso, deve-se lembrar de que materiais de grande espessura ou fatores como vibração da parede do reator podem resultar em um melhor acondicionamento das partículas e, consequentemente, um aumento na densidade.

De acordo com a definição, a densidade bulk de uma partícula pode ser calculada da seguinte forma:

$$\rho_b = \frac{m_b}{V_B} = \rho_P(1-\varepsilon) \qquad \text{(equação 2.1)}$$

onde, m_b é a massa bulk e V_B é o volume bulk; ρ_P é a densidade da partícula e ε a porosidade do leito.

Muitos sólidos particulados são porosos e, portanto, também devem ter a densidade da partícula diferenciada devido ao volume de vazios ocasionados pelos poros. Assim, pode-se definir ρ_p como a densidade da partícula, ou também como densidade aparente, e ρ_c como a densidade da carcaça ou esqueleto. A densidade do esqueleto normalmente é importante nos casos onde a combustão não ocorre somente na superfície externa da partícula, mas também na superfície interior e nos poros.

A densidade da partícula é relacionada com a densidade do esqueleto da seguinte forma:

$$\rho_p = \frac{1 + \rho_f \varepsilon_p}{\frac{1}{\rho_c} + \varepsilon_p} \qquad \text{(equação 2.2)}$$

A fração de vazios, ou porosidade, de um leito fixo ou fluidizado é expressa como a razão entre o volume total de espaços vazios e o volume total do leito:

$$\varepsilon = \frac{V_b - \sum V_p}{V_b} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \qquad \text{(equação 2.3)}$$

2.3.2 Características Geométricas de Sólidos Particulados (OKA, 2004)

Sólidos particulados podem tomar vários formatos: esferas regulares, esferas aproximadas, cristais agulha, fibrosos, escamosos, etc. Assim, o tamanho das partículas é um termo muito geral e vago, que dificilmente pode ser definido e determinado quantitativamente.

Normalmente, adota-se que o tamanho das partículas deve ser definido por um diâmetro médio equivalente e que as partículas irregulares devem ser consideradas esferas com o diâmetro igual ao diâmetro médio de partícula equivalente.

Existem numerosas definições para determinar o diâmetro médio equivalente das partículas monodispersas, tais como média aritmética, média geométrica, média logarítmica, diâmetro médio de superfície, diâmetro médio volumétrico e diâmetro médio mássico. Na prática, a análise granulométrica é mais comumente utilizada para determinar o tamanho das partículas sólidas presentes nos leitos. O diâmetro médio das partículas é então calculado com a média geométrica do tamanho dos orifícios em peneiras adjacentes:

$$d_p = \sqrt{d_{pi} d_{p(i+1)}} \qquad \text{(equação 2.4)}$$

onde d_{pi} é o menor tamanho de abertura da peneira através do qual a partícula passou, enquanto $d_{p(i+1)}$ é o maior tamanho de abertura do qual a partícula não passou no processo de peneiramento.

A suposição de que as partículas irregulares podem ser consideradas como esferas de mesmo diâmetro que o diâmetro equivalente não implica em que as irregularidades das partículas possam ser desconsideradas. As propriedades hidrodinâmicas das partículas

irregulares diferenciam-se das propriedades das partículas esféricas quando são levados em consideração processos envolvendo a superfície externa das partículas. O fato de a área superficial das partículas irregulares ser maior do que a das partículas esféricas não pode ser negligenciado. Para resolver este problema foi criado o fator de forma, que relaciona a área superficial da partícula irregular com a área superfícial de uma partícula esférica de mesmo volume.

$$\phi_s = \frac{A_s}{A_p} = \frac{V_p^{2/3}}{0{,}205 A_p}, \qquad onde\ 0 \leq |\phi_s| \leq 1 \qquad \text{(equação 2.5)}$$

Definir as características geométricas de materiais polidispersos é um pouco mais complexo quando comparado com as médias definidas para os materiais monodispersos. À princípio, é impossível descrever esses materiais com uma geometria característica única, mesmo quando formados por esferas regulares uniformes. O diâmetro médio equivalente de sólidos particulados polidispersos deve levar em consideração a distribuição de tamanhos das partículas e pode ser calculado de diferentes formas.

Para descrever as equações de balanço de massa e calor, normalmente utiliza-se o diâmetro médio harmônico ($d_p = \frac{n}{\sum_{i=1}^{n} \frac{n_i}{d_{pi}}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{y_i}{d_{pi}^3}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{y_i}{d_{pi}^4}}$) ou a razão média de diâmetros ($d_p = \sum_{i=1}^{n} \frac{n_i d_{pi}^3}{\sum_{i=1}^{n} n_i d_{pi}^2} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} y_i d_{pi}}$); para equações envolvendo forças volumétricas, utiliza-se o diâmetro médio mássico ($d_p = \left\{\frac{\sum_{i=1}^{n} n_i d_{pi}^4}{n}\right\}^{0,25} = \sum_{i=1}^{n} y_i d_{pi}$). A razão média de diâmetros é a mais comum para descrever todos os tipos de processo.

Para o estudo do processo de combustão com combustíveis sólidos em leitos fluidizados, há a necessidade de se conhecer o conteúdo de partículas sólidas menores que 1 mm, uma vez que há uma forte tendência de que essas partículas sofram elutriação[1] sem que haja combustão. Assim, para leitos de combustão, além do diâmetro médio equivalente, é também necessário o conhecimento da distribuição granulométrica das partículas.

[1] Quando as partículas do leito são propositalmente carregadas da fase densa pelo gás, para promover a separação primária das partículas menores, conforme descrito no item 2.2.3.1.

2.3.3 Propriedades Hidrodinâmicas das Partículas (OKA, 2004)

O leito fluidizado é um estado de interação entre partículas sólidas e o fluido de arraste. Dessa forma, a presença e o movimento das partículas nas vizinhanças afetam significativamente as interações entre sólido e fluido. Para que esse fenômeno de fluidização possa ser bem descrito, deve-se dominar uma das propriedades básicas da hidrodinâmica fluido-sólido – a velocidade terminal.

Basicamente, a interpretação física dada à velocidade terminal é a mesma que a de velocidade de fluidização e trata-se do estabelecimento de um equilíbrio entre as forças que agem sobre as partículas (gravidade, empuxo e resistência hidrodinâmica durante o movimento).

Considerando um balanço de forças sobre uma partícula esférica em queda livre dentro de um campo gravitacional, em um espaço infinito, com fluido estagnado, o equilíbrio de forças é determinado através das seguintes componentes:

- Força gravitacional $F_g = \rho_p g V_p$ (equação 2.6)

- Força de empuxo (Força de Archimedes) $F_A = \rho_f g V_p$ (equação 2.7)

- Força de resistência $F_D = C_D \frac{d_p^2 \pi}{4} \frac{u_p}{2} \rho_f$ (equação 2.8)

As forças de gravidade e de empuxo não dependem da velocidade da partícula, e permanecem constantes durante a trajetória se o fluido for incompressível ($\rho_f = const.$). Inicialmente, se a partícula partir do repouso, a força de resistência é igual a zero e o movimento se origina devido a um desequilíbrio de forças:

$$F_g > F_A \; e \; \rho_p > \rho_f \qquad \text{(equação 2.9)}$$

A queda livre é um movimento uniformemente acelerado, e F_D aumenta durante a queda, até que o balanço de forças seja atingido:

$$F_g = F_A + F_D \qquad \text{(equação 2.10)}$$

Se a partícula encontra-se inicialmente em repouso sobre uma barreira porosa e o fluido está em movimento vertical para cima, a partícula começa a flutuar (fluir) quando a velocidade do fluido atinge a velocidade de queda livre (ou terminal) e todas as forças que

atuam sobre as partículas são equilibradas. Quando as expressões para as forças apropriadas são introduzidas na (equação 2.10, e a equação é reduzida a uma forma adimensional, a seguinte expressão é obtida:

$$C_D Re_t^2 = \frac{4}{3} A_r \qquad \text{(equação 2.11)}$$

O coeficiente de arraste (C_D) é uma complexa função do número de Reynolds que depende do formato da partícula (Figura 2-8), não podendo ser expresso através de uma simples equação para uma extensa faixa de Re.

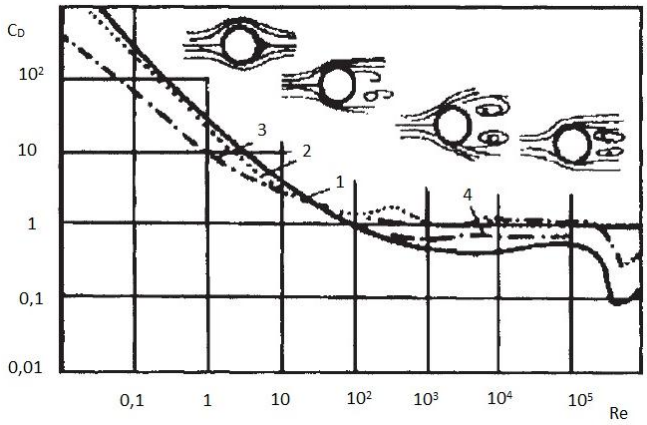


Figura 2-8: Comparação do coeficiente de arraste de uma partícula esférica com o coeficiente de arraste de partículas não esféricas: 1 – esfera, 2 – disco horizontal, 3 – cilindro infinito, 4 – cilindro de comprimento finito (OKA, 2004).

Uma vez que a (equação 2.11) não pode ser explicitamente resolvida para todas as faixas de Re, nem fornecer uma expressão única para a velocidade terminal (u_t), várias abordagens foram propostas para determinar a velocidade de fluidização. A mais comum sugere uma divisão na faixa do número de Reynolds em intervalos no qual a curva C_D possa ser expressa por uma simples equação. A Tabela 2-3 fornece uma divisão proposta por M. Leva (1959) com as respectivas relações para o coeficiente de arraste, juntamente com os cálculos pertinentes à velocidade de arraste das partículas esféricas decorrentes dela.

Tabela 2-3: Relações para velocidade terminal de partículas esféricas.

No	**Faixa do número de Reynolds**	**C_D = f(Re)**	**Equações para cálculo de u_t**
1	Regime Laminar 0 < Re < 2 0 < Ar < 36	$C_D = \frac{24}{Re}$	$Re_t = \frac{Ar}{18}\ ou$ $u_t = g\frac{d_p^2}{18v_f}(s-1)$

No	Faixa do número de Reynolds	$C_D = f(Re)$	Equações para cálculo de u_t
2	Regime de Transição 500 < Re < 500 36 < Ar < 83000	$C_D = \frac{18,5}{Re^{0,6}}$	$Re_t = 0,153Ar^{0,714}\ ou$ $u_t = 0,153\frac{v_f}{d_p}\left[\frac{gd_p^3}{v_f^2}(s-1)\right]^{0,714}$
3	Regime Turbulento 500 < Re < 2.10^5 83000 < Ar < $1,32.10^9$	$C_D = 0,44$	$Re_t = 1,74Ar^{0,5}\ ou$ $u_t = 1,74\left[gd_p(s-1)\right]^{0,5}$

Fonte: (OKA, 2004)

A relação de interpolação comumente utilizada para o cálculo da velocidade terminal em toda a faixa de Reynolds é dada por:

$$Re_t = \frac{Ar}{18 + 0,61Ar^{0,5}} \qquad \text{(equação 2.12)}$$

Determinar a velocidade terminal para partículas de diâmetros conhecidos ou, mais comumente, determinar o diâmetro de acordo com a velocidade terminal pode ser feito utilizando-se a (equação 2.11 ajustada:

$$\frac{Re_t^3}{Ar} = \frac{4Re_t}{3C_D} \qquad \text{(equação 2.13)}$$

Neste caso, o segundo termo independe do diâmetro da partícula e pode ser reescrito como:

$$\frac{Re_t^3}{Ar} = \frac{u_t^3}{gv_f}.\frac{\rho_f}{\rho_p - \rho_f} \qquad \text{(equação 2.14)}$$

2.3.4 Velocidade Mínima de Fluidização

Por definição, a velocidade mínima de fluidização é a velocidade na qual a queda de pressão no leito deve ser igual ao peso efetivo por unidade de área das partículas no ponto de incipiente fluidização, ou seja, quando a força de pressão é igual à força peso ($F_p = F_g$) (TANNOUS, *et al*., 2011). Em outras palavras, é a velocidade na qual as partículas começam a fluir.

- Força de pressão: $F_P = (-\Delta P_b)S$ (equação 2.15)

- Força gravitacional: $F_g = (\rho_p - \rho_f)SH_b(1-\varepsilon)g$ (equação 2.16)

onde H_b é a altura do leito e S a área transversal da coluna que contém as partículas. Assim, quando $F_P = F_g$:

$$(-\Delta P_b)S = (\rho_p - \rho_f)SH_b(1-\varepsilon)g$$

$$\frac{\Delta P_b}{H_b} = (\rho_p - \rho_f)(1-\varepsilon)g \quad \text{(equação 2.17)}$$

Uma das correlações mais utilizadas, devido a sua confiabilidade, para estimar a variação de pressão por unidade de comprimento do leito, foi proposta por Ergun em 1952 e pode ser observada a seguir (TANNOUS, *et al*., 2011).

$$\frac{\Delta P_b}{H_b} = \frac{150 v_f \mu_f}{(\phi_s d_p)^2}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{1{,}75\rho_f v_f^2}{\phi_s d_p}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \quad \text{(equação 2.18)}$$

Seguindo a premissa de que a incipiente fluidização ocorre com a velocidade mínima de fluidização U_{mf}, ao igualar o valor da queda de pressão calculado na (equação 2.17 com o valor apresentado na (equação 2.18, obtém-se uma expressão para a velocidade mínima de fluidização (TANNOUS, *et al*., 2011).

$$(\rho_p - \rho_f)(1-\varepsilon_{mf})g = \frac{150 U_{mf}\mu_f}{(\phi_s d_p)^2}\frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} + \frac{1{,}75\rho_f U_{mf}^2}{\phi_s d_p}\left(\frac{1-\varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3}\right) \quad \text{(equação 2.19)}$$

Multiplicando a expressão acima por $\frac{d_p^3\rho_f}{\mu_f^2(1-\varepsilon_{mf})}$, tem-se:

$$\frac{(\rho_p - \rho_f)g\rho_f d_p^3}{\mu_f^2} = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})\rho_f d_p U_{mf}}{\mu_f \phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} + \frac{1{,}75\rho_f^2 d_p^2 U_{mf}^2}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3 \mu_f^2} \quad \text{(equação 2.20)}$$

Substituindo-se $Re_{mf} = \frac{\rho_f d_p U_{mf}}{\mu_f}$

$$\frac{1{,}75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} Re_{mf} = \frac{(\rho_p - \rho_f)g d_p^3}{\mu_f^2} \quad \text{(equação 2.21)}$$

Sabendo-se que o primeiro termo da (equação 2.21 ocorre para forças inerciais, preponderante em regimes turbulentos, as seguintes hipóteses simplificadoras podem ser adotadas (TANNOUS, *et al*., 2011):

- Para regime laminar ($Re_{mf} < 2$), o primeiro termo da expressão é desprezível e:

$$U_{mf} = \frac{\left(\phi_s d_p\right)^2}{150}\frac{\left(\rho_p - \rho_f\right)g}{\mu_f}\left[\frac{\varepsilon_{mf}^3}{\left(1-\varepsilon_{mf}\right)}\right] \qquad \text{(equação 2.22)}$$

- Para regime turbulento ($\mathrm{Re_{p,mf}} > 500$), o primeiro termo torna-se preponderante:

$$U_{mf}^2 = \frac{\left(\phi_s d_p\right)^2\left(\rho_p - \rho_f\right)g}{1{,}75\rho_f}\varepsilon_{mf}^3 \qquad \text{(equação 2.23)}$$

Wen e Yu mostraram que, para uma grande variedade de materiais, as relações a seguir são válidas (OKA, 2004):

$$\frac{1}{\phi_s\varepsilon_{mf}^3} \approx 14 \;\; e \;\; \frac{1-\varepsilon_{mf}}{\phi_s^2\varepsilon_{mf}^3} \approx 11 \qquad \text{(equação 2.24)}$$

Rearranjado a (equação 2.21, chega-se à seguinte expressão para cálculo da velocidade mínima de fluidização:

$$Re_{mf} = \left[(33{,}7)^2 + \frac{0{,}0408 d_p^3 \rho_f(\rho_p - \rho_f)g}{\mu_f^2}\right]^{0{,}5} - 33{,}7$$

$$Re_{mf} = (33{,}7^2 + 0{,}0408Ar)^{0{,}5} - 33{,}7 \qquad \text{(equação 2.25)}$$

2.3.5 Transição entre Regimes de Fluidização

A estimativa da queda de pressão no distribuidor de ar é fundamental para o projeto de uma coluna de leito fluidizado. Se a queda de pressão no distribuidor for muito pequena, o resultado é uma fluidização pobre, ou seja, algumas partes do leito recebem menos gás do que outras que poderão ser temporariamente ou permanentemente desfluidizadas, enquanto que, em outras partes, pode haver a formação de canais ou jatos semi-permanentes.

A experiência mostra que os distribuidores devem ter uma queda de pressão suficiente, ΔP_d, para manter o escoamento sobre toda a seção transversal do leito. Kunii e Levenspiel (1991) recomendam utilizar a seguinte correlação:

$$\Delta P_d = (0{,}2 - 0{,}4)\Delta P_b \qquad \text{(equação 2.26)}$$

onde ΔP_b representa a queda de pressão no leito.

O comportamento da queda de pressão no leito varia com o aumento da velocidade e pode ser observado na Figura 2-9 a seguir.

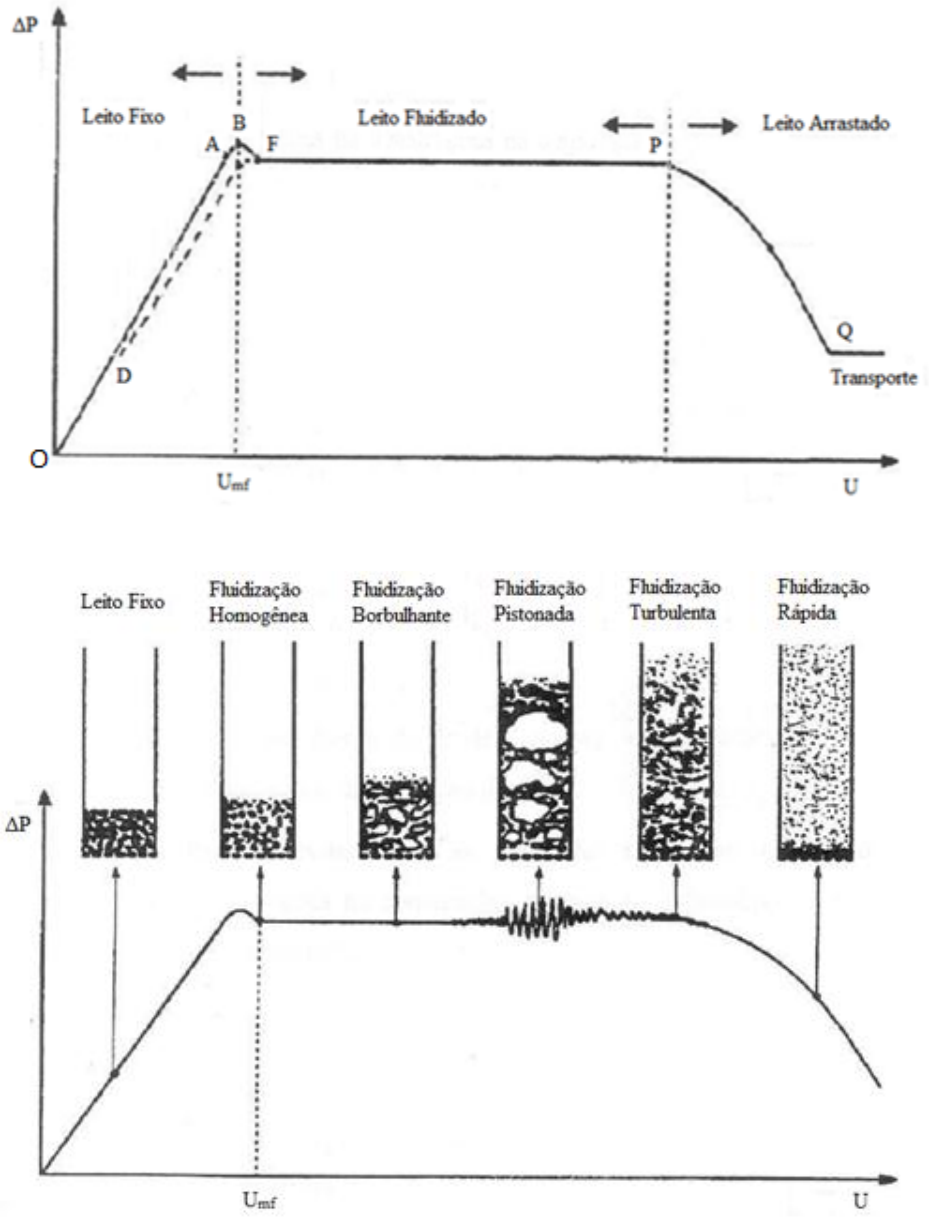


Figura 2-9: Dependência da queda de pressão com a velocidade de fluidização para diferentes regimes (TANNOUS, *et al.*, 2009).

Sem escoamento não há perda de carga e, conforme é possível observar no trecho OA da Figura 2-9, à medida que a velocidade do gás cresce a perda de carga no leito também aumenta. Para escoamentos em leitos porosos, a perda de carga se relaciona com a velocidade do gás de forma linear, obedecendo à lei de Darcy (TANNOUS, *et al*., 2009).

No ponto A, a queda de pressão no leito se iguala à força da gravidade e as partículas começam a vibrar, ou seja, movem-se vagarosamente mantendo o contato. Neste instante, a porosidade do leito aumenta e a queda de pressão continua crescendo, embora de uma forma mais lenta (região AB). Ao atingir o ponto B, qualquer aumento da velocidade implica na separação das partículas e início da fluidização. A queda de pressão diminui até o ponto F e, a partir deste momento, as partículas movem-se vigorosamente em direções randômicas. Por definição, velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) é a velocidade do gás a partir da qual a perda de carga no leito se estabiliza, mesmo com o contínuo aumento da velocidade (TANNOUS, *et al*., 2009).

Se a velocidade cai a um valor inferior a U_{mf}, o leito deposita-se de forma organizada e a queda de pressão volta a seguir uma linha reta. Entretanto, neste caso, a porosidade é maior e possui um diferencial de pressão distinto ao ΔP original com mesma velocidade. O leito nessas condições é denominado expandido (TANNOUS, *et al*., 2009).

No ponto P, inicia-se o arraste de sólidos e, no ponto Q, a porosidade tende a 1. Neste caso, não existe mais o leito fluidizado e ocorre o transporte simultâneo de fases (transporte pneumático) (TANNOUS, *et al*., 2009).

Além da velocidade, outro fator que afeta significativamente a velocidade de fluidização é o diâmetro médio das partículas, pois quanto maior o tamanho das partículas, maior será a energia cinética necessária para manter o leito suspenso ou fluidizado (HAKOLA, 2008).

Uma vez que as características do fluxo gás-sólido destes diferentes regimes são notavelmente diferentes, torna-se necessário determinar o regime de fluxo predominante no leito para selecionar um modelo matemático apropriado para representá-lo. Vários mapas de regimes foram propostos na literatura, sendo o desenvolvido por Grace (1986) o mais utilizado (representado na Figura 2-10 a seguir). Este mapa é composto por dois números adimensionais definidos como:

$$u^* = u\left[\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g}\right]^{1/3} \qquad \text{(equação 2.27)}$$

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2}\right]^{1/3} \qquad \text{(equação 2.28)}$$

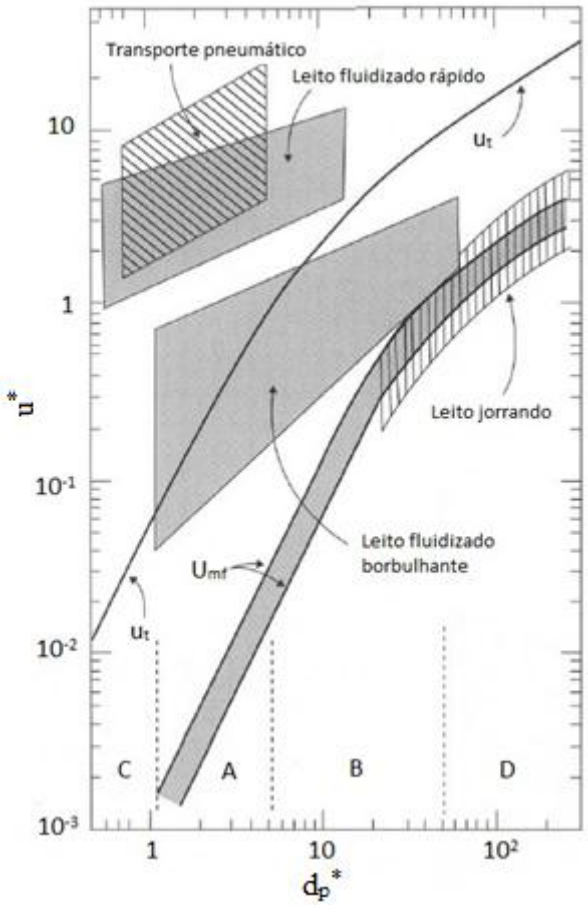


Figura 2-10: Mapas de regimes de escoamento para correntes gás-sólido (JAKOBSEN, 2008).

As principais conclusões a serem extraídas deste mapa são resumidas a seguir:

- Para sólidos finos (classe A e B), a operação estável de um leito borbulhante existe em uma ampla faixa de condições operacionais. Para partículas maiores (classe D), a faixa de operação é relativamente estreita.
- Para partículas pequenas, o borbulhamento começa com velocidades do gás muito maiores do que a velocidade mínima de fluidização (3 a 8 vezes a U_{mf}) e continua muito além da velocidade terminal u_t. Para partículas grandes, o borbulhamento inicia-se com uma velocidade do gás próxima a U_{mf}.
- A fluidização rápida é possível para pequenas partículas com elevada velocidade do gás (cerca de 1000 U_{mf}).

2.4 EQUIPAMENTOS AUXILIARES

2.4.1 Transportador Pneumático tipo Venturi

O transporte pneumático consiste em uma operação na qual materiais pulverulentos ou granulares são transportados, a distâncias horizontais ou verticais, por meio de uma tubulação, suspensos em uma corrente de gás. Na maioria dos casos, este gás é o ar; no entanto, outros gases são utilizados quando se têm condições especiais previstas como riscos de explosão, saúde e perigo de incêndio (MARCUS, 1990).

Segundo Marcus *et al.* (1990), a aplicação desta operação é antiga, sendo o primeiro registro de transporte de sólidos em uma corrente de ar fornecido por meio de ventiladores datado de 1866. Já as primeiras aplicações em larga escala são encontradas no final do século XIX, com o transporte de grãos por sistema a vácuo.

Devido à possibilidade de transporte de uma enorme variedade de produtos a um baixo custo de manutenção, fácil operação, excelente contato entre as fases gás-sólido e altas taxas de transferência de calor, esse sistema é comumente encontrado em diversos segmentos industriais, sendo utilizado como transportadores, por exemplo, na produção de grãos; como secadores, na secagem de cereais; ou como reatores, em reação de craqueamento catalítico, operações de combustão e de calcinação.

2.4.1.1 Constituição de um Transportador Pneumático

O mecanismo de transporte engloba, essencialmente, quatro etapas: suprimento de energia (alimentação de gás), sistema de alimentação de sólidos, linha de transporte e sistema de separação de sólidos. A Figura 2-11 apresenta de forma esquemática essas seções, caracterizando um sistema de transporte pneumático.

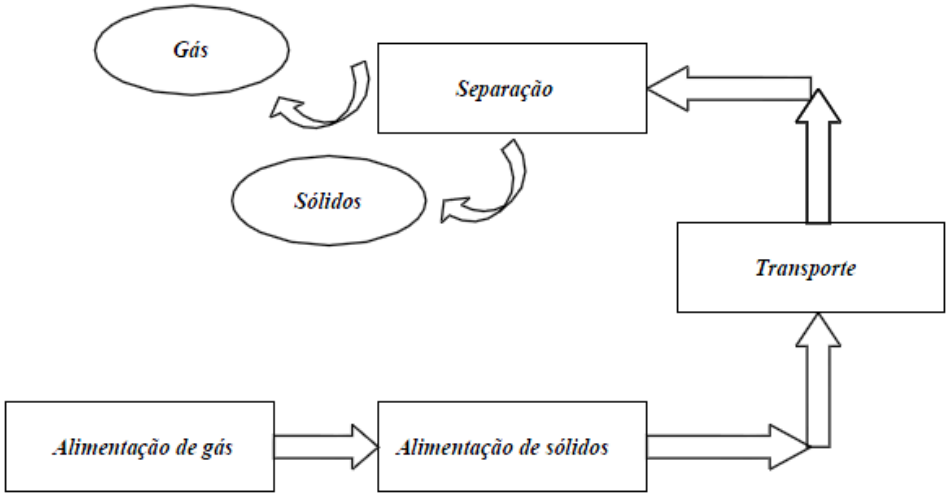


Figura 2-11: Sistema de transporte pneumático (MARCUS *et al.*, 1990).

A etapa de alimentação de gás é essencial nos sistemas de transporte pneumático, pois tem como finalidade fornecer a energia para realizar o deslocamento do material pela tubulação. Segundo Lopes (2007), esta etapa está fortemente ligada ao custo operacional dos transportadores, uma vez que, quanto maior a perda de carga gerada, maior deve ser a potência fornecida ao sistema.

Teoricamente, todos os pós e materiais granulares podem ser transportados pneumaticamente. No entanto, quanto maior e mais denso o material, maior será a velocidade do gás requerida para uma operação eficiente e, consequentemente, maior o consumo de energia. A Tabela 2-4 a seguir apresenta velocidades de ar necessárias para o transporte de materiais de diversas densidades, de acordo com Perry (1999).

Tabela 2-4: Velocidades do ar necessárias para transportar sólidos de diversas densidades (PERRY, 1999).

Densidade (kg/m^3)	**Velocidade do ar (m/s)**	**Densidade (kg/m^3)**	**Velocidade do ar (m/s)**
160	14,73	1120	39,12
204	18,23	1200	40,63
320	20,93	1280	41,92
400	23,37	1360	43,18
480	25,65	1440	44,20
560	27,93	1520	45,72
640	29,67	1600	46,73
720	31,37	1680	48,00
800	33,02	1760	49,28
880	34,53	1840	51,97
960	36,32	1920	53,33
1040	37,53		

Na alimentação de sólidos, ocorre a mistura das fases gás-sólido, o que implica na troca de quantidade de movimento entre elas. Dentre as partes que compõem um leito pneumático, a alimentação é considerada uma das áreas mais cruciais e importantes, uma vez que a

fluidodinâmica do leito sofre alteração devido à brusca mudança de quantidade de movimento que ocorre neste ponto, provocada pela inserção da fase particulada. Essa mudança rápida da quantidade de movimento causa uma elevada perda de carga, podendo vir a comprometer a viabilidade de um transportador pneumático.

Após a mistura, o gás e os sólidos entram na zona de transporte que é formada pela tubulação propriamente dita. Cabe ressaltar que a escolha da tubulação deve levar em conta a abrasividade do produto, pressão do sistema e a capacidade de transporte. A seção de transporte pode adquirir diferentes configurações dependendo da utilização, podendo ser inclinadas, horizontais, verticais, ou até mesmo mistas.

Depois de transportada, a mistura gás-sólido passa por um processo de separação dos sólidos da corrente gasosa. A análise desta zona geralmente só ocorre ao final do projeto do transportador, porém um sistema mal dimensionado pode prejudicar o desempenho do equipamento ou mesmo inviabilizá-lo. Existem diversos tipos de equipamentos que podem ser utilizados na separação gás-sólido, como ciclones, filtros, métodos gravitacionais, etc. A seleção do tipo de separador mais adequado para um dado sistema depende de diversos fatores, sendo os primeiros a serem considerados o tamanho da partícula e a eficiência de coleta desejada (LOPES, 2007).

2.4.1.2 Alimentação no Transporte Pneumático

Como dito anteriormente, a zona de alimentação é considerada uma das áreas mais importantes em um sistema de transporte pneumático. Na operação com esses leitos, a alimentação dos sólidos normalmente é um fator que pode vir a gerar muitos problemas, como a restrição da vazão máxima de alimentação a valores relativamente baixos, alteração da estabilidade operacional e geração de elevadas quedas de pressão no leito.

As flutuações na pressão do leito são causadas por brusca mudança de quantidade de movimento das fases, resultante da diferença entre a velocidade do sólido e a do gás no instante da mistura. Essa mudança rápida de quantidade de movimento, associada à turbulência do gás e do sólido no ponto de mistura, geram uma elevada perda de carga (MARCUS *et al.*, 1990). Assim, fica evidente que, para se obter uma operação efetiva de um sistema de transporte pneumático, deve-se selecionar um alimentador que satisfaça tanto às exigências do material, quanto às do sistema, além de minimizar a queda de pressão no equipamento.

A partir do ponto que ocorre a inserção dos sólidos na corrente de gás, faz-se necessária uma região para prover aceleração aos sólidos. Essa região, chamada de região de aceleração (ou comprimento de entrada), é caracterizada pela presença de gradientes de velocidade, quando sólidos e fluido são introduzidos no tubo de transporte com velocidades muito diferentes, ocorrendo transferência de quantidade de movimento até que o sistema se estabilize. Neste ponto do sistema, as partículas aumentam sua velocidade do valor inicial para valores finitos, determinados pelo balanço de forças agindo nos sólidos. Convencionalmente, o conhecimento da distância necessária para que as partículas sejam aceleradas e a estabilização seja alcançada é negligenciado. No entanto, isso pode gerar erros significativos, especialmente no caso de pequenas instalações de transporte e análises de seções específicas do leito, como por exemplo, curvas e bifurcações. O comprimento dessa região de aceleração pode ser obtido experimentalmente, identificando-se a região não linear da curva de queda de pressão em função do comprimento do leito, conforme apresentado na Figura 2-12 a seguir (SILVA, 1997).

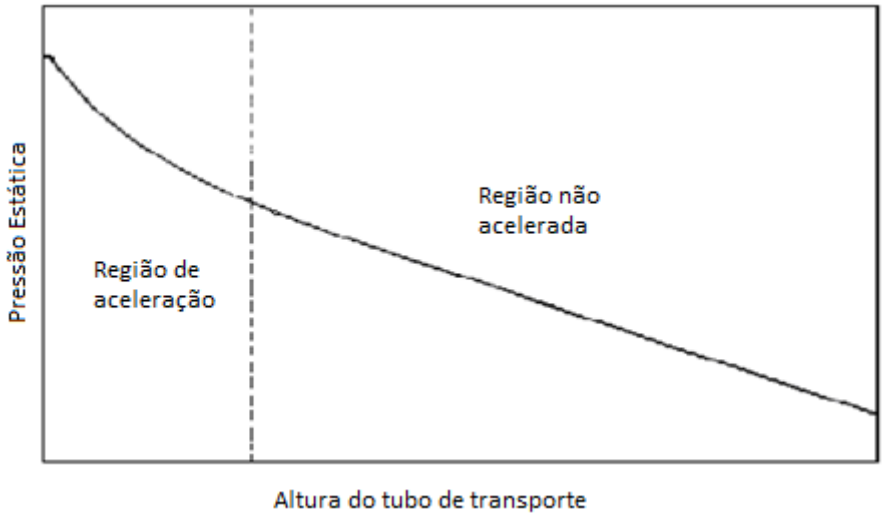


Figura 2-12: Comportamento característico da pressão estática em função da altura do duto de transporte para escoamento em fase diluída (SILVA, 1997).

O tipo de alimentador utilizado também tem influência relevante no comprimento da região de aceleração.

Dessa forma, a escolha adequada do alimentador para um sistema de transporte pneumático interfere drasticamente na viabilidade e na eficiência do transportador. Uma alimentação que permita bom controle de vazão, com distribuição uniforme e regular de sólidos durante a operação é essencial para o bom desempenho do sistema. Para isso, diversos critérios devem ser analisados, uma vez que diferentes condições de escoamento podem ser

obtidas variando-se a geometria e as dimensões do alimentador. Assim, parâmetros relacionados ao material, ao sistema e à operação destes devem ser levantados e analisados com cautela.

Existem diversos tipos de alimentadores empregados em sistema de transporte pneumático, os quais podem ser classificados de diferentes maneiras. Uma delas é pela limitação em relação à pressão, sendo: alimentadores a baixa pressão (até 100 kPa), média pressão (até 300 kPa) e alta pressão (até 1000 kPa). Essa pressão limite está relacionada, principalmente, a propriedades de construção do alimentador e pressão relativa ao leito (MARCUS, 1990). Outra forma de classificação também empregada os divide em volumétricos, que oferecem vazões volumétricas de sólidos constantes, e gravimétricos, que oferecem vazões mássicas de sólidos constantes. Além disso, os alimentadores podem ser classificados conforme dependência da vazão de sólidos em relação à vazão de gás. Nesta classificação, há duas categorias: os independentes, que são basicamente os alimentadores mecânicos (parafuso helicoidal, válvula rotativa, válvula gaveta, etc.) e os dependentes da vazão de gás (válvulas "L" ou "J", Venturi, tipo jorro, etc.).

A seguir serão apresentadas as características do alimentador Venturi, comumente utilizado nas unidades de processo de calcinação.

2.4.1.3 Alimentador Venturi

O Venturi é um dos dispositivos de alimentação mais simples empregado em sistemas de transporte pneumático e apresenta grande eficiência do ponto de vista mecânico, por isso sua popularidade em processos industriais. É constituído de três partes: o cone de entrada, que aumenta a velocidade do fluido de forma progressiva, a parte intermediária cilíndrica, onde uma região de pressão negativa é formada devido à alta velocidade do fluido, e na qual os sólidos são inseridos, e o cone de saída, que diminui, também de forma progressiva, a velocidade da mistura gás-sólido até valores próximos da velocidade anterior ao dispositivo. A Figura 2-13 a seguir apresenta de forma esquemática um alimentador Venturi.

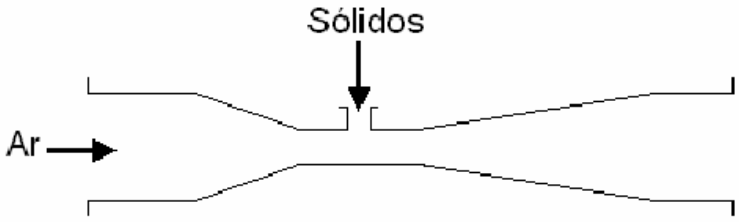


Figura 2-13: Alimentador Venturi (MARCUS, 1990).

Assim, a ideia básica de um Venturi é obter uma elevada queda de pressão entre a entrada e a "garganta" do equipamento, mas uma queda de pressão pequena entre a entrada e a saída desse dispositivo. O perfil do comportamento da pressão ao longo de um Venturi está apresentado de forma qualitativa na Figura 2-14 a seguir.

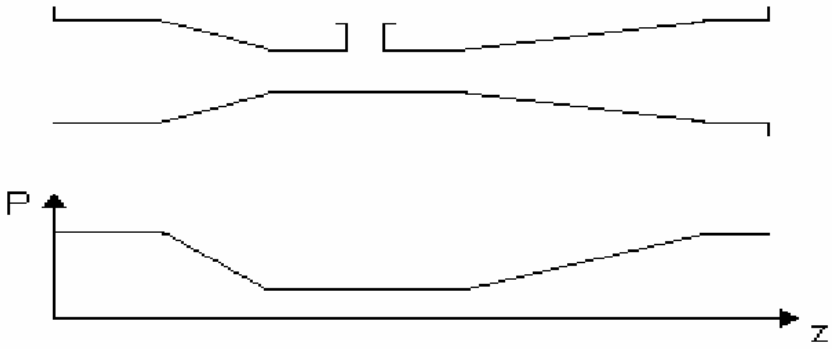


Figura 2-14: Perfil de pressão ao longo de um Venturi (MARCUS, 1990).

No projeto desse dispositivo, têm-se duas opções: o Venturi clássico ou o Venturi modificado. O Venturi clássico foi proposto por Hershel em 1887 e apresenta algumas medidas pré-definidas, como o ângulo do cone de entrada de 21º e o ângulo do cone de saída de 8º, além das distâncias das tomadas de pressão. Já nos Venturis modificados, algumas dessas relações são alteradas. A intenção dessa mudança no Venturi clássico é minimizar as seções para manter a perda por atrito com a parede pequena. No entanto, a mudança entre as seções precisam ser as mais suaves possíveis, mantendo assim as características do escoamento dentro do Venturi (LOPES, 2007). A Figura 2-15 a seguir apresenta um Venturi vertical, modificado.

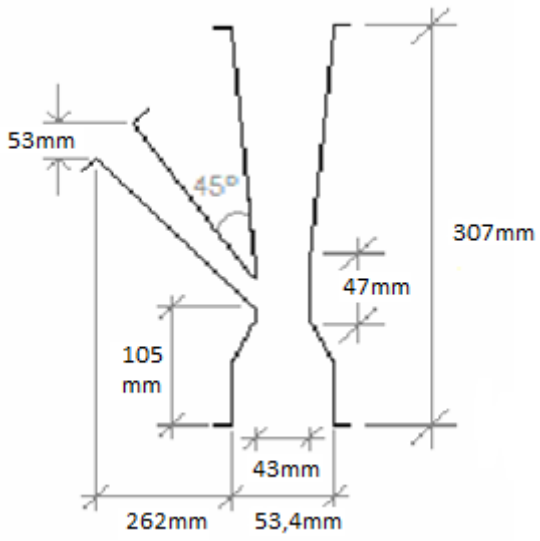


Figura 2-15: Configurações de alimentação de um Venturi modificado (LOPES, 2007).

A grande vantagem desse alimentador reside no fato de que, em um Venturi, a corrente fluida acompanha constantemente as paredes da tubulação, o que faz com que a perda de carga residual produzida seja pequena quando comparada com a de outros tipos de alimentadores de mesmo princípio (constrição). Esta característica torna a utilização do Venturi bastante interessante do ponto de vista industrial, pois influi de maneira significativa na questão econômica do processo onde está inserido. Porém, o mesmo apresenta desvantagens, como restrição da vazão de sólidos a valores relativamente baixos.

2.4.1.4 Gradiente de Pressão e Regime de Escoamento

A estimativa do gradiente de pressão e do regime de escoamento a partir de variáveis conhecidas como vazão de gás e dos sólidos, porosidade, diâmetro do tubo e características das partículas sólidas são essenciais para o dimensionamento dos transportadores pneumáticos verticais. Por exemplo, a escolha do soprador adequado é realizada conhecendo-se a velocidade necessária para transportar o material. Esta é obtida a partir da queda de pressão, necessária para assegurar o transporte. No que se refere ao regime de escoamento, muitos transportadores pneumáticos necessitam trabalhar no regime diluído devido ao tipo de material que está sendo transportado, sendo necessário conhecer primeiramente o regime que será estabelecido para uma determinada condição de operação. Os diversos tipos de regimes de escoamento gás-sólido foram apresentados no Item 2.2.

Um fluido puro escoando sofre a ação de muitas forças, que alteram diversos fatores dessa massa fluida, como pressão, temperatura, tensão e deformação (PERRY, 1999). Se partículas são inseridas nessa corrente fluida, a grandeza de algumas dessas forças são alteradas, além de surgirem outros fatores, como forças eletrostáticas, atrito, etc. (MARCUS, 1990).

A alteração da pressão de uma mistura que escoa ao longo da distância axial denomina-se queda de pressão, e constitui o principal dado em projetos de transportadores pneumáticos. O gradiente de pressão por unidade de comprimento pode ser estimado através de correlações empíricas, modelos fenomenológicos advindos de balanço de quantidade de movimento ou, ainda, a partir de diagramas obtidos experimentalmente.

Utilizando-se de correlações empíricas, de acordo com Sousa (2009), alguns autores como Leung e Wiles (1976) e Khan e Pei (1973) apresentaram métodos de cálculos baseados em correlações de natureza empírica ou de extensões da equação de Ergun (1952). Em relação aos modelos, uma formulação comumente utilizada foi proposta por Capes e Nakamura

(1973), constituído por equações diferenciais da continuidade e de quantidade de movimento para as fases fluida e sólida.

Por fim, os gradientes de pressão podem ser obtidos a partir de regressão linear dos dados experimentais de pressão estática em função da posição axial do tubo de transporte fora da região de aceleração. A partir disso, são obtidos os valores de gradiente de pressão que na grande maioria dos casos são utilizados para construir o diagrama similar ao proposto por Zens (1949), de dP/dZ em função de U (SOUSA, 2009).

Uma das dificuldades em se obter uma formulação geral para estimar o gradiente de pressão é a existência de vários regimes de escoamento, conforme apresentado no Item 2.2, que dependem principalmente da faixa de vazão de ar utilizada para o fluido e o sólido.

2.4.2 Ciclones

Os separadores ciclônicos (ou ciclones) são equipamentos amplamente utilizados nas indústrias para extrair partículas sólidas de um fluido por meio da força centrífuga. O fluxo de gás que alimenta o ciclone, com alta concentração de partículas, sofre um processo de indução através de escoamento rotativo. A separação gás-sólido ocorre devido à significativa velocidade com a qual os gases entram na câmara do ciclone de formato cônico, cujas partículas, por serem muito mais densas que os gases, têm uma maior tendência a permanecerem na trajetória tangente ao escoamento rotativo, colidindo com as paredes da câmara. Com as frequentes colisões, as partículas perdem velocidade e tendem a se desacoplar do escoamento, caindo em direção ao fundo da câmara de onde são extraídas. Os gases, limpos ou acompanhados de finas partículas, saem pelo tubo central no topo do ciclone em movimentos do tipo vórtex. Em certas situações, os gases podem ser acompanhados por partículas maiores que, mesmo depois de separadas, entram novamente na corrente gasosa devido a uma eventual velocidade excessiva no interior do ciclone (MISALLA, *et al*., 2011).

Comparando com outros equipamentos de separação de particulados, os ciclones podem ser destacados pela sua capacidade de operar em elevadas pressões, concentrações de particulados e temperaturas, além de possuírem um baixo custo de investimento e manutenção devido principalmente à ausência de partes móveis. Entretanto, cabe citar a baixa eficiência do ciclone quando operado com partículas pequenas ($dp < 5 - 10\ \mu m$) e o seu elevado custo operacional associado à acentuada queda de pressão no equipamento (OGAWA, 1987).

Os separadores ciclônicos podem ser classificados como:

- Ciclone com entrada tangencial e fluxo em retorno;
- Ciclone de fluxo axial;
- Ciclone com entrada axial e fluxo em retorno.

Os ciclones tangenciais possuem uma eficiência de separação maior que a dos ciclones axiais, uma vez que a força centrífuga, principal agente na separação dos particulados, costuma ser maior quando criada pela entrada tangencial do gás seguida de uma rotação do mesmo dentro do ciclone, do que quando criada por meio de pás direcionais (LORA, 2000).

Como pode ser observado na Figura 2-16, os ciclones tangenciais são formados por um corpo cilíndrico de diâmetro D e altura h, seguido por um corpo cônico em que o diâmetro decresce até atingir o valor B, sendo H a altura total do ciclone (corpo cilíndrico + corpo cônico). O gás concentrado em partículas entra tangencialmente pelo ciclone na seção reta "ab" e descreve um movimento descendente em espiral próximo das paredes (vórtex exterior). A seção cônica do ciclone constringe o vórtex descendente invertendo o sentido de escoamento do gás e formando um vórtex ascendente na zona mais interior do ciclone. A saída de gás é realizada no topo do ciclone atravé de um tubo cilíndrico de diâmetro De e uma altura S interior ao ciclone.

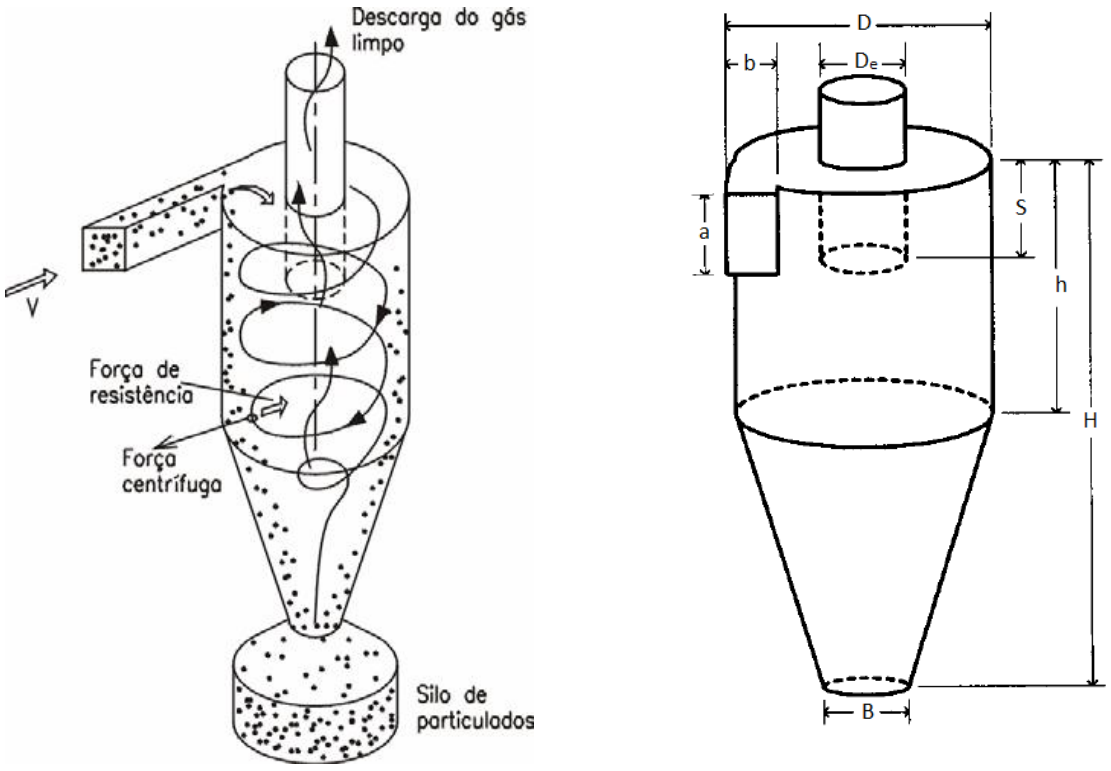


Figura 2-16: Ciclone com entrada tangencial e fluxo em retorno (LORA, 2000).

Durante a especificação e seleção de um ciclone, devem ser considerados os seguintes parâmetros: eficiência que se pretende atingir, consumo de energia, custo de investimento, natureza física e química dos particulados e periculosidade (LORA, 2000).

2.4.2.1 Eficiência em Separadores de Partículas

Os ciclones são utilizados na saída de leitos fluidizados para separar os sólidos da corrente gasosa. Portanto, a eficiência do ciclone está diretamente relacionada à perda de partículas. A eficiência para um separador de particulados pode ser definida através de dois diferentes conceitos, o de eficiência integral (ou total) e o de eficiência por frações (LORA, 2000).

A eficiência total é utilizada quando se dispõe dos resultados de medições da carga de particulados na entrada e na saída do separador, e é dada pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{Q_0 C_0 - \varepsilon}{Q_0 C_0} = 1 - \frac{\varepsilon}{Q_0 C_0} \qquad \text{(equação 2.29)}$$

A eficiência total também pode ser calculada a partir da eficiência de separação de cada fração de tamanho, normalmente utilizada em projetos em que se conhece a granulometria do particulado. A eficiência por fração pode ser definida como:

$$\eta = \sum_{i=1}^{n} \eta_{fi} f_i \qquad \text{(equação 2.30)}$$

sendo:

η_{fi} – eficiência por frações: eficiência de separação das partículas com diâmetro $d_{pi;}$

f_i – fração em massa de particulados de diâmetro d_{pi}.

A Figura 2-17 apresenta um esquemático do ciclone, com um balanço mássico total do sistema, introduzindo os conceitos de eficiência apresentados.

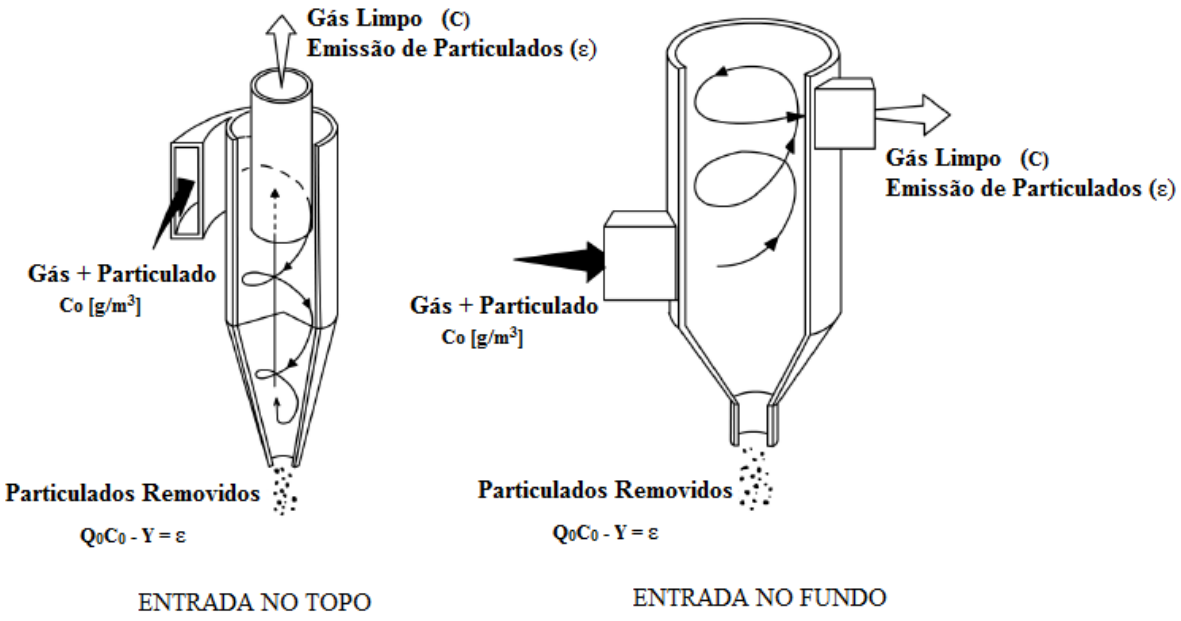


Figura 2-17: Esquemático de um separador de particulados (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011).

A eficiência por frações varia para diferentes separadores. Assim, um ciclone convencional para partículas de 20 µm pode apresentar uma eficiência de 60%, enquanto um ciclone de alta eficiência com este mesmo diâmetro de partículas teria uma eficiência próxima a 90% (LORA, 2000).

Outros conceitos importantes da teoria de eficiência dos ciclones são definidos a seguir:

- Penetração: fração em massa dos particulados de diâmetro d_{pi} que não são separados pelo ciclone, ou seja, que permanecem na corrente gasosa.

$$P_i = 1 - \eta_{fi} \qquad \text{(equação 2.31)}$$

$$P = \frac{\varepsilon}{Q_0 C_0} = \frac{C}{C_0} = 1 - \eta \qquad \text{(equação 2.32)}$$

- Diâmetro de corte (d_{pc}): diâmetro das partículas que são separadas com 50% de eficiência, ou seja, η_{fi} =0,5.
- Velocidade de salto (u_s): velocidade mínima do gás que evita a decantação das partículas sólidas do fluxo de gás que as arrasta.

$$u_s = 5{,}3078 \left[\frac{g\mu\rho_p}{\rho_g^2}\right]^{1/3} \cdot \left[\frac{\left(\frac{b}{D}\right)^{0,4}}{\left(1-\frac{b}{D}\right)^{1/3}}\right] D^{0,067}(u_t)^{2/3} \qquad \text{(equação 2.33)}$$

Para conseguir uma alta eficiência de separação, a velocidade de entrada do gás deve ser maior que a velocidade de salto, porém sem causar a reentrada das partículas ao fluxo de gás (KOCH, *et al*., 1977).

2.4.2.2 Dimensionamento

Existem diferentes configurações de ciclones, sendo o ciclone de fluxo invertido com entrada tangencial (Figura 2-18) o projeto mais comum utilizado industrialmente. O ciclone é composto por quatro partes principais: a entrada, a câmara de separação, a câmara de poeira e o vórtex *finder* (GIMBUN, *et al*., 2004).

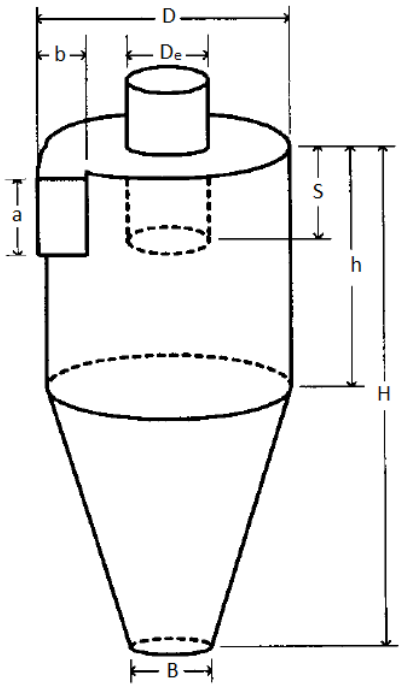


Figura 2-18: Dimensões típicas de um Ciclone de entrada tangencial (GIMBUN, *et al*., 2004).

Koch & Licht (1977) apresentaram uma abordagem para projeto de ciclones bastante utilizada atualmente, que se baseia em sete razões geométricas a serem especificadas em termos do diâmetro do ciclone: a/D, b/D, De/D, S/D, h/D, H/D e B/D. Os autores também apontaram que, em um projeto viável, as razões geométricas adimensionais não podem ser escolhidas arbitrariamente, e que restrições devem ser observadas. A maioria dos modelos matemáticos usados nos projetos de ciclones depende de correlações empíricas e semi-empíricas que são obtidas a partir de testes experimentais. Como exemplo, tem-se o ciclone de alta eficiência proposto por Stairmand (1951), Lapple (1951), Smith; Wilson; Harris (1979). A Tabela 2-5 apresenta os principais valores encontrados atualmente na literatura (ECONOMOPOULOU, *et al*., 2002).

Tabela 2-5: Razões Geométricas de Ciclones

		Ciclone de entrada Tangencial						
		Alta Eficiência		**Propósito Geral**			**Experimental**	
Termo	Descrição	Stairmand	Swift	Lapple	Swift	Kim & Lee	Dirgo & Leith	Peterson & Whitby
D/D	Diâmetro do corpo	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
K_a=a/D	Altura da seção de entrada	0,5	0,44	0,5	0,5	0,330	0,5	0,583
K_b=b/D	Largura da seção de entrada	0,2	0,21	0,25	0,25	0,225	0,3	0,208
K_S=S/D	Comprimento do tubo de saída	0,5	0,5	0,625	0,6	1,157	0,588	0,583
K_e=D_e/D	Diâmetro do tubo de saída do gás	0,5	0,4	0,5	0,5	0,257	0,333	0,5
h/D	Altura da seção cilíndrica	1,5	1,4	2,0	1,75	1,447	3,5	1,33
H/D	Altura total	4,0	3,9	4,0	3,75	3,050	6,0	3,17
B/D	Diâmetro da seção de saída de sólidos	0,375	0,4	0,25	0,4	0,482	0,375	0,5
K_l=l/D	Comprimento natural	2,48	2,04	2,30	2,30	-	1,44	2,32

Fonte: (ECONOMOPOULOU, *et al*., 2002)

Independente da configuração utilizada no projeto de um ciclone, algumas recomendações também costumam ser seguidas para se obter um melhor dimensionamento:

- a < S - utilizada para evitar uma curta trajetória das partículas entre a seção de entrada e o tubo de saída;
- $b \leq (D - D_e)/2$ – serve para evitar uma queda de pressão excessiva no equipamento. Conforme pode ser observado na Figura 2-19 esta relação influencia diretamente na trajetória da partícula;
- $H \geq 3D$ - para manter a ponta do vórtex formado pelos gases dentro da seção cônica do ciclone;
- o ângulo de inclinação do cone do ciclone deve ser de aproximadamente 7 a 8^o, para garantir um deslizamento rápido dos sólidos;
- $D_e/D \approx 0{,}4\text{-}0{,}5$, $H/D_e \approx 8\text{-}10$ e $S/D_e \approx 1$ de modo a garantir a operação com máxima eficiência;

- P < 2,48 kPa.

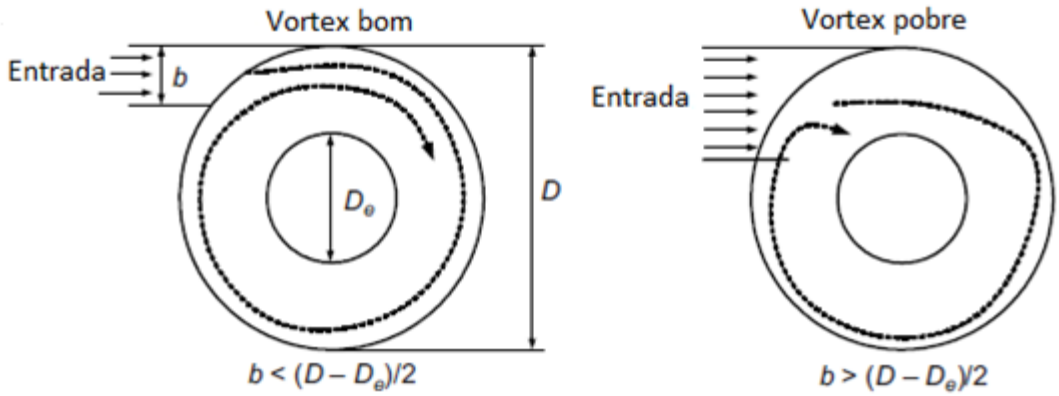


Figura 2-19: Padrão de fluxo para diferentes diâmetros de entrada nos ciclones (GIMBUN, et al., 2004).

2.4.2.3 Modelos Matemáticos

Diversos modelos matemáticos têm sido utilizados com sucesso para predição do desempenho de ciclones, caracterizado pela eficiência de captura das partículas e pela perda de carga que o gás sofre no equipamento. A eficiência de captura das partículas está associada à função do ciclone, enquanto a perda de carga do gás está diretamente relacionada com os custos de operação do equipamento (consumo elétrico).

Ao longo dos anos, inúmeras teorias sobre a captura de partículas em ciclones foram desenvolvidas e se destacaram, desde a noção de diâmetro de corte definido por Lapple (1951), passando pela teoria da "partícula em equilíbrio estático" de Barth (1956) e pela teoria-empírica de Leith e Lich (1972), melhorada por Dietz (1981), até as teorias de difusividade finita de Mothes e Loffler (1988) e Li e Wang (1989).

Modelo de Iozia e Leith

O modelo de Iozia e Leith é derivado do modelo de Barth e baseia-se no balanço das forças centrífuga e de resistência ao escoamento, as quais são responsáveis pela condução das partículas sólidas nos vórtex. Este modelo é válido para ciclones com D > 0,203 m e não é aplicável a equipamentos que trabalham com elevadas pressões.

A eficiência de coleta (η_{fi}) de partículas com diâmetro d_{pi} pode ser calculada como:

$$\eta_{fi} = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{pc}}{d_{pi}}\right)^{\beta}} \qquad \text{(equação 2.34)}$$

A partir de dados obtidos experimentalmente, Iozia e Leith (1990) desenvolveram uma equação para prever o coeficiente β da (equação 2.34:

$$\ln(\beta) = 0{,}62 - 0{,}87ln\left(\frac{d_{pc}}{100}\right) + 5{,}21ln\left(\frac{ab}{D^2}\right) + 1{,}05\left[ln\left(\frac{ab}{D^2}\right)\right]^2 \qquad \text{(equação 2.35)}$$

O diâmetro da partícula capturado com 50% de eficiência é calculado pela equação:

$$d_{pc} = \left[\frac{9\mu Q}{\pi\rho_p z_c v_{t,max}^2}\right]^{0,5} \qquad \text{(equação 2.36)}$$

onde Z_c e d_c representam o comprimento e o diâmetro do núcleo e podem ser determinados a partir de:

$$z_c = H - S \qquad d < B \qquad \text{(equação 2.37)}$$

$$z_c = (H - S) - \left[\frac{H - S}{\left(\frac{D}{B}\right) - 1}\right]\left[\frac{d_c}{B} - 1\right] \qquad d > B \qquad \text{(equação 2.38)}$$

$$d_c = 0{,}47D\left(\frac{ab}{D}\right)^{-0,25}\left(\frac{D_e}{D}\right)^{1,4} \qquad \text{(equação 2.39)}$$

Enquanto v_{max} representa a velocidade tangencial máxima no interior do ciclone e pode ser calculada pela equação:

$$v_{max} = 6{,}1\frac{Q}{ab}\left(\frac{ab}{D^2}\right)^{0,61}\left(\frac{D_e}{D}\right)^{-0,74}\left(\frac{H}{D}\right)^{-0,33} \qquad \text{(equação 2.40)}$$

Modelo de Li e Wang

Li e Wang (1989) incluem em seu modelo o salto ou a reentrada da partícula, assim como a difusão turbulenta existente nas paredes do ciclone. A expressão analítica bidimensional obtida pelo modelo foi desenvolvida baseada nas seguintes considerações:

- a velocidade radial e o perfil de concetração das partículas não são constantes dentro do ciclone;
- as condições de fronteira considerando o coeficiente de difusão turbulenta e o salto das partículas nas paredes do ciclone são:

- $C = C_0$ e $\theta = 0$
- $D_r \frac{\partial C}{\partial r} = (1-\alpha)\omega C$ e $r = \frac{D}{2}$

- a velocidade tangencial está relacionada com o raio do ciclone por meio da relação uR^n = constante.

A distribuição de concentração no ciclone é dada por:

$$C(r,\theta) = \frac{C_0(r_\omega - r_n)e^{-\lambda\left(\frac{1}{K(1+n)}r^{1+n}\right)}}{\int_n^\omega e^{\frac{1}{K(1+n)}r^{1+n}}dr} \qquad \text{(equação 2.41)}$$

onde,

$$r_\omega = \frac{D}{2},\ r_n = \frac{D_e}{2}, K = \frac{(1-n)(\rho_p - \rho_g)d^2Q}{18\mu b(r_\omega^{1-n} - r_n^{1-n})} \qquad \text{(equação 2.42)}$$

e

$$\lambda = \frac{(1-\alpha)K\omega_\omega}{D_r r_\omega^n} \qquad \text{(equação 2.43)}$$

A expressão resultante para a eficiência de coleta de partículas de qualquer diâmetro é dada por:

$$\eta_{fi} = 1 - e^{-\lambda\theta_1} \qquad \text{(equação 2.44)}$$

sendo que,

$$\theta_1 = 2\pi(S+L)/a \qquad \text{(equação 2.45)}$$

Modelo de Koch e Licht

A teoria de Koch e Lich (1977) leva em consideração a natureza turbulenta inerente aos ciclones e a distribuição do tempo de residência do gás dentro do ciclone. O modelo descreve o comportamento das partículas na entrada e em regiões de acúmulo com as seguintes considerações:

- a velocidade tangencial das partículas é igual à velocidade tangencial do fluxo de gás, ou seja, não há um deslocamento entre as camadas de gás e sólido;

- a velocidade tangencial está relacionada com o raio do ciclone por meio da relação uR^n = constante;

Assim, a equação de eficiência é dada por:

$$\eta_{fi} = 1 - e^{-2\left(\frac{G\tau_i Q}{D^3}(n+1)\right)^{\frac{0,5}{(n+1)}}} \quad \text{(equação 2.46)}$$

onde,

$$G = \frac{8K_C}{K_a^2 K_b^2} \quad \text{(equação 2.47)}$$

$$n = 1 - \left(1 - \frac{(12D)^{0,14}}{2,5}\right)\left(\frac{T + 460}{530}\right)^{0,3} \quad \text{(equação 2.48)}$$

$$\tau_i = \frac{\rho_p d_{pi}^2}{18\mu} \quad \text{(equação 2.49)}$$

sendo G um fator relacionado com o dimensionamento do ciclone, n com o vórtex e τ é um termo de relaxamento.

Modelo de Lapple

O modelo de Lapple (1951) foi desenvolvido com base no equilíbrio de forças, porém sem considerar a resistência ao fluxo. A teoria utiliza a hipótese de que uma partícula, ao entrar no ciclone, é uniformemente distribuída pela abertura de entrada. A partícula que viaja da metade da largura de entrada do ciclone até a parede do mesmo é coletada com 50% de eficiência. A relação semi-empírica desenvolvida por Lapple para calcular um diâmetro de corte de 50% é dada por:

$$d_{pc} = \left[\frac{9\mu b}{2\pi N_e v_i(\rho_p - \rho_g)}\right]^{0,5} \quad \text{(equação 2.50)}$$

onde N_e representa o número de revoluções:

$$N_e = \frac{1}{a}\left[h + \frac{H - h}{2}\right] \quad \text{(equação 2.51)}$$

A eficiência de partículas coletadas é dada por:

$$\eta_{fi} = \frac{1}{1 + \left(d_{pc}/\bar{d}_{pi}\right)^2} \qquad \text{(equação 2.52)}$$

2.4.2.4 Queda de Pressão (ΔP)

A queda de pressão em um ciclone é um fator importante para os operadores deste equipamento - uma queda muito acentuada representa maiores custos energéticos com a exaustão de gás. Porém, um aumento na queda de pressão dos ciclones normalmente significa um melhora no rendimento de coleta dos sólidos.

A queda de pressão no ciclone é expressa de forma mais conveniente em termos da pressão cinética nas vizinhanças da área de entrada do ciclone. Existe uma considerável queda de pressão com a sucção do fluido na entrada do duto e durante a passagem por todo ele; essa queda de pressão pode ser dividida entre a queda de pressão do gás e queda de pressão dos sólidos. As perdas referentes ao atrito que ocorre entre sólidos e o gás com as paredes do duto são desprezíveis frente às perdas por aceleração. A velocidade de entrada no duto depende da razão de alimentação partícula/gás; quanto maior a razão, menor essa velocidade e maior a queda de pressão causada pela desaceleração das partículas. Desta forma, associam-se as perdas de pressão nos ciclones com os seguintes fatores:

- atrito no duto de entrada;
- contração/expansão na entrada;
- atrito nas paredes;
- perdas cinéticas no ciclone;
- perdas na entrada do duto de saída;
- perdas de pressão estática entre a entrada e saída.

Uma das primeiras teorias sobre a queda de pressão em ciclones foi proposta por Shepherd e Lapple (1939), e partiu da equação de Bernoulli:

$$\Delta P = \xi \frac{\rho v_e^2}{2} \qquad \text{(equação 2.53)}$$

onde ξ é um fator constante para cada tipo de ciclone, v_e é a velocidade de entrada do gás e ρ é a densidade do gás com as partículas sólidas.

Shepherd e Lapple (1939) foram os primeiros a abordar o efeito da concentração de sólidos na queda de pressão, observando que a mesma diminui com o aumento da

concentração de sólidos. Eles atribuíram esse fato à inércia das partículas que, quando entram em movimento perpendicular ao escoamento do gás, tendem a equalizar a quantidade de movimento do gás em camadas adjacentes. Eles também foram pioneiros em uma equação para estimar ξ:

$$\xi = 16\frac{ab}{D_e^2} \qquad \text{(equação 2.54)}$$

A (equação 2.54) fornece a queda de pressão em N/m^2, sendo a, b, D_e, as dimensões do ciclone.

Linttlejohn (1978) afirma que, se a vazão de gás for mantida constante, quando iniciada a alimentação de sólidos ocorrerá uma grande transferência de momento do gás para os sólidos, produzindo-se o arraste. Portanto, a velocidade do gás reduz-se e a queda de pressão diminui (SILVA, 2006).

2.4.2.5 Comparativo de modelos

Conforme pode ser observado na Figura 2-20, GIMBUN *et al.* (2004) propuseram um comparativo entre os resultados de eficiência previstos pelos diferentes modelos encontrados na literatura e os diferentes valores operacionais apresentados por Kim e Lee (1990) no caso 2, e Ray *et al* (2000) no caso 1.

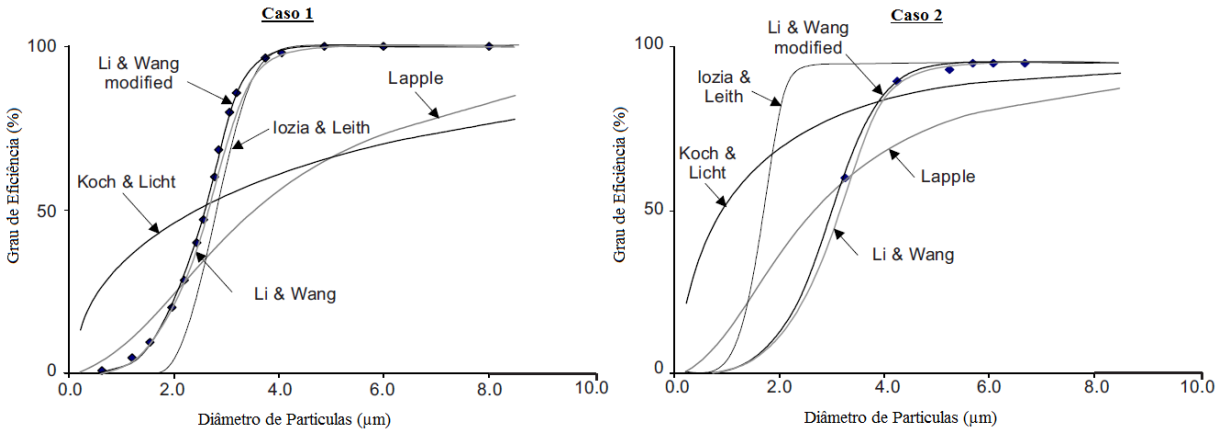


Figura 2-20: Comparativo entre modelos de eficiência de ciclones (GIMBUN, *et al.*, 2004).

Quando comparado com os valores experimentais, o modelo de Li & Wang apresentou uma excelente resposta para as condições ambientes. Os resultados para os modelos de Lapple e Koch & Licht subestimaram os valores de eficiência para partículas de grandes diâmetros e superestimaram os valores para partículas pequenas. O modelo de Iozia & Leith mostrou uma boa concordância para ciclones com diâmetro entre 0,25 – 0,4m, no entando, é incapaz de prever com precisão a eficiência para ciclones de pequeno diâmetro (D < 0,1 m).

2.4.3 Precipitadores Eletroestáticos

O precipitador eletrostático é um dispositivo usado para remover partículas sólidas ou líquidas suspensas em um meio gasoso usando forças eletrostáticas. O precipitador eletrostático agrega não somente a função de filtragem a seco de gases poluentes, mas também a de retenção de partículas para posterior precipitação (CUNHA, 2005).

Nathanson (1986) o definiu como um equipamento de redução da poluição do ar que remove material particulado dos gases, fazendo-os fluir através de um campo elétrico. Complementarmente às definições dadas por Cotrell e Nathanson (1986), é possível dizer que a remoção das partículas ocorre pela utilização de um sistema de abate de material particulado (JMA, 2003). A Figura 2-21, a seguir, realça a vista das divisões internas do precipitador onde ocorre o transporte dos gases e retenção de partículas.

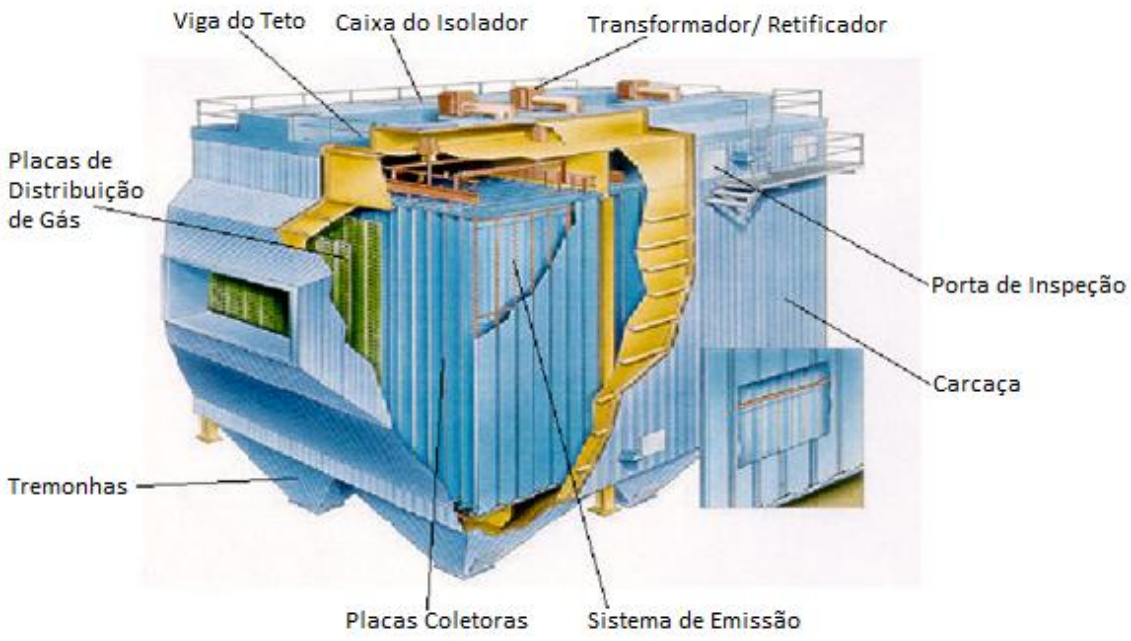


Figura 2-21: Corte e vista do precipitador eletrostático (CUNHA, 2005).

Além das indústrias, os precipitadores também são usados para limpar o ar em hospitais, áreas residenciais e comerciais e áreas de trabalho. Exibem qualidades superiores a outros tipos de filtros, como:

a) baixa potência necessária para seu funcionamento;
b) baixa perda de carga no escoamento;
c) altíssima eficiência (99 a 99,9%) de filtragem, mesmo para partículas menores que 0,3 μm;
d) simplicidade de manutenção e baixos custos operacionais.

2.4.3.1 Princípio de Funcionamento do Precipitador Eletrostático

Processos elétricos, de transporte e mecânicos ocorrem interdependentemente nos precipitadores eletrostáticos, conforme esquematizado na Figura 2-22 a seguir.

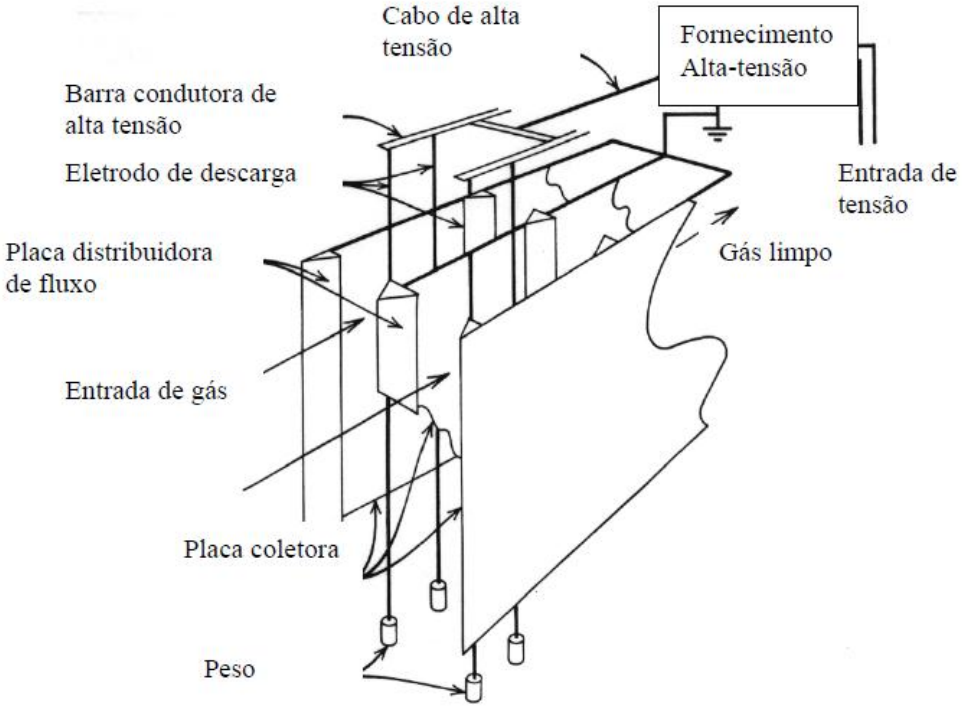


Figura 2-22: Vista simplificada dos processos em um precipitador (OZAWA, 2003).

Na região de entrada dos precipitadores, as partículas são carregadas eletricamente por íons gerados nas regiões de descarga elétrica (onde ocorrem campos elétricos de alta intensidade). As partículas assim carregadas são atraídas pelas placas coletoras pelas forças elétricas onde se depositam, criando uma camada. A espessura dessa camada tende a aumentar continuamente, diminuindo a eficiência do precipitador. Assim, torna-se necessário sacudir as placas coletoras a intervalos regulares, para se evitar uma deterioração demasiada da eficiência e para a remoção final do particulado assim precipitado (OZAWA, 2003).

A Figura 2-23, a seguir, esquematiza o princípio de funcionamento de um precipitador eletrostático. Uma alta tensão aplicada nos eletrodos de emissão (E.E.) por um transformador retificador gera, inicialmente, um campo elétrico de alta intensidade em torno dos E.E.. A descarga de corona resultante ioniza as moléculas dos gases presentes entre os eletrodos de captação (E.C.) e os E.E.. As moléculas ionizadas, em movimento, colidem com as partículas de pó presentes nos gases de combustão eletrizando-as, em sua grande maioria, negativamente. As partículas ionizadas negativamente são atraídas aos E.C. e as carregadas

positivamente são atraídas aos E.E., devido às forças elétricas resultantes do campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada entre os eletrodos (OZAWA, 2003).

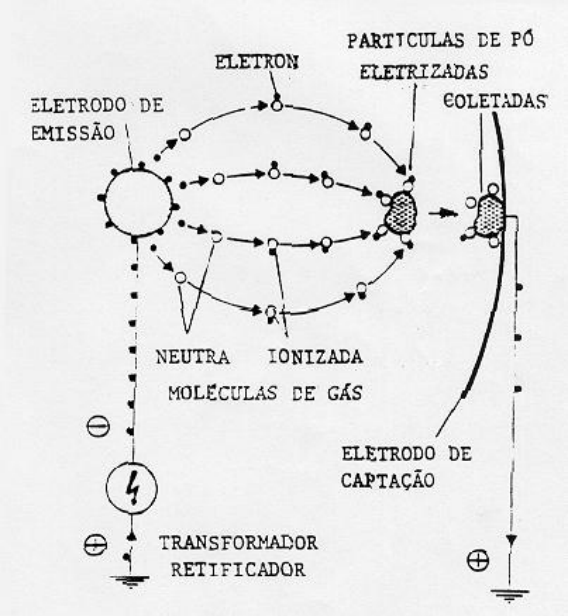


Figura 2-23: Princípio de coleta de um precipitador eletrostático (OZAWA, 2003).

2.4.3.2 Partes Integrantes do Precipitador Eletrostático

A Figura 2-24, a seguir, apresenta as partes estruturais que compõem o precipitador eletrostático.

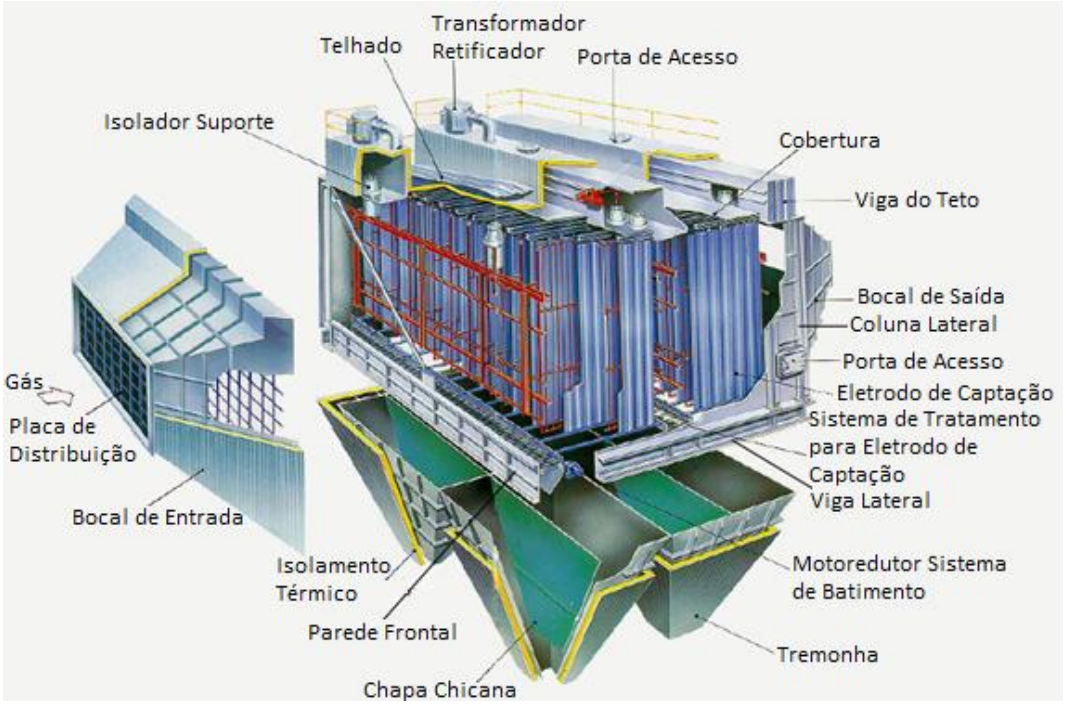


Figura 2-24: Partes integrantes de um precipitador eletrostático (OZAWA, 2003).

a) Estrutura suporte - São os elementos estruturais como as colunas e vigas que suportam o elemento principal, a carcaça.
b) Plataformas/ escadas de acesso - São os elementos externos que permitem o acesso a todos os níveis do equipamento, seja para inspeção ou manutenção, e são utilizados na fase de montagem mecânica.
c) Carcaça - A carcaça do precipitador totalmente estanque é dimensionada em conformidade com as condições de projeto. Seu formato é, em geral, como uma grande caixa, em que as arestas formam elementos estruturais de sustentação e as faces, sem função estrutural, são dimensionadas para suportar a pressão interna dos gases. Nas paredes frontal e traseira da carcaça, estão ainda instalados os bocais de entrada e saída dos gases. Além disso, as vigas do teto e colunas laterais sustentam e transmitem as cargas dos elementos internos às estruturas suportes do precipitador eletrostático. Estão ainda presentes as paredes laterais de fechamento da carcaça, paredes frontal e traseira, vigas laterais, tremonhas e portas de acesso.
d) Partes internas - As partes internas são formadas pelo conjunto dos eletrodos de emissão (E.E.), conjunto de eletrodos de captação (E.C.), passarelas internas e chapas chicanas.
e) Conjunto do transformador retificador - O conjunto do transformador retificador é formado por uma seção de baixa tensão, para conectar e desconectar o equipamento do sistema e para ajustar, controlar, regular, limitar e supervisionar a corrente e tensão; e uma seção de alta tensão, para transformar a tensão e retificar a corrente.
f) Sistema de aquecimento dos isoladores suportes e de batimento - O sistema de aquecimento dos isoladores tem como finalidade evitar a condensação de umidade em suas superfícies, que pode provocar fugas de corrente elétrica promovendo danos ao equipamento.

2.4.3.3 Características do Precipitador Eletrostático

Os precipitadores eletrostáticos podem apresentar várias configurações, entre elas, a configuração de placa e arame, e de placa plana. Quanto à localização dos precipitadores, tem-se basicamente os precipitadores de superfície fria e de superfície quente. Os precipitadores de superfície fria ficam localizados após o pré-aquecedor de ar (temperatura de operação na faixa de 130 a 180°C) e os de superfície quente ficam localizados antes do pré-aquecedor de ar (temperatura de operação na faixa de 300 a 450°) (CORÁ, 2006).

Os precipitadores eletrostáticos podem ser projetados (ou dimensionados) para atender todas as exigências de controle de particulados (CORÁ, 2006). Vários fatores que afetam o dimensionamento de um EPS (Precipitador Eletrostático) incluem:

a) Combustível e característica das cinzas - refere-se ao combustível e os constituintes das cinzas. Constituintes como mistura, enxofre, sódio e potássio favorecem o recolhimento das cinzas e a redução do tamanho do equipamento, ao passo que os constituintes cálcio, silício e magnésio dificultam a captura das cinzas e aumentam o tamanho do equipamento.
b) Condições de operação - a temperatura do gás tem um efeito direto nas partículas dos resíduos das cinzas e no volume de fluxo que passa diretamente ao precipitador. Os EPS possuem duas faixas de temperaturas ótimas (abaixo de 150°C e acima de 315°C). Operações em grandes faixas podem comprometer o desempenho devido a complicações de outros fatores. O fluxo de gás afeta diretamente o dimensionamento. A máxima eficiência do EPS é alcançada quando o fluxo de gás está distribuído uniformemente em relação à seção transversal da unidade.
c) Tamanho da partícula e carregamento - o tamanho da partícula afeta o projeto e desempenho do precipitador eletrostático. Um EPS é menos eficiente para partículas pequenas do que para partículas grandes. A aplicação de um EPS com grande percentagem de partículas pequenas pode necessitar de mais superfície de coleta ou menor velocidade do gás para alcançar baixas emissões na saída.

2.5 TEORIA DOS GRAFOS

Atualmente, a teoria dos grafos é uma das áreas mais importantes da matemática discreta. Criada por Leonhard Euler, durante a resolução do problema das pontes de Konigsberg em 1736, teve seu desenvolvimento na segunda metade do século XIX, quando Arthur Cayley dedicou-se a desenvolver fórmulas estruturais de compostos químicos.

Hoje, a teoria dos grafos tem sido aplicada em diversas áreas como a informática, investigação operacional, economia, sociologia, genética, dentre outras, uma vez que constitui um modelo matemático ideal para o estudo de relações entre objetos discretos.

Um grafo simples G consiste num conjunto finito e não vazio V(G) de elementos chamados vértices e num conjunto finito A(G) de pares não ordenados de elementos distintos V(G), chamados arestas.

Habitualmente, representa-se um grafo simples G = (V(G), A(G)) por um diagrama no qual os vértices são representados por círculos e as arestas por linhas unindo os vértices adjacentes, conforme pode ser observado na Figura 2-25. Nesta, um grafo simples com o conjunto de vértices V={1,2,3,4,5,6} e um conjunto de arestas A={{1,2},{1,5},{2,3},{2,5},{3,4}, {4,5},{4,6}} é exibido.

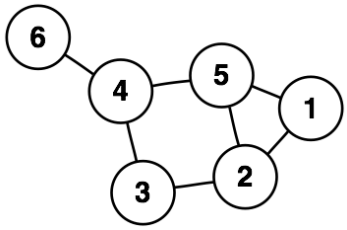


Figura 2-25: Exemplo de um grafo com 6 vértices e 7 arestas.

Um grafo dirigido (ou abreviadamente, digrafo) D consiste num conjunto finito não vazio V(D) de elementos chamados vértices, e num conjunto finito A(D) de arestas orientadas (eventualmente múltiplas), chamadas aros. A Figura 2-26 exemplifica um digrafo com um conjunto de vértices V={1,2,3,4,5,6} e um conjunto de arestas A={{2,1},{5,1},{2,3}, {5,2},{3,4},{4,5},{6,4}}.

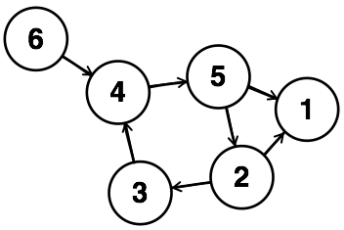


Figura 2-26: Exemplo de um digrafo com 6 vértices e 7 arestas.

3 MODELO DE ESTUDO

O modelo proposto para simulação da unidade de calcinação de alumina baseia-se no conceito de uma Coluna de Estágios de Equilíbrio Reativo de Contato Contra-corrente descrita em termos de diagramas do tipo Grafos Orientados. Esta descrição corresponde a um conjunto de unidades (vértices) acopladas nas quais as correntes que saem de cada unidade estão em Equilíbrio Termodinâmico (Térmico, Mecânico, Químico e de Fases) satisfazendo aos balanços mássicos de componentes, energético e de momento estabelecidos.

Assim como em uma coluna de destilação reativa, o modelo proposto utiliza o Sistema de Equações MESH – Balanço de Massa Reativo de Componentes (M), Equilíbrio de Fases (E), Somatório das Frações Molares igual a 1 (S) e Balanço de Entalpia (H) – para descrever o processo estacionário contínuo da desidratação do hidróxido de alumínio a alumina.

O problema consiste na construção de uma unidade de cálculo que, por meio dos balanços de massa e energia, busca o Equilíbrio Termodinâmico dos vértices para o sistema em Regime Estacionário. Este Equilíbrio Termodinâmico em Regime Estacionário é um estado em que os processos de transferência de massa e reações químicas existem em cada vértice, cumprindo o alcance do Equilíbrio Químico (i.e. reações a altas velocidades). A existência de Equilíbrio Químico significa que as reações químicas nem sempre completam-se totalmente, ao invés disto, conversões podem ser parciais e alguns reagentes e produtos coexistem nas correntes efluentes de vértices.

Simplificadamente, cada uma destes vértices é um Estágio ou Andar de Equilíbrio, no qual o contato gás-sólido ocorre em contra-corrente. Correntes de sólido fluidizado movimentam-se para baixo e correntes de gás (com sólido de arraste) movimentam-se para cima. O calcinador de fluidização circulante (FBC) é constituído por uma cascata de estágios ou andares em equilíbrio interno que vão promovendo, sucessivamente, a desidratação do hidróxido de alumínio. Para cada andar é necessário calcular a temperatura de equilíbrio, a entalpia total, a composição e vazão das correntes de saída e a pressão.

A estrutura para representação deste modelo, com sucessivas camadas de equilíbrio, utiliza a metodologia de grafos direcionados, o qual já foi aplicado anteriormente com sucesso por Passos (2002) na modelagem de processos de separação por adsorção gás-sólido e por Barbosa (2004) na modelagem da absorção de CO_2 e H_2S com misturas aquosas de etanolaminas.

A Figura 3-1 representa um andar de equilíbrio genérico recebendo diferentes correntes com suas respectivas propriedades (temperatura, pressão e composição molar). Para esse andar se constrói um descritivo de cálculo dos balanços de massa, energia e momento, obedecendo-se também às equações que regem as condições mínimas de fluidização.

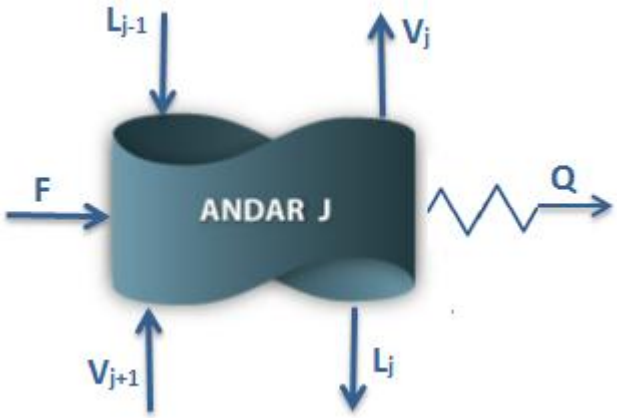


Figura 3-1: Ilustração de um andar de equilíbrio genérico

3.1 ESTRUTURAÇÃO DO PROBLEMA EM FORMATO DE DIGRAFO

O modelo em estudo estrutura-se em um dígrafo ou grafo orientado. A unidade básica de equilíbrio termodinâmico (vértice) corresponde a porções de discretização espacial do calcinador de leito fluidizado, bem como também a equipamentos auxiliares (ciclones, Venturis e precipitadores eletroestáticos) e pontos de divisão (divisores) e de união (mistura) de correntes do fluxograma.

A abordagem em digrafos é uma forma eficiente e poderosa de descrição de fluxogramas e equipamentos complexos de processo. Nos dígrafos os vértices são interconectados por correntes de entrada e saída denominadas de arestas. Dessa forma, as "correntes de massa e energia" são substituídas pelas arestas correspondentes, com origens e destinos definidos pela conectividade do processo. Cada aresta está conectada com seus vértices de origem e/ou destino, sendo responsável por carregar o efeito de uma perturbação (quantidade de material ou energia) ao vértice a que está conectada.

As correntes são definidas como pertencentes a seis classes de arestas: V (corrente de gás+sólido ascendente), L (corrente de sólidos descendente), F (carga de sólidos), G (carga de gás), Q (carga térmica pura) e W (carga de combustível). Por outro lado, temos para as classes de vértices: R (Reativo), C (Ciclone), V (Venturi), P (Precipitador Eletrostático), MS (Misturador de Sólido), MG (Misturador de Gás), DS (Divisor de Sólidos) e DG (Divisor de

Gás). Na lógica do digrafo, todas as arestas que deixam um vértice (R, C, V, P, MS, MG, DS, ou DG) trazem as composições de equilíbrio predominantes nas condições do vértice respectivo.

Os vértices sofrem e exercem perturbações sobre outros vértices por meio das arestas L e V, enquanto as arestas F, G, Q e W são responsáveis pelas perturbações entre o meio externo e os vértices.

A Figura 3-2 representa um trecho do reator FBC colocado sob a forma de digrafo, apresentando três vértices de equilíbrio j-1, j e j+1. Vértices não necessitam seguir nenhum padrão de numeração podendo essa ser totalmente arbitrária, porém unívoca. Na maioria dos exemplos nessa Dissertação eles foram numerados em ordem crescente, de cima para baixo ou de baixo para cima, apenas para efeito ilustrativo. Propriedades como pressão, temperatura, entalpia e composição pertencem aos vértices e são transmitidas às suas arestas de saída. Além disso, cada vértice pode receber perturbações de sólidos e/ou gás do ambiente ou de outros vértices.

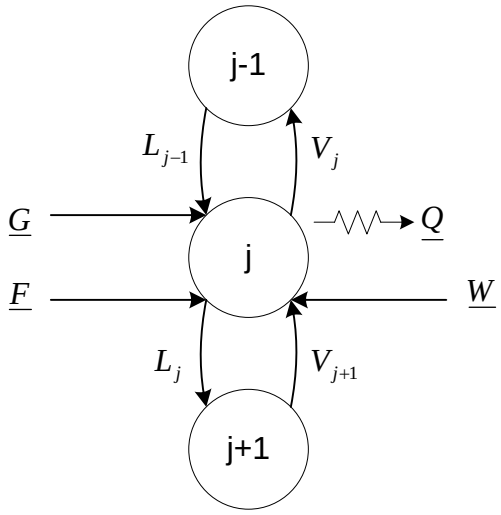


Figura 3-2: Ilustração de um diagrama orientado – Digrafo.

As equações que descrevem o processo de calcinação devem ser escritas somente para os vértices, ou seja, não existem equações de arestas. As relações existentes nos vértices são: Balanços Materiais (BM), Balanços de Energia (BE), Balanços de Momento, Equações de Equilíbrio Líquido-Vapor para a água (ELV) e equações representativas do sistema de fluidização. O Equilíbrio Químico associado às reações químicas do calcinador será aplicado de forma simplificada conforme o seguinte:

- Reação de Combustão é totalmente espontânea em qualquer temperatura sendo completada até eliminar um ou mais reagentes (óleo combustível e oxigênio);
- Reação de Calcinação é acionada paulatinamente em função da temperatura e da disponibilidade de reagentes (hidróxido de alumínio);
- A vaporização de água será tratada como uma reação química similar à de calcinação com grau de avanço definido pela temperatura e pela disponibilidade de reagente (água líquida).

3.2 DEFINIÇÕES PARA REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO EM DIGRAFOS

A seguir são definidos parâmetros necessários para a modelagem da unidade de calcinação utilizando digrafos.

3.2.1 Tamanho das Variáveis

Representam o número de vértices ou arestas necessários para modelagem da unidade de calcinação. São eles:

N_R: número de vértices R do FBC.

N_C: número de vértices C de ciclones.

N_V: número de vértices V de misturadores tipo Venturi.

N_P: número de vértices P de precipitadores eletroestáticos.

N_{MS}: número de vértices MS de pontos de mistura de sólidos.

N_{MG}: número de vértices MG de pontos de mistura de gases.

N_{DS}: número de vértices DS de pontos de divisão de sólidos.

N_{DG}: número de vértices DS de pontos de divisão de gases.

N: número total de vértices ($N = N_R + N_C + N_V + N_P + N_{MS} + N_{MG} + N_{DS} + N_{DG}$).

n_C: número de componentes.

n_V: número de arestas V de correntes ascendentes.

n_L: número de arestas L de correntes descendentes.

n_F: número de arestas F de carga de sólidos.

n_G: número de arestas G de carga de gás.

n_W: número de arestas W de carga de óleo combustível (com vapor de água).

n_Q: número de arestas Q de carga térmica.

3.2.2 Vetores de Vértices e Arestas

Definem-se os conjuntos de vértices e arestas do digrafo com os seguintes elementos:

• Elemento de Reação do FBC:	Vértices	$\underline{R}$	(N_R x 1)
• Ciclone:	Vértices	$\underline{C}$	(N_C x 1)
• Venturi:	Vértices	$\underline{V}$	(N_V x 1)
• Precipitador Eletroestático:	Vértices	$\underline{P}$	(N_P x 1)
• Misturador de Sólidos:	Vértices	$\underline{MS}$	(N_{MS} x 1)
• Misturador de Gás:	Vértices	$\underline{MG}$	(N_{MG} x 1)
• Divisor de Sólidos:	Vértices	$\underline{DS}$	(N_{DS} x 1)
• Divisor de Gás:	Vértices	$\underline{DG}$	(N_{DG} x 1)
• Correntes V (correntes ascendentes):	Arestas	$\underline{V}$	(n_V x 1)
• Correntes L (correntes descendentes):	Arestas	$\underline{L}$	(n_L x 1)
• Correntes F (carga de sólido):	Arestas	$\underline{F}$	(n_F x 1)
• Correntes G (carga de gás):	Arestas	$\underline{G}$	(n_G x 1)
• Corrente W (carga de óleo):	Arestas	$\underline{W}$	(n_W x 1)
• Corrente Q (carga térmica):	Arestas	$\underline{Q}$	(n_Q x 1)

3.2.3 Variáveis de Vértice (T, P, $\underline{X}$, $\underline{Y}$)

Representam as variáveis utilizadas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico nos vértices do digrafo. As unidades de propriedades e coordenadas de estado estão basicamente expressas no Sistema SI (K, mol/s, kJ/mol, kW, m, m^2, m^3, etc), com excessão da pressão que é utilizada em bar.

$\underline{X}$: vetor (n_C x 1) das frações molares de uma corrente do tipo L.

$\underline{Y}$: vetor (n_C x 1) das frações molares de uma corrente do tipo V.

$\underline{T}^t$: vetor (N x 1) de temperaturas nos vértices.

$\underline{P}^t$: vetor (N x 1) de pressão nos vértices.

$\underline{\underline{X}}$: matriz (n_C x N) das frações molares de todas as correntes do tipo L.

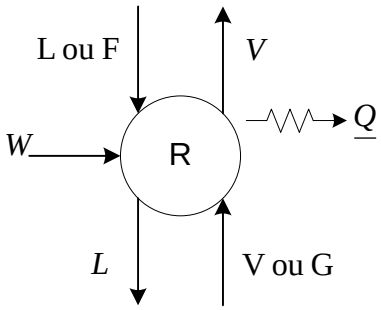
$\underline{\underline{Y}}$: matriz (n_C x N) das frações molares de todas as correntes do tipo V.

$$\underline{\underline{X}} = [\underline{X_1}, \underline{X_2}, \dots, \underline{X_N}] \qquad \underline{\underline{Y}} = [\underline{Y_1}, \underline{Y_2}, \dots, \underline{Y_N}]$$

3.2.4 Tipos de Vértices

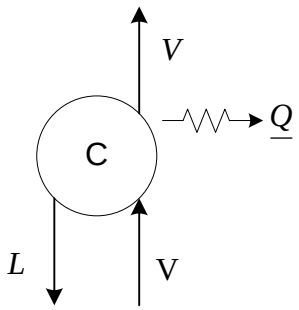
Uma grande variedade de vértices foi concebida para a descrição do calcinador, embora nem todos eles estejam presentes em uma dada configuração de processo. A seguir serão apresentadas as características inerentes a cada um dos tipos de vértices em análise.

Reator (R)



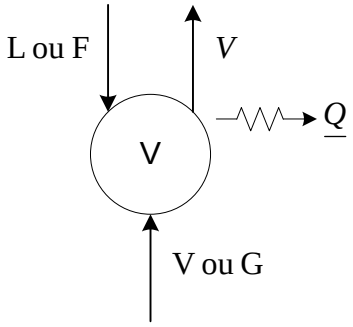
Aplica contato + separação contra corrente

Ciclone (C)



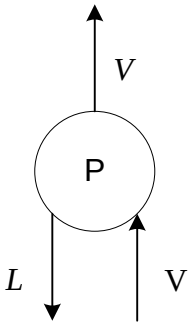
Aplica contato + separação típica do ciclone

Venturi (V)



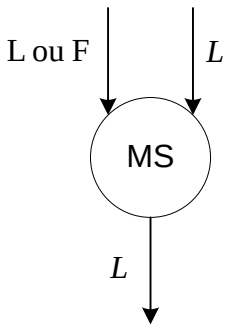
Aplica contato + mistura típica do Venturi

Precipitador eletroestático



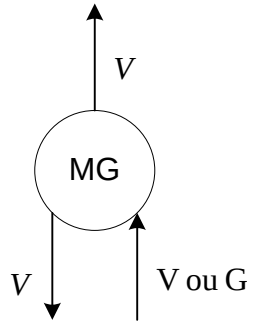
Aplica separação típica do precipitador

Misturador de Sólidos (MS)



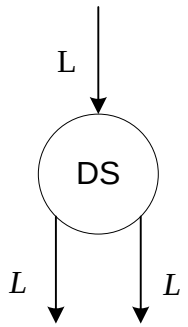
Aplica balanço de massa e entalpia da mistura sólida

Misturador de Gases (MG)



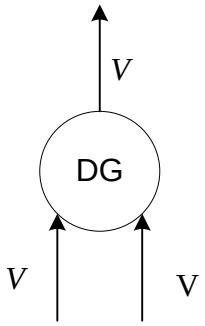
Aplica balanço de massa e entalpia da mistura gasosa

Divisor de Sólidos (DS)



Aplica balanço de massa e entalpia da separação de sólidos

Divisor de Gases (DG)



Aplica balanço de massa e entalpia da separação de gases

3.2.5 Variáveis de Aresta

As variáveis de aresta não participam do cálculo do equilíbrio termodinâmico. Conforme representado abaixo, são vetores responsáveis por quantificar os fluxos molares entre vértices adjacentes e taxas de energia desprendida em cada vértice.

$$\underline{L} = \begin{bmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_{n_L} \end{bmatrix}, \quad (\mathrm{n_L} \text{ x } 1) \text{ mol/s} \qquad \underline{V} = \begin{bmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_{n_V} \end{bmatrix}, \quad (\mathrm{n_V} \text{ x } 1) \text{ mol/s} \qquad \underline{Q} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_{n_Q} \end{bmatrix}, \quad (\mathrm{n_Q} \text{ x } 1) \text{ kW}$$

3.2.6 Parâmetros de Carga

Representam as quantidades molares de sólidos, gás e óleo nas entradas do digrafo, assim como suas propriedades de temperatura (T), pressão (P), entalpia (H) e composição (X).

$$\underline{F} = \begin{bmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_{n_F} \end{bmatrix}$$

(carga de sólidos) mol/s

$$\underline{\underline{X_F}} = \left[\underline{X}_{F1}, \underline{X}_{F2}, \dots, \underline{X}_{Fn_F}\right], \quad (n_C \text{ x } n_F)$$

$$\underline{P_F^t} = \left[P_{F1}, P_{F2}, \dots, P_{Fn_F}\right], \quad (1 \text{ x } n_F) \text{ bar}$$

$$\underline{T_F^t} = \left[T_{F1}, T_{F2}, \dots, T_{Fn_F}\right], \quad (1 \text{ x } n_F) \text{ K}$$

$$\underline{H_F^t} = \left[H_{F1}, H_{F2}, \dots, H_{Fn_F}\right], \quad (1 \text{ x } n_F) \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} G_1 \\ \vdots \\ G_{n_G} \end{bmatrix}$$

(carga de gás)
mol/s

$\underline{\underline{X_G}} = [\underline{X}_{G1}, \underline{X}_{G2}, \dots, \underline{X}_{Gn_G}]$,	$(n_C \text{ x } n_G)$
$\underline{P_G^t} = [P_{G1}, P_{G2}, \dots, P_{Gn_G}]$,	$(1 \text{ x } n_G)$ bar
$\underline{T_G^t} = [T_{G1}, T_{G2}, \dots, T_{Gn_G}]$,	$(1 \text{ x } n_G)$ K
$\underline{H_G^t} = [H_{G1}, H_{G2}, \dots, H_{Gn_G}]$,	$(1 \text{ x } n_G)$ kJ/mol

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} W_1 \\ \vdots \\ W_{n_W} \end{bmatrix}$$

(carga de óleo)
mol/s

$\underline{\underline{X_W}} = [\underline{X}_{W1}, \underline{X}_{W2}, \dots, \underline{X}_{Wn_W}]$,	$(n_C \text{ x } n_W)$
$\underline{P_W^t} = [P_{W1}, P_{W2}, \dots, P_{Wn_W}]$,	$(1 \text{ x } n_W)$ bar
$\underline{T_W^t} = [T_{W1}, T_{W2}, \dots, T_{Wn_W}]$,	$(1 \text{ x } n_W)$ K
$\underline{H_W^t} = [H_{W1}, H_{W2}, \dots, H_{Wn_W}]$,	$(1 \text{ x } n_W)$ kJ/mol

3.2.7 Matrizes de Incidência

São responsáveis pelo mapeamento de conectividade entre vértices e arestas, indicando quais arestas estão relacionadas com cada vértice, incidindo sobre ele ou deixando-o. Atuam nas equações de balanço material e de balanço de energia de vértices, selecionando nos vetores das arestas e nas matrizes de frações molares os efeitos relevantes de cada vértice. São definidos 3 tipos de matrizes de incidência para todas as classes de arestas: a matriz de incidência comum $\left(\underline{\underline{M}}\right)$, a matriz de incidência em entrada $\left(\underline{\underline{M^E}}\right)$ e a matriz de incidência em saída $\left(\underline{\underline{M^S}}\right)$. O conceito de formação destas matrizes é apresentado a seguir.

$M(i, j) = +1$: Aresta ***j*** chega ao vértice ***i***.

$M(i, j) = -1$: Aresta ***j*** deixa o vértice ***i***.

$M(i, j) = 0$: Aresta ***j*** não incide no vértice ***i***.

$M^S(i, j) = +1$: Aresta ***j*** deixa o vértice ***i***. Caso contrário, $M^S(i, j) = 0$.

$M^E(i, j) = +1$: Aresta ***j*** chega ao vértice ***i***. Caso contrário, $M^E(i, j) = 0$.

As matrizes de incidência utilizadas no modelo proposto são as seguintes:

$$\underline{\underline{M_V}}: (N\ x\ n_v); \quad \underline{\underline{M_V^E}}: (N\ x\ n_v); \quad \underline{\underline{M_V^S}}: (N\ x\ n_v);$$

$$\underline{\underline{M_L}}: (N\ x\ n_L); \quad \underline{\underline{M_L^E}}: (N\ x\ n_L); \quad \underline{\underline{M_L^S}}: (N\ x\ n_L);$$

$$\underline{\underline{M_F}}: (N\ x\ n_F); \quad \underline{\underline{M_G}}: (N\ x\ n_G); \quad \underline{\underline{M_W}}: (N\ x\ n_W);$$

$$\underline{\underline{M_V}} = \underline{\underline{M_V^E}} - \underline{\underline{M_V^S}}: \qquad \underline{\underline{M_L}} = \underline{\underline{M_L^E}} - \underline{\underline{M_L^S}}$$

3.2.8 Função Diagonalizadora

Define-se o operador $\underline{\underline{D}}$ como um "diagonalizador" de vetores, ou seja, transforma um vetor $\underline{v}$ (n_{vet} x 1) em uma matriz do tipo diagonal principal de tamanho (n_{vet} x n_{vet}) com os elementos do vetor na diagonal.

$$\underline{\underline{D}}(\underline{v}) \equiv \underline{\underline{DIAG}}(\underline{v})$$

3.3 MODELO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O modelo de regime estacionário do calcinador é resolvido com iterações em substituições sucessivas em duas camadas de cálculo conforme pode ser observado na Figura 3-3. Em cada iteração inicialmente resolve-se o estado de equilíbrio termodinâmico dos vértices (via definição de graus de avanço de reações químicas acopladas a seus efeitos térmicos, efeitos de secagem, além de balanços de massa de componentes e de energia). Em seguida resolvem-se os balanços de momento dos vértices de modo a obter o transporte de sólido nas arestas V (e por diferença determinar arestas L) e verificar condições de fluidização, hidrodinâmica e quedas de pressão nos vértices.

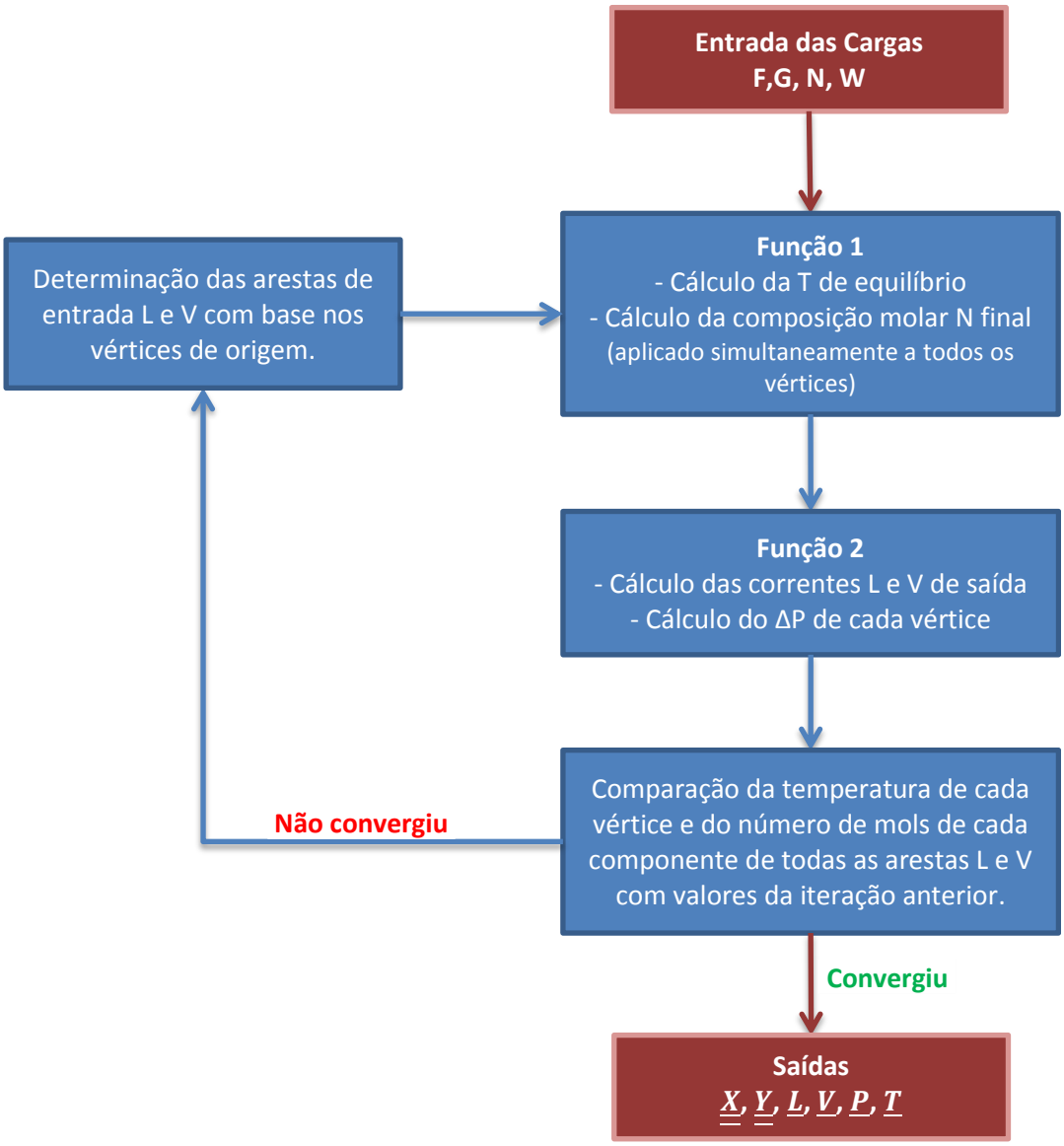


Figura 3-3: Algoritmo de resolução do modelo de equilíbrio termodinâmico.

A Função 1 possui como parâmetros de entrada os valores da vazão molar e as temperaturas em cada aresta, e executa como primeiro cálculo a determinação das taxas entálpicas das correntes que entram nos vértices. Uma vez estabelecido o valor das taxas entálpicas totais dos vértices, dados pela soma das taxas de entalpias das respectivas correntes de entrada, são realizados, pelo método numérico das secantes e das equações de balanço de massa (BM) e balanço de energia (BE), os cálculos que definem a temperatura de equilíbrio e a composição molar final dos componentes em cada vértice. As equações de vértices são apresentadas a seguir em modo matricial/vetorial:

- Balanço de massa de componentes (BMC)

$$\underline{\underline{X}}.\underline{\underline{M_L^S}}.\underline{\underline{D}}(\underline{L}).\underline{\underline{M_L^t}} + \underline{\underline{Y}}.\underline{\underline{M_V^S}}.\underline{\underline{D}}(\underline{V}).\underline{\underline{M_V^t}} + \underline{\underline{X_G}}.\underline{\underline{D}}(\underline{G}).\underline{\underline{M_G^t}} + \underline{\underline{X_F}}.\underline{\underline{D}}(\underline{F}).\underline{\underline{M_F^t}} + \underline{\underline{X_W}}.\underline{\underline{D}}(\underline{W}).\underline{\underline{M_W^t}} + \underline{\underline{H}}.\underline{\underline{GAV}} = \underline{0}$$

- Balanço de Energia (BE):

$$\underline{H_L^t}.\underline{\underline{M_L^S}}.\underline{\underline{D}}(\underline{L}).\underline{\underline{M_L^t}} + \underline{H_V^t}.\underline{\underline{M_V^S}}.\underline{\underline{D}}(\underline{V}).\underline{\underline{M_V^t}} + \underline{H_F^t}.\underline{\underline{D}}(\underline{F}).\underline{\underline{M_F^t}} + \underline{H_G^t}.\underline{\underline{D}}(G).\underline{\underline{M_G^t}} + \underline{H_W^t}.\underline{\underline{D}}(W).\underline{\underline{M_W^t}} = \underline{0}^t$$

Estabelecido o equilíbrio termodinâmico de vértices, a Função 2 executa um simples papel de separador de sólidos baseado nos conceitos e equações de fluidização apresentados anteriormente (Capítulo 2) visando a determinar o transporte pneumático de sólido nos efluentes V dos vértices, as quedas de pressão de vértices, os *hold-up's* de equilíbrio de sólidos em cada vértice e as remanescentes taxas de saída de sólido pelos efluentes L dos vértices. Esta rotina determina as taxas de sólidos que devem deixar o vértice pelas correntes ascendentes e descendentes. Para isto é implementado Balanço de Momento (QM) de vértices caracterizado, em cada vértice, por:

- Direção de QM positiva orientada para cima;
- Taxa de Entrada de QM contabilizado a partir das entradas nos vértices;
- Porosidade (VOID) e *hold-up* de sólido do leito do vértice admitindo-se velocidade superficial mínima de fluidização com Fator de Atrito via Equação de Ergun;
- Contabilização da Taxa de Destruição de QM pela ação gravitacional no *hold-up* de sólido do vértice;
- Contabilização da Taxa de Saída de QM através das correntes de saída do vértice;
- Determinação da Queda de Pressão do vértice via modelo de transporte pneumático vertical pelas equações de Vogt-White (1948).

Desta forma, o algoritmo utilizado para simulação do calcinador de alumina recebe como entrada a descrição do dimensionamento do processo e as cargas materiais de sólido, ar e combustível pelas arestas $\underline{F}$, $\underline{G}$ e $\underline{W}$, calculando, por meio de um processo iterativo, os valores de estado estacionário das correntes $\underline{L}$ e $\underline{V}$, assim como, os valores de estado estacionário das variáveis de vértices (temperatura, pressão, composição e taxas de graus de avanço de reações químicas).

A cada iteração, os valores de taxas molares de todos os componentes de cada aresta, adicionados das temperaturas de vértices, são comparados com os resultados da iteração

anterior, sendo o modelo dito como “convergido” somente quando as diferenças de todas estas variáveis atingem uma tolerância máxima aceitável.

3.4 MODELAGEM PARA PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A seguir serão apresentados os parâmetros e características necessárias ao desenvolvimento da modelagem para cálculo de propriedades termodinâmicas da unidade de calcinação em estudo.

3.4.1 Óleo Combustível BPF

Trata-se de um óleo combustível pesado derivado do petróleo, onde BPF significa baixo ponto de fluidez. Normalmente, é utilizado em queima para produzir calor em equipamentos destinados à geração de energia térmica.

Óleos deste tipo possuem, predominantemente, cadeias longas e complexas de hidrocarbonetos, particularmente alcanos (parafinas), cicloalcanos (naftênicos) e poliaromáticos. Possuem ainda altos teores de espécies orgânicas com heteroátomos como enxofre, nitrogênio, vanádio, entre outros elementos, que conferem propriedades indesejáveis ao óleo e a seus produtos de queima.

Por efeito de simplificação, será considerado que, nas etapas de tratamento posteriores à destilação do óleo, todo contaminante heteroatômico tenha sido retirado, fazendo com que o óleo assuma uma fórmula molecular do tipo C_yH_{2x}.

3.4.1.1 Caracterização Molecular do Óleo BPF

Durante a etapa de pesquisa bibliográfica, foi obtido acesso à imagem de algumas telas supervisórias dos calcinadores instalados na Hydro-Alunorte, as quais informavam que, durante uma etapa normal de operação, eram consumidos 5,1 t/h de óleo para um consumo estequiométrico de ar de 52438 Nm^3/h, ou seja, uma razão estequiométrica de 10,3 Nm^3 de ar/kg de óleo.

Considerando o ar como um gás ideal, tem-se a seguinte relação: 1mol de ar **:** 22,4 NL de ar.

Sabendo que o ar é composto basicamente por 21% de O_2 e 79% de N_2, tem-se que o consumo volumétrico de oxigênio na queima do óleo é de (0,21)*(10300)L/h, enquanto o consumo molar pode ser dado por: $n_{O_2} = \frac{10300*0,21}{22,4} = 96,5$/kg de óleo.

Uma vez que a reação de queima do óleo é dada por

$$C_yH_{2x} + \left(y + \frac{x}{2}\right) O_2 \longrightarrow yCO_2 + xH_2O,$$

tem-se a seguinte relação estequiométrica: 1 mol de óleo BPF **:** $\left(y + \frac{x}{2}\right)$ de O_2, ou seja:

$$\left(y + \frac{x}{2}\right) = \left(\frac{96,5}{1000}\right)(12y + 2x) \qquad \text{(equação 3.1)}$$

Simplificando a equação acima, chega-se a seguinte relação:

$$\frac{2y + x}{6y + x} = 0,386 \ \therefore x = 0,515y$$

A fórmula química mínima do óleo BPF deve ser, então, do tipo C_nH_n, onde y = n e x = n/2.

Substituindo-se diferentes valores para n, chega-se a conclusão de que, para n = 40; y = 40 e x = 20, satisfazendo a (equação 3.1): $\left(40 + \frac{20}{2}\right) = \left(\frac{96,5}{1000}\right)(12(40) + 2(20))$.

Desta forma, a fórmula molecular do óleo BPF utilizada no trabalho foi definida como do tipo $C_{40}H_{40}$.

3.4.1.2 Caracterização Química do Óleo BPF

A composição do óleo BPF foi estimada pelos dados de processo e consequentemente não serão encontrados na literatura dados termodinâmicos para esta molécula. Assim, será utilizado o método de Joback e Reid para prever as propriedades termodinâmicas do óleo.

O método de Joback e Reid é um método de contribuição de grupos, e consiste em relacionar os grupos funcionais de uma molécula com seus respectivos valores de frequência para o cálculo da propriedade desejada. Com este método, é possível calcular, com certa precisão, constantes físicas específicas da molécula em estudo.

Para estimar as propriedades termodinâmicas por um método de contribuição de grupos, é preciso conhecer os grupos formadores da substância. Como a fórmula molecular encontrada ($C_{40}H_{40}$) apresenta uma grande variedade de isômeros e, sabendo que o óleo é

constituído basicamente por alcanos, cicloalcanos e poliaromáticos, são considerados neste trabalho, conforme a Tabela 3-1, os seguintes grupos funcionais com suas respectivas contribuições.

Tabela 3-1: Grupos funcionais e respectivas contribuições para o óleo BPF.

Grupo Funcional	**Quantidade**	**Pertence a anel benzênico?**
$-CH_3$	1	Não
$-CH_2-$	10	Não
$=CH-$	17	Sim
$=C<$	12	Sim

As propriedades termodinâmicas do óleo BPF foram calculadas utilizando-se as equações apresentadas a seguir, onde o índice i representa os grupos funcionais presentes na molécula. Cabe ressaltar que, se o grupo estiver presente mais de uma vez, ele deverá ser contabilizado com fator de freqüência correspondente à sua ocorrência.

- **Temperatura de Ebulição:**

$$T_{eb} = 198 + \sum T_{ebi}$$

- **Temperatura Crítica (T_C)**

$$T_C = T_{eb}\left[0{,}584 + 0{,}965\sum T_{Ci} + \left(\sum T_{Ci}\right)^2\right]^{-1}$$

- **Pressão Crítica (P_C)**

$$P_C = \left[0{,}113 + 0{,}0032N_A - \sum P_{Ci}\right]^{-2}$$

N_A = número de átomos presente na estrutura molecular.

- **Entalpia de Formação (H_f^0)**

$$H_f^0 = 68{,}29 + \sum H_i$$

- **Capacidade Calorífica à pressão constante (C_P)**

$$C_P = \sum a_i - 37{,}93 + \left[\sum b_i + 0{,}210\right]T + \left[\sum c_i + 3{,}91.10^{-4}\right]T^2 + \left[\sum d_i + 2{,}06.10^{-7}\right]T^3$$

Com o auxílio de uma tabela com valores das contribuições de grupos, foi possível construir uma função em MATLAB para calcular as propriedades termodinâmicas do óleo BPF. Assim, os valores encontrados e adotados ao longo do trabalho, estão representados na Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Propriedades Termodinâmicas calculadas para o Óleo BPF.

	T_C (K)	P_C (bar)	T_{eb} (K)	$\overline{C}_P$ (kJ/mol.K)	H_F^0 (kJ/mol)
Óleo BPF	1112,9	10,727	907,88	0,77719 + 0,00065821T	281,43

3.4.2 Caracterização Termodinâmica das Moléculas "Verdadeiras"

Denominam-se moléculas "verdadeiras" aquelas cuja estrutura molecular já se encontra definida e não há a necessidade de estimativas. Para essas moléculas, as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas na literatura.

Para o trabalho em questão, são consideradas como moléculas verdadeiras todas as demais moléculas envolvidas no processo, exceto o óleo BPF, ou seja: $H_2O_{(l)}$, $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$, $Al_2O_{3(s)}$, $Al(OH)_{3(s)}$ e $H_2O_{(g)}$.

Note-se que a espécie *H_2O* foi contada em duplicidade para dar representação às duas formas de água no calcinador, a saber: água líquida e água vapor.

As propriedades termodinâmicas das espécies verdadeiras foram obtidas através da ferramenta *ThermoBuild*, desenvolvida por Patrick Chan e disponível no site da NASA. A ferramenta consiste em um banco de dados iterativo, que utiliza os dados termodinâmicos do acervo de dados NASA Glenn para selecionar espécies e obter tabelas de propriedades termodinâmicas dentro de uma faixa de temperaturas. Os dados obtidos e utilizados ao longo do presente trabalho encontram-se resumidos na Tabela 3-3 e na Tabela 3-4.

Tabela 3-3: Propriedades Termodinâmicas das moléculas "verdadeiras".

	T_C (K)	P_C (bar)	T_{eb} (K)	G_F^0 (kJ/mol)	H_F^0 (kJ/mol)
$H_2O_{(l)}$:	647,3	221,2	373,2	-237,39	-286,05
$N_{2(g)}$:	126,2	33,9	77,4	0	0
$O_{2(g)}$:	154,6	50,4	90,2	0	0

	T_C (K)	P_C (bar)	T_{eb} (K)	G_F^0 (kJ/mol)	H_F^0 (kJ/mol)
$CO_{2(g)}$:	304,1	73,8	216,6	-394,6	-393,8
$Al_2O_{3(s)}$:	-	-	3250,2	-641,3	-546,9
$Al(OH)_{3(s)}$:	-	-	-	-1102,6	-1012,7
$H_2O_{(g)}$:	647,3	221,2	907,88	-228,8	-242,0

Tabela 3-4: Calor Específico das moléculas "verdadeiras".

	$\overline{C}_P$ (kJ/mol.K)
$H_2O_{(l)}$:	$0{,}11944 - 0{,}00014412.10^{-6}T$
$N_{2(g)}$:	$0{,}03115 - 1{,}357.10^{-5}T + 2{,}68.10^{-8}T^2 - 1{,}168.10^{-11}T^3$
$O_{2(g)}$:	$0{,}02811 - 3{,}68.10^{-9}T + 1{,}746.10^{-8}T^2 - 1{,}065.10^{-11}T^3$
$CO_{2(g)}$:	$0{,}0198 + 7{,}344.10^{-5}T - 5{,}602.10^{-8}T^2 + 1{,}715.10^{-11}T^3$
$Al_2O_{3(s)}$:	$0{,}0781 + 3.10^{-5}T$
$Al(OH)_{3(s)}$:	$0{,}069562 + 5{,}984.10^{-5}T$
$H_2O_{(g)}$:	$0{,}03224 + 1{,}924.10^{-6}T + 1{,}055.10^{-8}T^2 - 3{,}596.10^{-12}T^3$

3.4.3 Caracterização das Reações Químicas de Calcinação

O modelo em estudo trata de um sistema com três reações ocorrendo em paralelo, onde a quantidade molar de um determinado componente, a temperatura e a pressão do sistema influenciam diretamente no grau de avanço das reações.

Visando a buscar o equilíbrio em cada vértice do digrafo, a modelagem desenvolvida respeita não somente os balanços mássico e energético, mas também a taxa de grau de avanço de cada reação, assim como a simultaneidade com que elas ocorrem. Todavia o Equilíbrio Químico das reações químicas é modelado de forma simplificada de acordo como mostrado na Sec. 3.1:

- Reação de Calcinação é acionada paulatinamente em função da temperatura e da disponibilidade de reagentes (hidróxido de alumínio);
- Reação de Combustão é totalmente espontânea em qualquer temperatura sendo completada até eliminar um ou mais reagentes (óleo combustível e oxigênio);
- A vaporização de água será tratada como uma reação química similar à de calcinação com grau de avanço definido pela temperatura e pela disponibilidade de reagente (água líquida).

3.4.3.1 Reações do Processo de Calcinação da Alumina

As reações consideradas durante o processo de calcinação são: a transformação do hidróxido de alumínio em alumina (reação 1), a queima do óleo BPF para geração de calor no reator (reação 2) e a secagem da água existente na lama branca (hidróxido de alumínio + água) que entra na unidade (reação 3).

Reação 1: $2Al(OH)_{3(s)} \rightleftharpoons Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)}$

Reação 2: $C_{40}H_{40} + 50O_2 \longrightarrow 40CO_2 + 20H_2O$

Reação 3: $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

Desta forma, o modelo desenvolvido prevê a contribuição das seguintes moléculas no sistema, as quais, por efeito de simplificação, são representadas pelos índices referidos na Tabela 3-5:

Tabela 3-5: Moléculas e índices referenciados no modelo.

Moléculas:	**$H_2O_{(g)}$**	**$N_{2(g)}$**	**$O_{2(g)}$**	**$CO_{2(g)}$**	**$Al_2O_{3(s)}$**	**$Al(OH)_{3(s)}$**	**$H_2O_{(l)}$**	**Óleo BPF$_{(l)}$**
Índice:	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)

3.4.3.2 Termodinâmica das Reações

As três reações que compõem o processo de calcinação possuem características termodinâmicas bastante distintas. Enquanto a reação de transformação do hidróxido de alumínio em alumina consiste de uma reação endotérmica de equilíbrio, a reação de combustão é extremamente exotérmica e espontânea. Por fim a reação de secagem é endotérmica e representa o equilíbrio líquido-vapor da água.

Uma vez que cada uma destas reações apresenta contribuições distintas ao meio reacional em função da temperatura, o conhecimento do comportamento termodinâmico de

cada uma delas é de fundamental importância para resolver-se o equilíbrio termodinâmico de vértices do calcinador.

Conhecido o valor da entalpia de reação padrão ΔH^o a uma dada temperatura, 25 ^{o}C, e a capacidade calorífica de todas as substâncias envolvidas na reação, pode-se calcular o calor de reação em qualquer outra temperatura através da seguinte equação:

$$\Delta H^o = H^o(produtos) - H^o(reagentes) \qquad \text{(equação 3.2)}$$

Para encontrar a dependência desta quantidade com a temperatura, deriva-se a (equação 3.2) obtendo-se:

$$\frac{d\Delta H^o}{dT} = \frac{dH^o}{dT}(produtos) - \frac{dH^o}{dT}(reagentes) \qquad \text{(equação 3.3)}$$

Por definição $\frac{d\Delta H^o}{dT} = C_P^o$, portanto:

$$\frac{d\Delta H^o}{dT} = \Delta C_P^o \qquad \text{(equação 3.4)}$$

$$\int_{T_0}^{T} d\Delta H^o = \int_{T_0}^{T} \Delta C_P^o dT \qquad \text{(equação 3.5)}$$

$$\Delta H_T^O = \Delta H_{T_0}^O + \int_{T_0}^{T} \Delta C_P^o dT \qquad \text{(equação 3.6)}$$

Considerando $C_P(T) = C_{PA} + C_{PB}T + C_{PC}T^2 + C_{PD}T^3 + C_{PE}T^{-2}$, utiliza-se a seguinte relação para determinação da entalpia das reações:

$$\begin{aligned}\Delta H_T^O = \Delta H_{T_0}^O &+ \Delta C_{PA}(T - T_0) + \Delta C_{PB}(T^2 - T_0^2) + \Delta C_{PC}(T^3 - T_0^3) \\ &+ \Delta C_{PD}(T^4 - T_0^4) - \Delta C_{PE}(T^1 - T_0^1)\end{aligned} \qquad \text{(equação 3.7)}$$

Assim, o comportamento da entalpia padrão de cada reação pode ser observado na Figura 3-4, Figura 3-5 e Figura 3-6.

Conforme pode ser observado na Figura 3-4, a transformação do hidróxido de alumínio em alumina é uma reação bastante endotérmica ($\Delta H^o > 0$), onde, quanto maior a temperatura do sistema, maior a facilidade de ocorrência da reação.

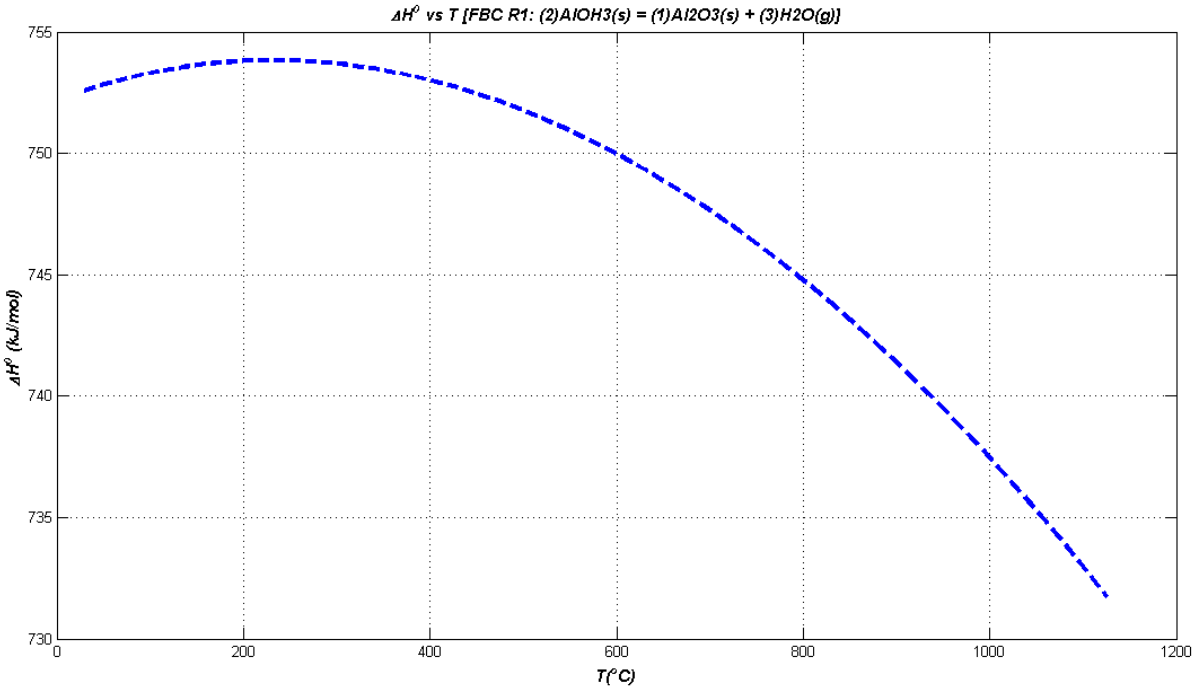


Figura 3-4: Comportamento da entalpia padrão da alumina.

Com um comportamento inverso ao da reação de formação da alumina, a combustão do óleo BPF é extremamente exotérmica ($\Delta H^o < 0$), e quanto maior a temperatura do meio reacional, menos energia é liberada pela reação de queima do óleo, conforme pode ser visto na Figura 3-5.

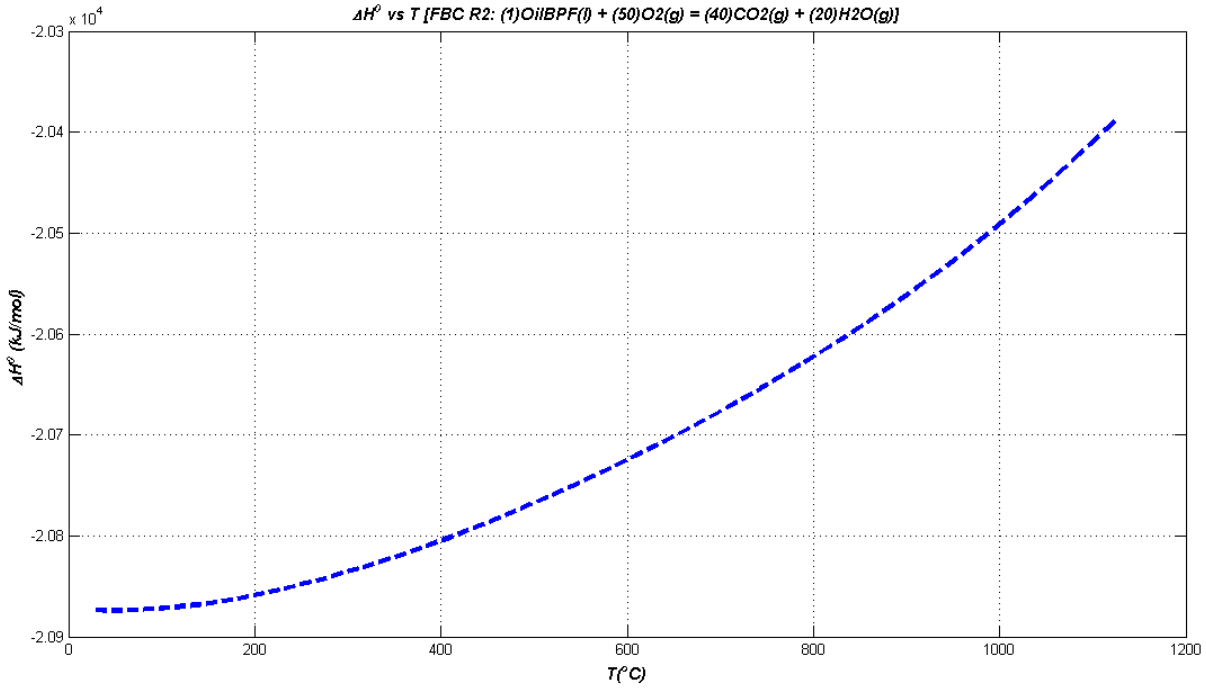


Figura 3-5: Comportamento da Entalpia padrão de combustão do óleo BPF

A Figura 3-6 apresenta o comportamento da entalpia do equilíbrio líquido-vapor da água, bastante difundido na literatura com valores próximos a 40kJ/mol.

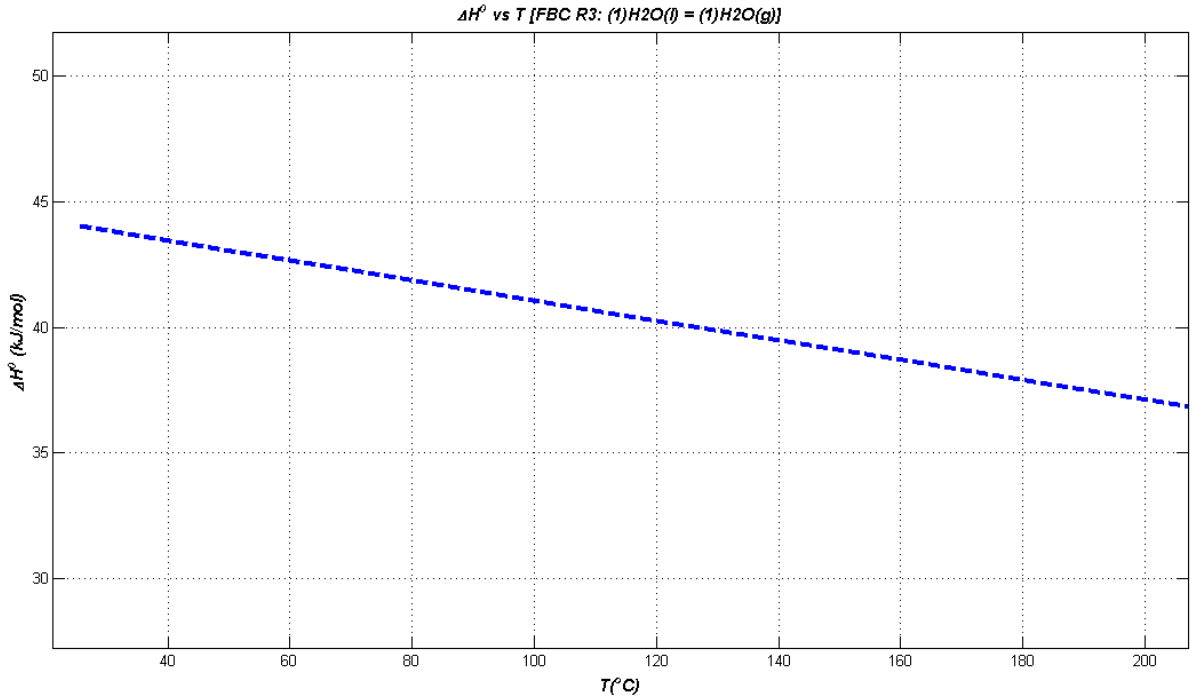


Figura 3-6: Comportamento da Entalpia padrão do equilíbrio líquido-vapor da água.

Outro parâmetro termodinâmico importante que varia com a temperatura é a constante de reação K, que se comporta de acordo com a expressão desenvolvida a seguir.

$$lnK_P = -\frac{\Delta G^o}{RT} \qquad \text{(equação 3.8)}$$

Derivando a (equação 3.8) obtém-se:

$$\frac{dlnK_P}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d(\Delta G^o/T)}{dT} \qquad \text{(equação 3.9)}$$

$$\frac{dlnK_P}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \qquad \text{(equação 3.10)}$$

Substituindo a (equação 3.3) na (equação 3.10), obtém-se a seguinte expressão para determinar a constante de reação em função da temperatura, na qual A, B, C, D e E são constantes.

$$lnK_P = ln(K_P)_0 - \frac{\Delta H_0^o}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + A.ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + B.(T - T_0) + C.(T^2 - T_0^2) + D.(T^2 - T_0^2) + E\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad \text{(equação 3.11)}$$

A Figura 3-7 apresenta o comportamento das constantes de reação envolvidas no problema, com a temperatura do meio. Conforme esperado, a reação de combustão do óleo BPF apresenta um valor para lnK >> 0, confirmando a espontaneidade da reação com favorecimento à formação de produtos. Para a reação de secagem, que consiste de um equilíbrio líquido-vapor, o valor de ΔG^0 =0 e, consequentemente, lnK encontra-se próximo de zero. Para a reação de formação da alumina é observada uma diminuição da não-espontaneidade da reação com o aumento da temperatura.

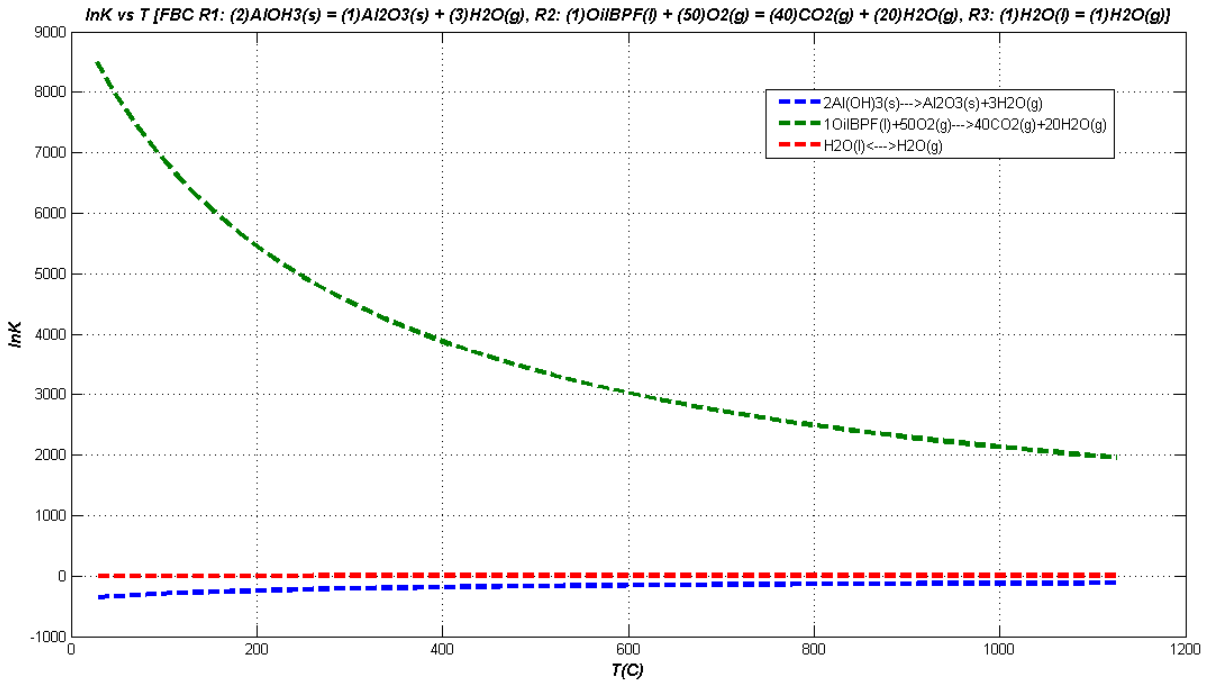


Figura 3-7: Comportamento das constantes de reação com a variação da temperatura.

A seguir será analisado o comportamento termodinâmico no estado de referência de cada molécula. O estado de referência corresponde a uma condição de substância pura da espécie, na qual é mantida sob as mesmas condições de temperatura e pressão da mistura. A quantidade molar de uma espécie pura no estado de referência equivale à quantidade existente desta espécie na mistura de interesse.

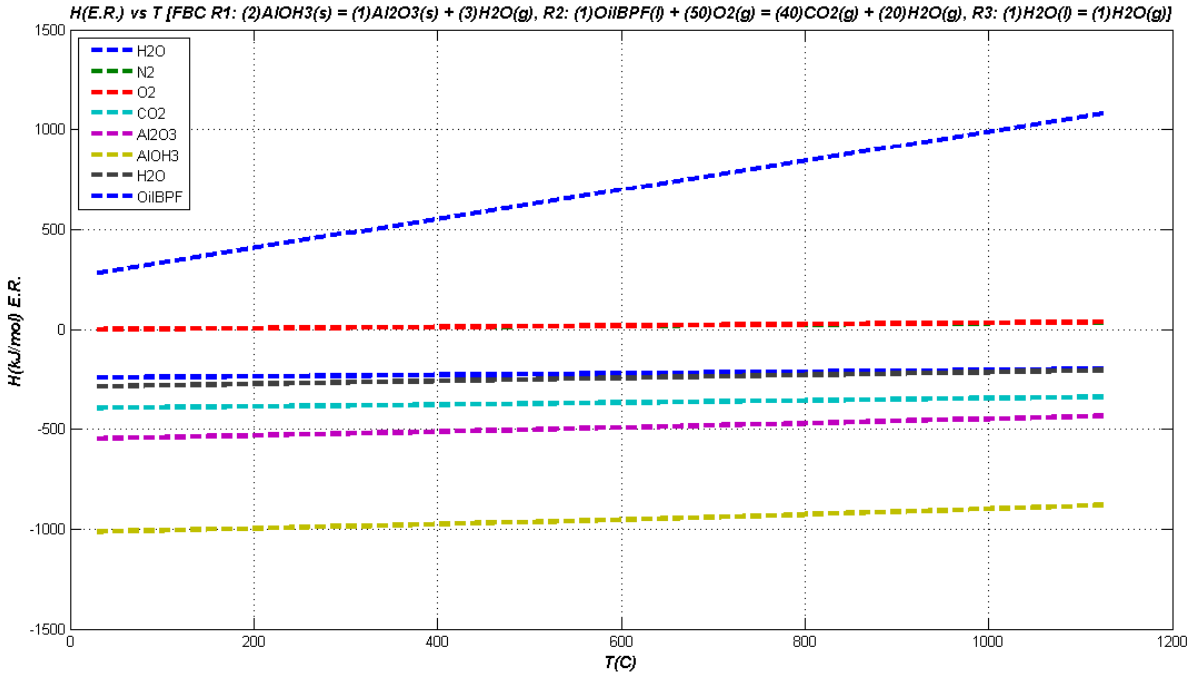


Figura 3-8: Comportamento das entalpias no estado de referência de cada espécie com a variação de temperatura.

Vale destacar que, a entalpia de todas as moléculas cresce com o aumento da temperatura; com maior destaque para o óleo BPF, pois, além de ser a única espécie com entalpia positiva, sua inclinação possui um crescimento muito maior com o aumento da temperatura quando comparado com as demais espécies. Em outras palavras, é por esta razão que o óleo BPF é o responsável pelo fornecimento de energia ao sistema para conversão do hidróxido de alumínio em alumina.

A Figura 3-9 apresenta a variação da capacidade calorífica à pressão constante no estado de referência das substâncias, com o aumento da temperatura do meio reacional.

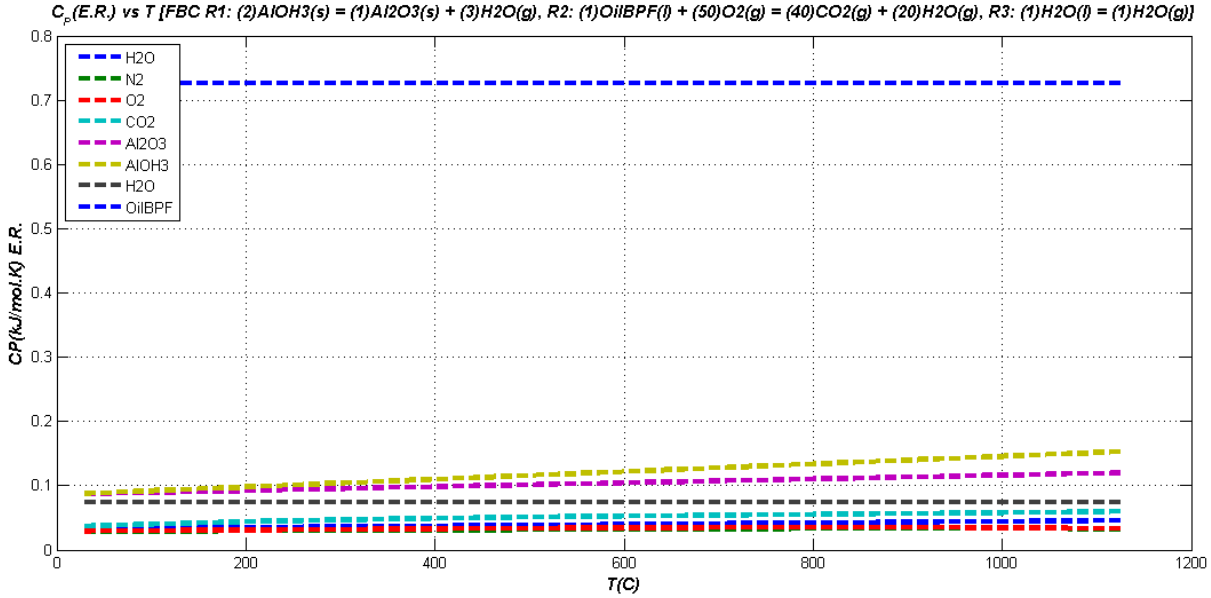


Figura 3-9: Comportamento da capacidade calorífica das espécies no estado de referência com a variação de temperatura.

Foi feita também uma análise termodinâmica para prever o comportamento da mistura das duas principais reações do processo: a reação de queima do óleo combustível e a reação de transformação do hidrato em alumina calcinada.

O procedimento consiste de um modelo simplificado do reator, no qual não será considerado o equilíbrio termodinâmico, mas somente o valor da temperatura de mistura ao se variar o grau de avanço das reações, mantendo-se a entalpia do sistema constante.

A Figura 3-10 apresenta os resultados da temperatura final do meio reacional ao se variar arbitrariamente os graus de avanço das reações de combustão e de formação de alumina, considerando que as correntes entram no sistema a 300^{o}C e com a seguinte composição:

$$\begin{bmatrix} n_{H_2O_{(g)}} \\ n_{N_{2(g)}} \\ n_{O_{2(g)}} \\ n_{CO_{2(g)}} \\ n_{Al_2O_{3(s)}} \\ n_{Al(OH)_{3(s)}} \\ n_{H_2O_{(l)}} \\ n_{OilBPF_{(l)}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 100 \\ 400 \\ 100 \\ 0 \\ 0 \\ 20 \\ 20 \\ 1 \end{bmatrix}$$

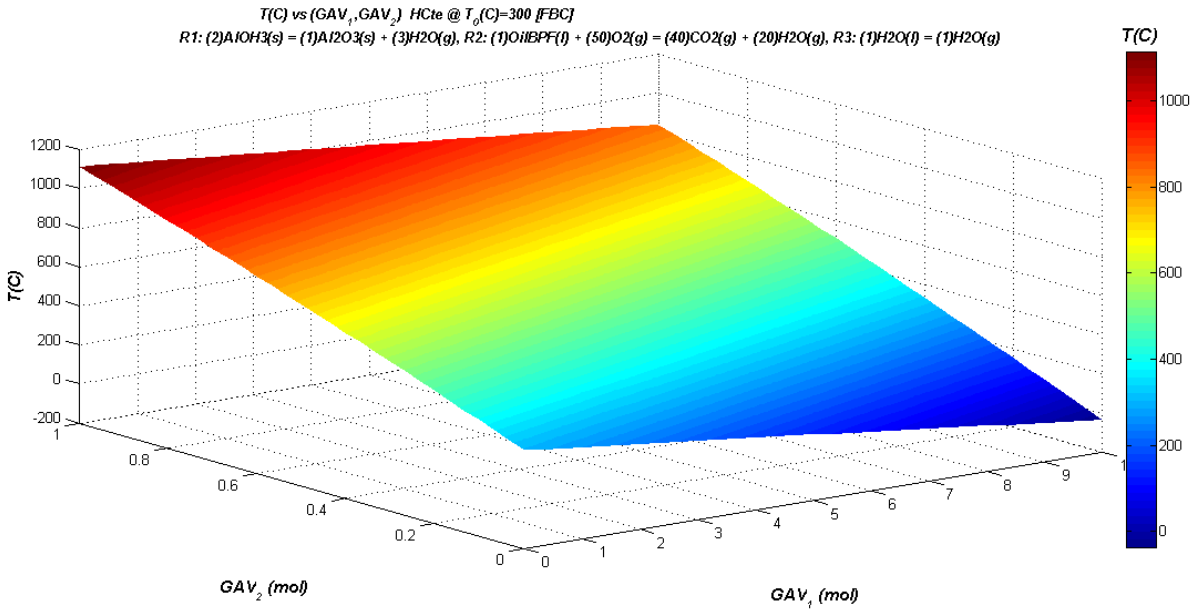


Figura 3-10: Temperatura do meio reacional pela variação dos graus de avanço das reações 1 e 2.

É notado que, quando a reação de formação de alumina não ocorre (GAV_1=0), a temperatura do meio reacional aumenta com o avanço da reação de combustão, chegando ao ponto mais alto de temperatura quando a reação se completa (GAV_2=1). Observa-se também que a reação endotérmica (reação de formação de alumina) não ocorreria caso não existisse uma fonte externa de calor; por essa razão, o gráfico apresenta um decaimento da temperatura na ausência da reação de combustão (GAV_2=0).

3.4.3.3 Função Sigmoidal

Na construção do modelo do reator é ainda considerada a contribuição termodinâmica do potencial químico das reações que, por efeito de simplificação, será representado por meio de funções do tipo sigmoidais operando a partir da temperatura do meio.

A função sigmoidal, Ψ(X), além de monótona e contínua, permite uma transição suave ou rápida entre dois valores especificados, sendo diferenciável em qualquer ordem e sobre todo domínio, fator fundamental para resolução de problemas utilizando métodos numéricos.

A função Ψ(X) tem a finalidade de chavear em qual momento e para qual direção uma determinada reação estará ativa na busca do equilíbrio termodinâmico. A mesma é descrita abaixo.

$$\Psi(X) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda(X - X^{\min}))} \qquad \text{(equação 3.12)}$$

Nesse caso, λ é um parâmetro que controla a suavidade da curva e X^{min} é o parâmetro de translação. Este último representa uma variável limitante para início ou fim da reação química e pode ser expressa por uma temperatura, uma concentração, uma quantidade de reagente, entre outras.

Em sua forma básica, a função faz a transição entre os valores 0 e 1. No entanto, a multiplicação da função Ψ(X) por um escalar fará com que a transição seja realizada entre quaisquer dois valores. Abaixo, segue o exemplo do comportamento de uma função sigmoidal com diferentes valores de ativação (X^{min}) e de inclinação (λ).

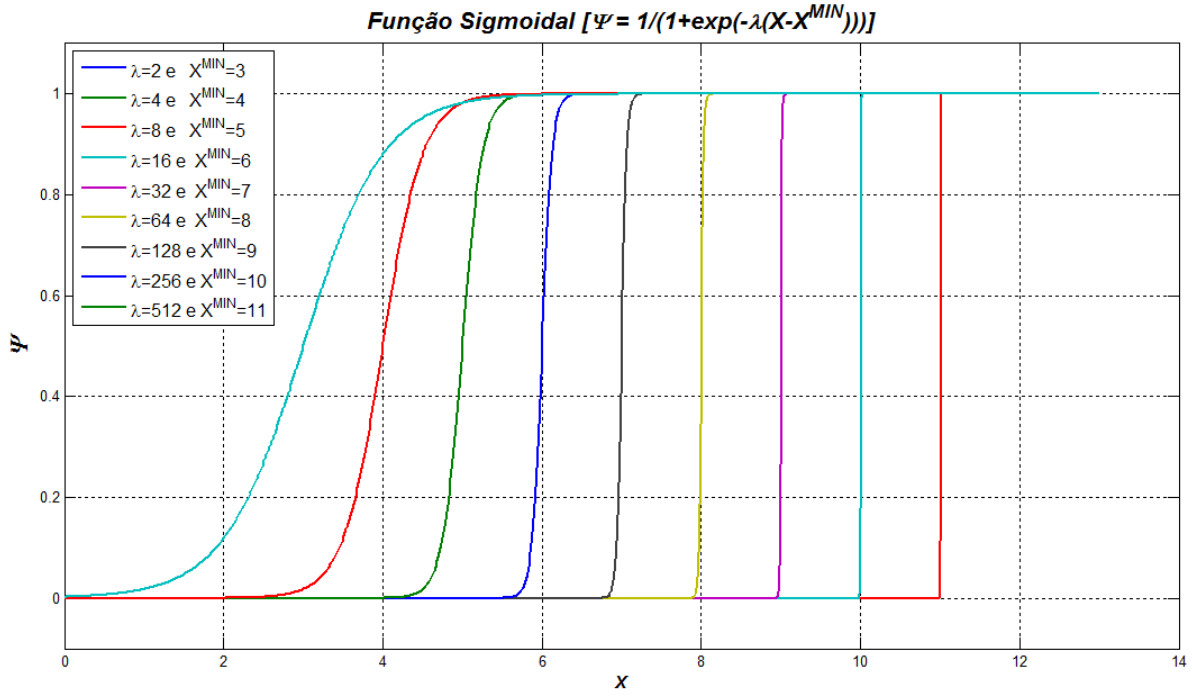


Figura 3-11: Exemplos de funções sigmoidais.

Tão importante quanto à função sigmoidal para um modelo numérico é a sua derivada, que pode ser observada na Figura 3-12.

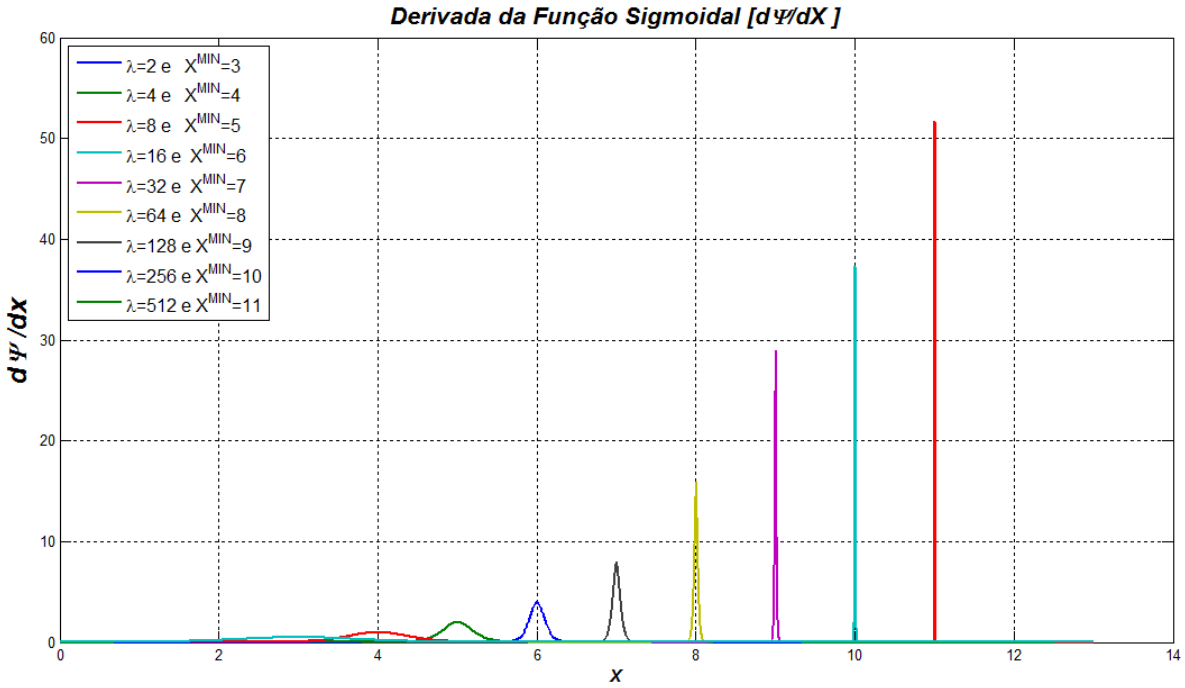


Figura 3-12: Exemplo de funções sigmoidais diferenciadas.

3.4.3.4 Taxa de Reação

Define-se taxa de uma reação química como a razão com que variam os números de moles dos reagentes e produtos divididos pelos respectivos coeficientes estequiométricos, independente do sinal algébrico obtido.

A taxa de reação determina o tempo em que um produto é formado à medida que o reagente é consumido, e é dependente de uma série de fatores, tais como a concentração das substâncias reagentes, a temperatura do meio, a presença de luz, a existência de catalisadores e a superfície de contato.

O processo estudado é composto por três reações químicas, sendo uma delas irreversível – a reação de queima do óleo BPF – e duas outras de equilíbrio – a reação de formação da alumina e a reação de equilíbrio líquido-vapor da água. Para a resolução dos dois casos de Equilíbrio Químico, o modelo desenvolvido utilizará as seguintes hipóteses simplificadoras:

- A reação de combustão (reação 2) é tratada como instantânea e completa com terminação definida apenas pelo consumo total de algum ou ambos reagentes. Ou seja, sempre que surgir alguma molécula de óleo em um vértice do calcinador, esta será imediatamente e totalmente transformada em calor pela reação de combustão desde que haja oxigênio acima da quantidade necessária.

- A taxa de reação da conversão do hidróxido de alumínio em alumina (reação 1), altamente endotérmica, é diretamente influenciada pela temperatura do meio reacional e da quantidade de reagentes existente no sistema. Essa taxa de reação será simplificadamente representada pelo produto da taxa de disponibilidade de reagente por uma função de ativação. Em outras palavras, calibrando-se os parâmetros da função sigmoidal com valores encontrados na literatura e amplamente utilizados em fábricas de produção, a reação de calcinação só ocorrerá com temperaturas próximas aos 800^{o}C, avançando linearmente para o 100% de ativação, que seria em temperaturas próximas a 1000^{o}C. Outro fator limitante para existência da reação 1 é respeitar a quantidade estequiométrica mínima de cada reagente.
- Para a reação de equilíbrio da água (reação 3), a taxa de reação apresenta um comportamento diferente do apresentado pela reação 1. Nesse caso, a temperatura de vaporização da água (T=100^{o}C) irá chavear[2] para que, temperaturas abaixo deste ponto favoreçam a formação de água líquida e temperaturas superiores a esta favoreçam a formação de água no estado vapor. Uma vez determinado o ponto de equilíbrio para a reação 3, a função taxa de reação também leva em consideração a quantidade mínima de água que deve existir em cada estado físico para se respeitar o equilíbrio líquido-vapor do sistema.

A seguir, são apresentadas as funções simplificadoras que representam as taxas de reação (taxas de graus de avanço) da transformação do hidróxido de alumínio em alumina (equação 3.13) e a taxa do equilíbrio líquido-vapor da água (equação 3.14).

$$r_1 = GAV_1\left[\psi(N_6, \lambda, N^{min})\psi(T, \mu, T^{min})\right] \quad \text{(equação 3.13)}$$

$$r_3 = GAV_3\left[\psi(\theta, \lambda, 0)\psi\left(N_7, \lambda, N^{min}\right) - (1 - \psi(\theta, \lambda, 0))\psi\left(N_1, \lambda, N^{min}\right)\right] \quad \text{(equação 3.14)}$$

Nestes casos, GAV_i representa a taxa de grau de avanço da reação i.

3.5 MODELAGEM HIDRODINÂMICA DE FLUIDIZAÇÃO

Assim como o modelo termodinâmico já apresentado, o estudo da hidrodinâmica para garantir as condições de fluidização do leito exige a definição de alguns parâmetros e características intrínsecas ao processo. A estruturação desta modelagem é feita pelo balanço

[2] Função liga – desliga.

da quantidade de movimento do sistema, associado às equações de fluidização obtidas da literatura especializada, apresentadas anteriormente no item 2.

3.5.1 Balanço da Quantidade de Movimento

Admitindo-se um trecho do reator FBC colocado sob a forma de digrafo, pode-se estabelecer o balanço da quantidade de movimento em um vértice do modelo, conforme apresentado na Figura 3-13 a seguir.

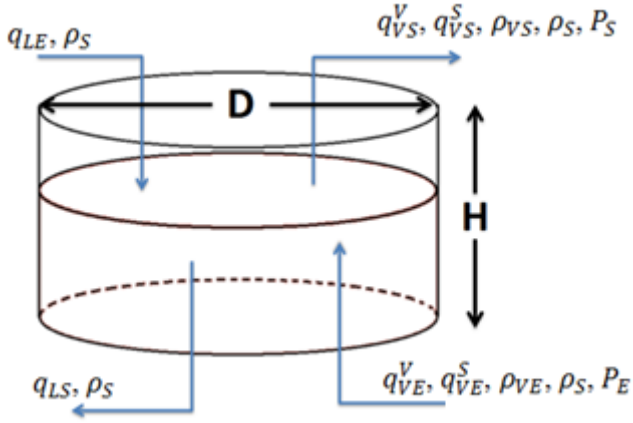


Figura 3-13: Balanço da quantidade de movimento em um vértice

Do balanço de quantidade de movimento (QM), tem-se que:

$$taxa\ QM1 - taxa\ QM3 - taxa\ QM^{destruída} = taxa\ QM2 - taxa\ QM4 \quad \text{(equação 3.15)}$$

Onde, $QM^{destruída}$ é considerada a taxa de quantidade de movimento "roubada" pela gravidade no vértice de fluidização.

Identificando cada uma das contribuições da (equação 3.15), tem-se:

$$taxa\ QM1 = q_{VE}^V \left(\frac{q_{VE}^V}{A\ \rho_{VE}}\right) + q_{VE}^S \left(\frac{q_{VE}^V}{A\ \rho_{VE}}\right) + P_E A \quad \text{(equação 3.16)}$$

$$taxa\ QM2 = q_{VS}^V \left(\frac{q_{VS}^V}{A\ \rho_{VS}}\right) + q_{VS}^S \left(\frac{q_{VS}^V}{A\ \rho_{VS}}\right) + P_S A \quad \text{(equação 3.17)}$$

$$taxa\ QM3 = q_{LE} \left(\frac{q_{LE}}{A\ \rho_S}\right) \quad \text{(equação 3.18)}$$

$$taxa\ QM4 = q_{LS}\left(\frac{q_{LS}}{A\ \rho_S}\right) \quad \text{(equação 3.19)}$$

$$taxa\ QM^{destruída} = A\ Z\ (1-\varepsilon_{mf})(\rho_S - \rho_{VS})g \quad \text{(equação 3.20)}$$

Onde os seguintes termos são definidos:

q_{VE}^{V} é a vazão mássica de gás que entra pela aresta V;

q_{VE}^{S} é a vazão mássica de sólidos entrando pela aresta V;

q_{VS}^{V} é a vazão mássica de gás que sai pela aresta V;

q_{VS}^{S} é a vazão mássica de sólidos saindo pela aresta V;

q_{LE} é a vazão mássica de sólido que entra pela aresta L;

q_{LS} é a vazão mássica de sólido que sai pela aresta L;

ρ_{VE} é densidade do gás que entra pela aresta V;

ρ_{VS} é densidade de gás saindo pela aresta V;

ρ_S é densidade de sólidos saindo pela aresta V ou L;

P_E é a pressão de entrada no vértice;

P_S é a pressão de saída do vértice;

A é a área da seção reta do vértice;

Z é a altura de fluidização do vértice;

ε_{mf} é fração de vazios (VOID) do leito na velocidade mínima de fluidização;

g é a gravidade.

A (equação 3.20) nada mais é que uma representação da ação da força gravitacional sobre as partículas do leito, conforme descrito anteriormente pela (equação 2.16). A mesma pode ser analisada de acordo com as definições apresentadas no Item 2.3, onde, ao considerar que no estado de velocidade mínima de fluidização ocorre a Fluidização incipiente, a (equação 2.17) pode ser aplicada. Rearrumando-se a (equação 2.17), de acordo com os parâmetros acima apresentados, tem-se:

$$\left(1-\varepsilon_{mf}\right)=\frac{P_E-P_S}{(\rho_S-\rho_{VE})gZ} \qquad \text{(equação 3.21)}$$

Os termos $\left(\frac{q_{VE}^V}{A\,\rho_{VE}}\right)$ e $\left(\frac{q_{VS}^V}{A\,\rho_{VS}}\right)$ da (equação 3.16) e (equação 3.17) respectivamente, podem ser, por definição, substituídos pelas velocidades do gás de entrada V_E e de saída V_S do vértice.

Aplicando essas definições no balanço de momento da (equação 3.15) obtém-se:

$$(q_{VE}^V+q_{VE}^S)V_E-\left(\frac{{q_{LE}}^2}{A\,\rho_S}\right)+\left(\frac{{q_{LS}}^2}{A\,\rho_S}\right)+(P_E-P_S)A-(q_{VS}^V+q_{VS}^S)V_S - AZ\left(1-\varepsilon_{mf}\right)(\rho_S-\rho_{VE})g=0 \qquad \text{(equação 3.22)}$$

Os itens a seguir descrevem os parâmetros a serem calculados na avaliação do balanço de momento do sistema.

3.5.2 Cálculo da Velocidade Mínima de Fluidização

A velocidade na qual as partículas começam a fluir ou, quando a força de arraste é igual à força peso, é caracterizada como a velocidade mínima de fluidização, U_{mf}, que pode ser observada pela (equação 2.19) apresentada no Item 2.3.4. Esta equação foi obtida a partir da extrapolação da equação de Ergun que pode ser vista a seguir:

$$\frac{\Delta P}{Z}=f\frac{\rho {U_{mf}}^2}{D_p} \qquad \text{(equação 3.23)}$$

Onde:

ρ é a densidade do ar;

f é o fator de atrito de Ergun;

D_p é o diâmetro da partícula;

ΔP é a perda de carga no leito;

Z é a altura do leito.

Ao substituir-se a (equação 2.17), obtida no Item 2.3.4, na equação apresentada anteriormente, obtém-se outra forma para a velocidade mínima de fluidização, conforme apresentado abaixo.

$$(\rho_S - \rho)\left(1 - \varepsilon_{mf}\right)g = f\frac{\rho {U_{mf}}^2}{D_p} \qquad \text{(equação 3.24)}$$

$${U_{mf}}^2 = \frac{D_p(\rho_S - \rho)\left(1 - \varepsilon_{mf}\right)g}{f\rho} \qquad \text{(equação 3.25)}$$

O fator de atrito foi proposto por Ergun de acordo com a seguinte parametrização:

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\left\{1{,}75 + \frac{150(1-\varepsilon)}{Re_p}\right\} \qquad \text{(equação 3.26)}$$

A equação de Ergun em função de $\frac{\Delta P}{Z}$ foi desenvolvida para uma variação de diâmetros de partículas e diferentes densidades de sólidos. O gráfico obtido é apresentado na Figura 3-14 a seguir. O fator de atrito e Re_p sob mínima fluidização também são representados na Figura 3-15 e na Figura 3-16, respectivamente. Para todos esses casos, foram consideradas a temperatura e pressão de entrada do gás de 300 ºC e 150 kPa, respectivamente, com uma fração molar de gás de entrada típica de 10 moles de H_2O, 400 moles de N_2, 50 moles de O_2 e 50 moles de CO_2.

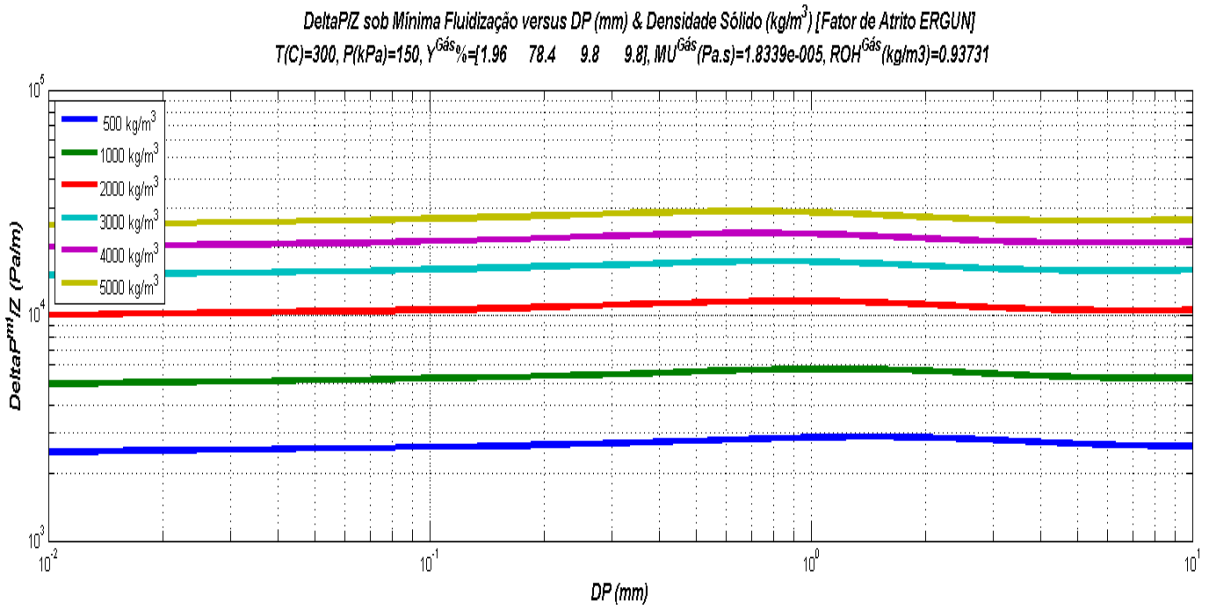


Figura 3-14: $\frac{\Delta P}{Z}$ sob mínima fluidização.

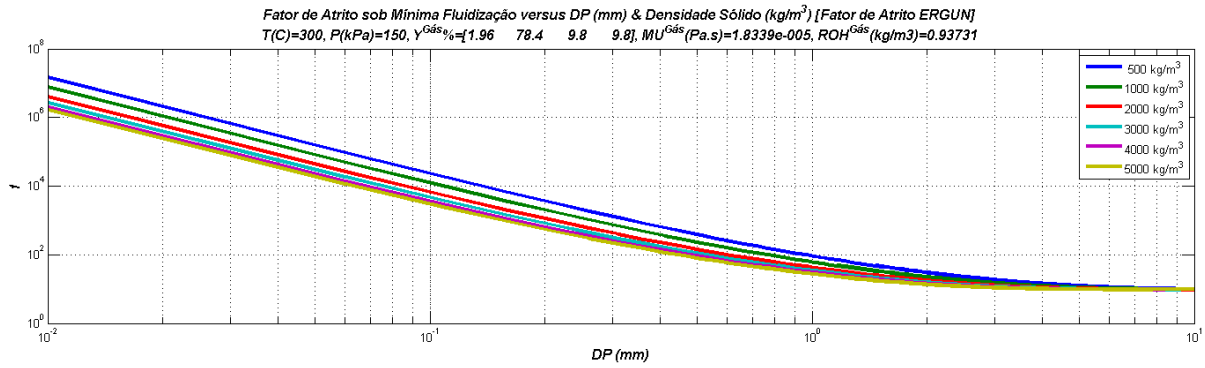


Figura 3-15: Fator de atrito sob mínima de fluidização.

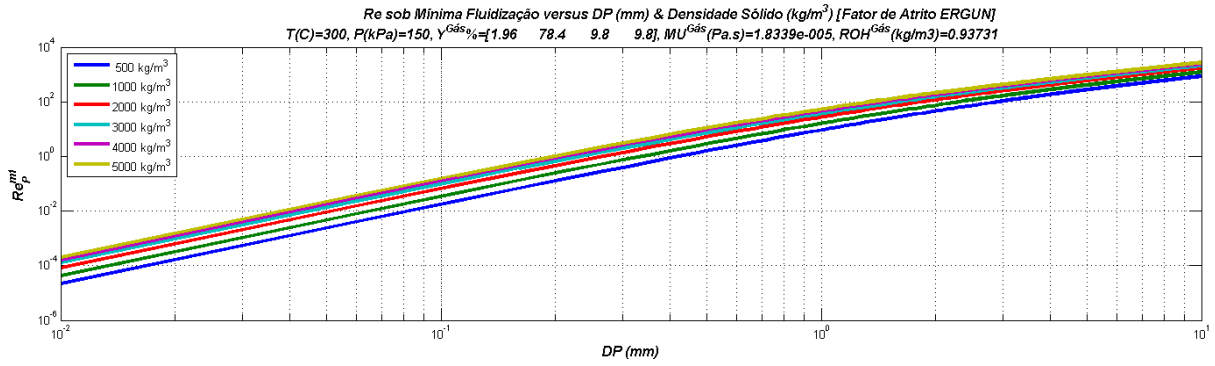


Figura 3-16: Reynolds da partícula sob mínima de fluidização.

Uma maneira prática de representar a velocidade mínima de fluidização é também feita pelos mapas de regimes desenvolvido por Grave em 1986 e apresentado na Figura 2-10. Uma correlação pode ser extraída do mapa ao ajustar os pontos obtidos no gráfico. A Figura 3-17 a seguir apresenta a curva representativa da velocidade mínima de fluidização de acordo com o mapa citado. O ajuste da curva leva à (equação 3.27) abaixo.

$$lnU^* = \frac{A_0 + A_1 lnd^* + A_2 lnd^*}{1 + \exp(-0{,}8(lnd^* - 5))}$$

$$lnU^* = \frac{-6{,}5583 + 1{,}926 lnd^* - 0{,}83282 lnd^*}{1 + \exp(-0{,}8(lnd^* - 5))} \qquad \text{(equação 3.27)}$$

onde,

$$d^* = D_p \left(\frac{\rho(\rho_S - \rho)g}{\mu^2} \right)^{1/3} \qquad \text{(equação 3.28)}$$

e μ é a viscosidade do ar.

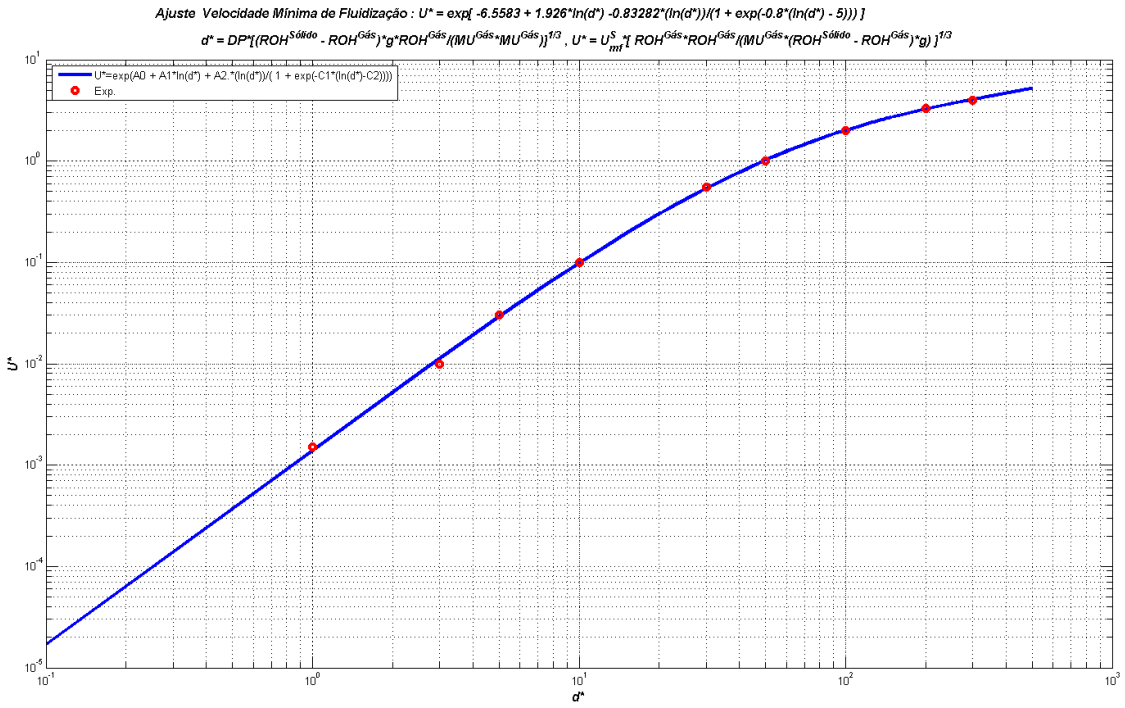


Figura 3-17: Ajuste da velocidade mínima de fluidização.

A velocidade superficial mínima de fluidização foi desenvolvida para uma variação de diâmetros de partículas e diferentes densidades de sólidos. O gráfico obtido é apresentado na Figura 3-18 a seguir. Neste caso, foram também consideradas a temperatura e pressão de entrada do gás de 300ºC e 150 kPa, respectivamente, com uma fração molar de gás de entrada típica de 10 moles de H_2O, 400 moles de N_2, 50 moles de O_2 e 50 moles de CO_2.

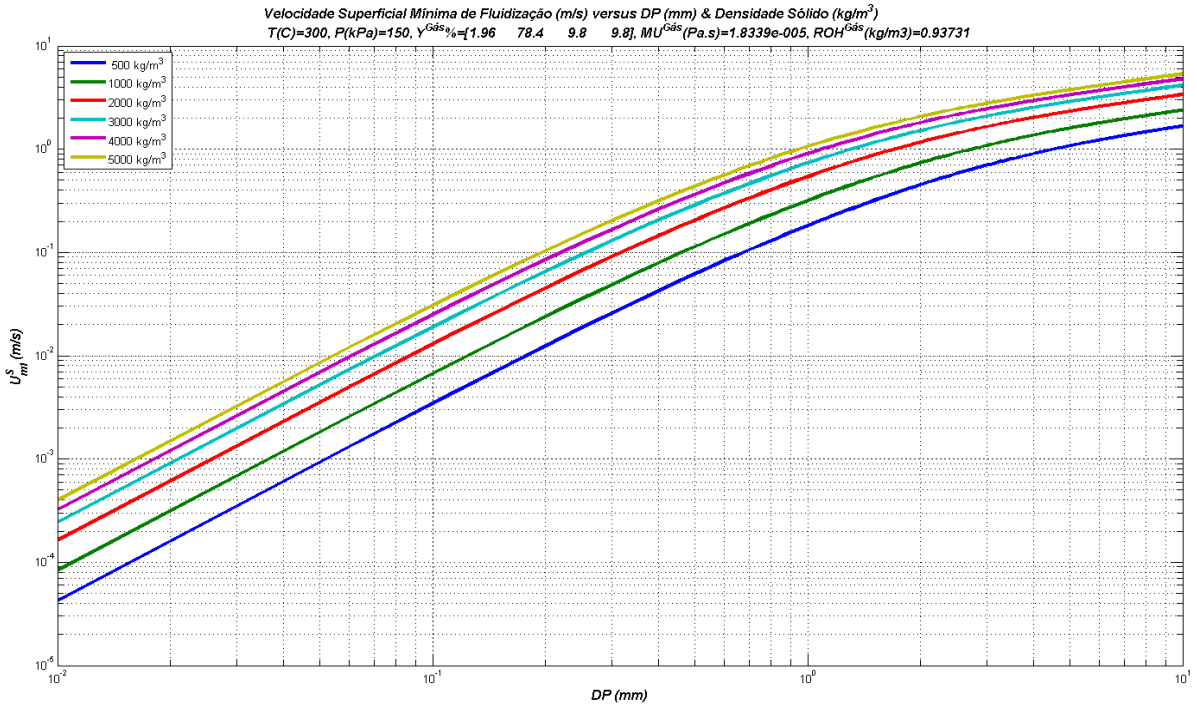


Figura 3-18: Velocidade mínima de fluidização.

3.5.3 Cálculo da Porosidade do Leito

Observando-se a (equação 3.24), pode-se dizer que:

$$1 - \varepsilon_{mf} = \frac{f\rho {U_{mf}}^2}{(\rho_S - \rho)gD_p} \qquad \text{(equação 3.29)}$$

Substituindo o fator de atrito definido na (equação 3.26), obtém-se:

$$1 - \varepsilon_{mf} = \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{{\varepsilon_{mf}}^3}\left\{1{,}75 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{Re}\right\}\frac{\rho {U_{mf}}^2}{(\rho_S - \rho)gD_p} \qquad \text{(equação 3.30)}$$

Substituindo-se o termo $\frac{\rho {U_{mf}}^2}{(\rho_S - \rho)gD_p}$ por uma variável definida como K, a equação pode ser evidenciada em função da porosidade do leito em uma equação de terceiro grau, conforme mostrado a seguir:

$${\varepsilon_{mf}}^3 + \frac{150K}{Re}\varepsilon_{mf} - \left(1{,}75 + \frac{150}{Re}\right)K = 0 \qquad \text{(equação 3.31)}$$

A resolução da equação da porosidade foi desenvolvida para uma variação de diâmetros de partículas e diferentes densidades de sólidos. O gráfico obtido para a percentagem de vazios é apresentado na Figura 3-19 a seguir. Nesse caso, foram também consideradas a temperatura e pressão de entrada do gás de 300ºC e 150 kPa, respectivamente, com uma fração molar de gás de entrada típica de 10 moles de H_2O, 400 moles de N_2, 50 moles de O_2 e 50 moles de CO_2.

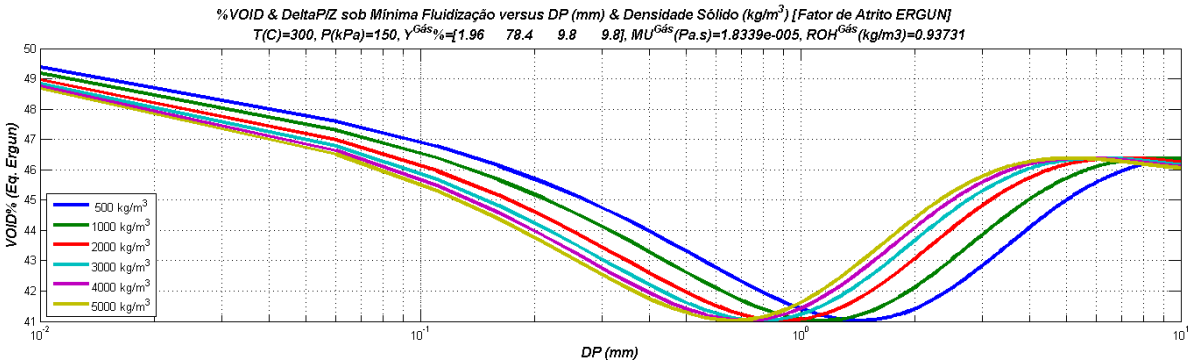


Figura 3-19: Ajuste da porosidade do leito sob velocidade mínima de fluidização.

3.5.4 Cálculo da Perda de Carga no Sistema

Vogt e White (1948) definem a variável β como a razão entre a variação da pressão dos sólidos transportados e a variação da pressão do fluido de transporte, em uma mesma velocidade, através de um duto. Ou seja,

$$\beta = \frac{P_E - P_S}{\Delta P^{gás}} \qquad \text{(equação 3.32)}$$

De acordo com os mesmos autores, β também pode ser expresso pela (equação 3.33) a seguir (VOGT, et al., 1948):

$$\beta = 1 + B\left(\frac{D}{D_p}\right)^2 \left(\frac{y}{\frac{Dv\rho_S}{\mu}}\right)^k \qquad \text{(equação 3.33)}$$

Onde:

B e k são funções da variável ζ;

v é a velocidade do ar;

ρ_S e ρ são as densidades do sólido e do ar respectivamente;

y é a razão entre a massa de sólidos e a massa de ar;

D é o diâmetro do leito;

D_p é o diâmetro da partícula;

μ é a viscosidade do ar.

Pela definição do número de Reynolds, a expressão $\frac{Dv\rho_S}{\mu}$ pode ser substituída por $Re\left(\frac{\rho_S}{\rho}\right)$. Logo:

$$\beta = 1 + B\left(\frac{D}{D_p}\right)^2 \left(\frac{\rho_S}{\rho}\right)^k \left(\frac{y}{Re}\right)^k \qquad \text{(equação 3.34)}$$

E, ainda, pela definição de y, essa variável pode ser reescrita como:

$$y = \frac{q_{VS}^{S}}{q_{VS}^{V}} \qquad \text{(equação 3.35)}$$

Substituindo a (equação 3.32) e a (equação 3.35) na (equação 3.34) obtém-se:

$$\frac{P_E - P_S}{\Delta P^{gás}} = 1 + B\left(\frac{D}{D_p}\right)^2 \left(\frac{\rho_S}{\rho}\right)^k \left(\frac{q_{VS}^{S}}{q_{VS}^{V} Re}\right)^k \qquad \text{(equação 3.36)}$$

O valor de $\Delta P^{gás}$ pode ser calculado pela definição da perda de carga em um trecho reto dada pela equação de Darcy-Weisbach:

$$\Delta P^{gás} = \frac{1}{2} f \frac{L}{D} v^2 \rho \qquad \text{(equação 3.37)}$$

Onde:

L é o comprimento do duto;

D é o diâmetro do duto;

v é a velocidade do gás (no caso o ar);

ρ é a densidade do gás (no caso o ar);

f é o fator de atrito de Darcy.

A (equação 3.36) pode então ser reescrita como:

$$P_E - P_S = \left\{1 + B\left(\frac{D}{D_p}\right)^2 \left(\frac{\rho_S}{\rho}\right)^k \left(\frac{q_{VS}^{S}}{q_{VS}^{V} Re}\right)^k\right\}\left\{\frac{1}{2} f \frac{L}{D} v^2 \rho\right\} \qquad \text{(equação 3.38)}$$

Conforme definido anteriormente, B e k são funções de uma variável ζ, definida como:

$$\zeta = \sqrt{\frac{1}{3}\frac{(\rho_S - \rho) g \rho {D_p}^3}{\mu^2}} \qquad \text{(equação 3.39)}$$

De acordo com Vogt e White (1948), B e k podem ser correlacionados por meio dos gráficos apresentados na Figura 3-20 e na Figura 3-21 a seguir.

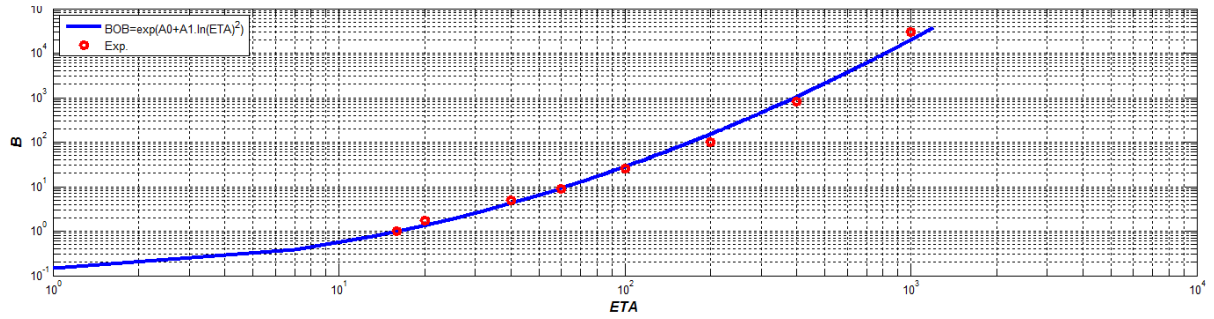


Figura 3-20: Relação entre B e ζ.

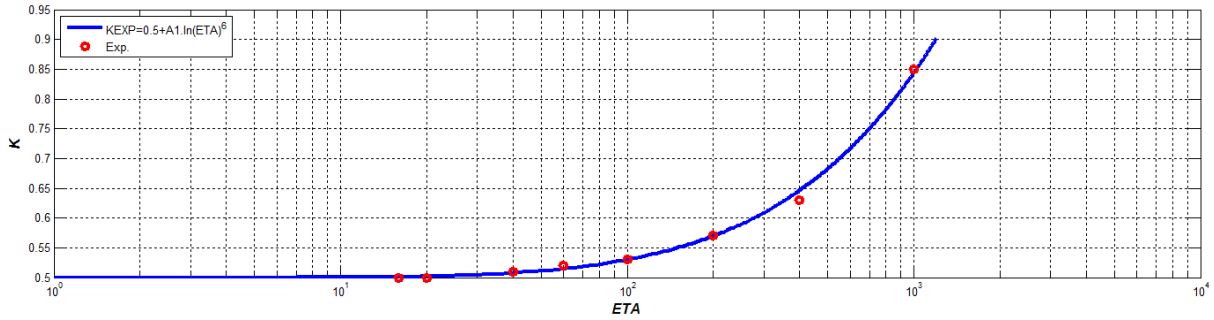


Figura 3-21: Relação entre k e ζ.

O ajuste dos pontos apresentados nos gráficos anteriores leva às seguintes relações:

$$lnB = A_0 + A_1 ln\mu + A_2 ln\zeta^2$$

$$lnB = -1{,}9085 + 0{,}2471(ln\zeta)^2 \qquad \text{(equação 3.40)}$$

$$k = 0{,}5 + a_0(ln\mu)^2 + a_1(ln\zeta)^4$$

$$k = 0{,}5 + 3{,}1601 * 10^{-6}(ln\zeta)^6 \qquad \text{(equação 3.41)}$$

que, substituídas na (equação 3.38) levam à resolução da variação de pressão no vértice.

A determinação do fator de atrito pode ser atribuída a diversos autores, cada qual com uma probabilidade de erro associado. Utilizando-se a equação proposta por Churchill (1977), pode-se explicitar f da seguinte maneira:

$$f = 2\left[\frac{1}{(A+B)^{3/2}} + \left(\frac{8}{Re}\right)^{12}\right]^{1/12} \qquad \text{(equação 3.42)}$$

$$A = \left[2{,}457 ln \frac{1}{\left(\frac{7}{Re}\right)^{0{,}9} + 0{,}27\frac{\varepsilon}{D}}\right]^{1/12}$$

$$B = \left(\frac{37530}{Re}\right)^{16}$$

Onde, ε é a rugosidade da parede do tubo.

Substituindo Reynolds por $Re = \frac{4q}{\pi\mu D}$, pode-se obter uma relação com a vazão mássica de gás injetado. A Figura 3-22 e a Figura 3-23 apresentam, respectivamente, o fator de atrito e a perda de pressão em função da vazão mássica de gás para a temperatura e pressão de entrada do gás de 300 ºC e 150 kPa, com fração molar de gás de entrada típica de 10 moles de H_2O, 400 moles de N_2, 50 moles de O_2 e 50 moles de CO_2. As dimensões do tubo foram arbitradas em 2 m de diâmetro e uma altura de 0,3 m.

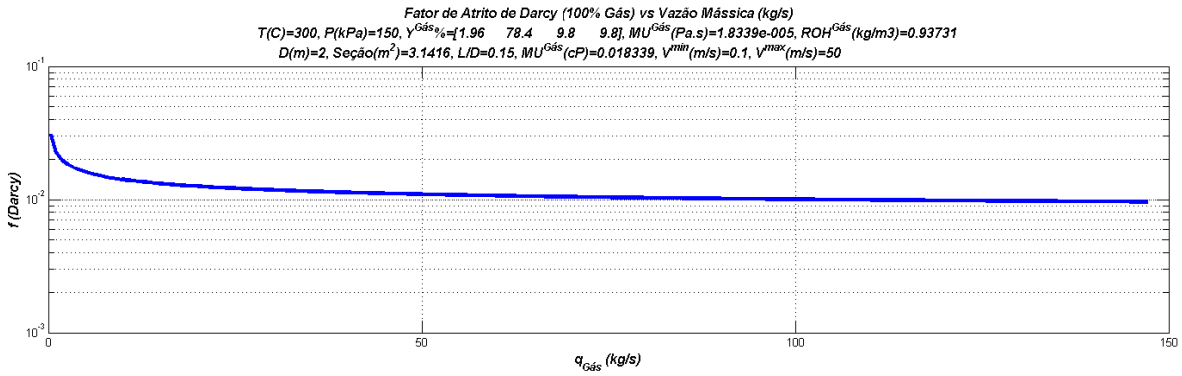


Figura 3-22: Fator de atrito de Darcy (100% gás).

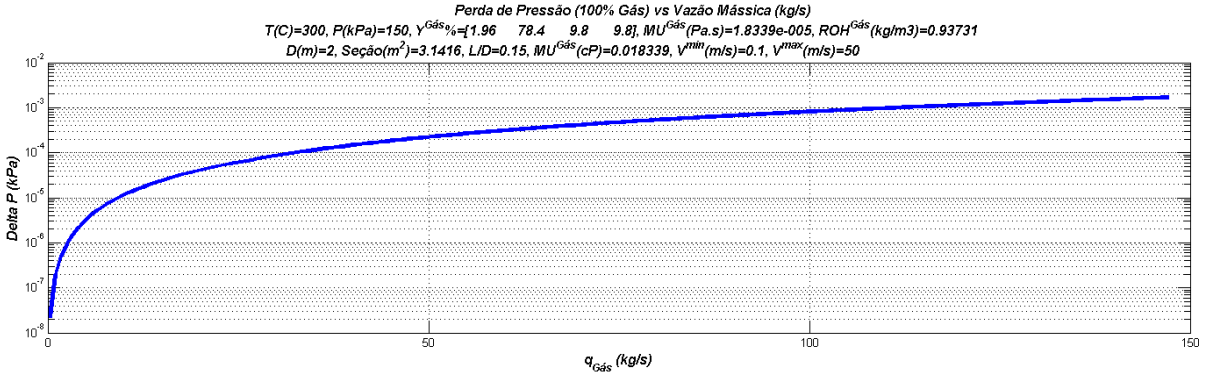


Figura 3-23: Perda de pressão (100% gás).

3.5.5 Resolução do Sistema de Equações

A resolução da modelagem hidrodinâmica de fluidização e de transporte de sólidos de um vértice foi desenvolvida a partir da resolução do sistema formado pelas equações anteriormente apresentadas, donde se tem resumidamente:

$$
\begin{cases}
(q_{VE}^{V} + q_{VE}^{S})V_E - \left(\dfrac{q_{LE}{}^2}{A\,\rho_S}\right) + \left(\dfrac{q_{LS}{}^2}{A\,\rho_S}\right) + (P_E - P_S)A - (q_{VS}^{V} + q_{VS}^{S})V_S - AZ\left(1-\varepsilon_{mf}\right)(\rho_S - \rho_{VE})g = 0 \\
\varepsilon_{mf}{}^3 + \dfrac{150K}{Re}\varepsilon_{mf} - \left(1{,}75 + \dfrac{150}{Re}\right)K = 0 \\
K = \dfrac{\rho U_{mf}{}^2}{(\rho_S - \rho)gD_p} \\
lnU_{mf} = \dfrac{-6{,}5583 + 1{,}926lnd^* - 0{,}83282lnd^*}{1 + \exp(-0{,}8(lnd^* - 5))} \\
d^* = D_p\left(\dfrac{\rho(\rho_S - \rho)g}{\mu^2}\right)^{\frac{1}{3}} \\
P_E - P_S = \left\{1 + B\left(\dfrac{D}{D_p}\right)^2\left(\dfrac{\rho_S}{\rho}\right)^k\left(\dfrac{q_{VS}^{S}}{q_{VS}^{V}Re}\right)^k\right\}\left\{\dfrac{1}{2}f\dfrac{L}{D}v^2\rho\right\} \\
lnB = -1{,}9085 + 0{,}2471(ln\zeta)^2 \\
k = 0{,}5 + 3{,}1601 * 10^{-6}(ln\zeta)^6 \\
\zeta = \sqrt{\dfrac{1}{3}\dfrac{(\rho_S - \rho)g\rho D_p{}^3}{\mu^2}} \\
f = 2\left[\dfrac{1}{(A+B)^{3/2}} + \left(\dfrac{8}{Re}\right)^{12}\right]^{1/12} \\
A = \left[2{,}457ln\dfrac{1}{\left(\frac{7}{Re}\right)^{0{,}9} + 0{,}27\frac{\varepsilon}{D}}\right]^{1/12} \\
B = \left(\dfrac{37530}{Re}\right)^{16}
\end{cases}
$$

Para a resolução do sistema de equações criado, é necessária a definição de alguns parâmetros do calcinador e dos componentes envolvidos no processo. Para isso, foram utilizados dados obtidos da literatura especializada, de acordo com as informações apresentadas no Capítulo 2 desta Dissertação.

A perda de pressão no escoamento gás-sólido foi calculada para um diâmetro de partícula de 0,045 mm, típico da produção de alumina. A densidade de sólidos deverá variar de acordo com a composição do sólido (e do teor de líquidos) no vértice em questão, atingindo valores desde 2420kg/m^3 para o hidróxido de alumínio puro até 4000kg/m^3 para alumina. Como dito acima, os líquidos água e óleo BPF não queimado afetam a densidade do sólido reduzindo-a.

Assim como nos gráficos apresentados anteriormente, os valores de temperatura e pressão de entrada do gás foram adotados como de 300ºC e 150 kPa, respectivamente, com fração molar de gás de entrada típica de 10 moles de H_2O, 400 moles de N_2, 50 moles de O_2 e 50 moles de CO_2. As dimensões do tubo foram arbitradas em 2 m de diâmetro e uma altura de leito em 0,3 m. A Figura 3-24 a seguir apresenta o comportamento da perda de pressão no escoamento, de acordo com a vazão de gás, para uma variedade de frações mássicas de sólidos em relação ao gás.

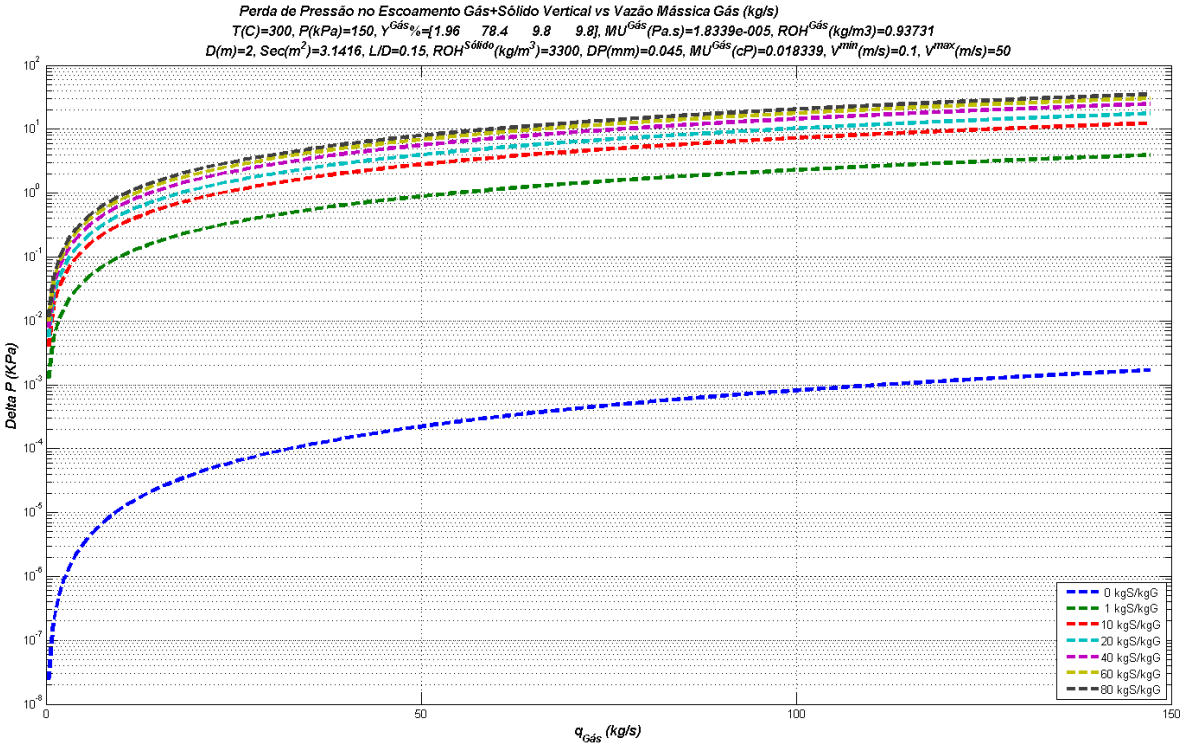


Figura 3-24: Perda de pressão no escoamento gás-sólido.

O balanço de momento foi calculado em função da vazão de sólidos saindo de um vértice via aresta V. O gráfico da Figura 3-25 evidencia o cálculo para os diversos termos da (equação 3.22), a saber:

a) A curva em vermelho mostra a contribuição do termo de variação de pressão no vértice na entrada e saída, em função do transporte pneumático;
b) A curva em rosa mostra a contribuição das taxas de quantidade de movimento na saída do vértice, tanto do gás, quanto dos sólidos;
c) A curva em preto mostra a contribuição das taxas de quantidade de movimento na entrada do vértice, tanto do gás, quanto dos sólidos;
d) A curva em verde mostra a contribuição da taxa de quantidade de movimento destruída (perdida) via gravidade;

e) A curva em azul representa a diferença das taxas de quantidade de movimento de entrada e de saída.

Ou seja, a curva em azul agrupa as contribuições dos termos representados nas curvas em vermelho, verde e rosa que, quando igualado à taxa de entrada de gás representada pela curva em preto, evidencia a solução do balanço de momento do sistema. Nesse caso, a solução é destacada no gráfico.

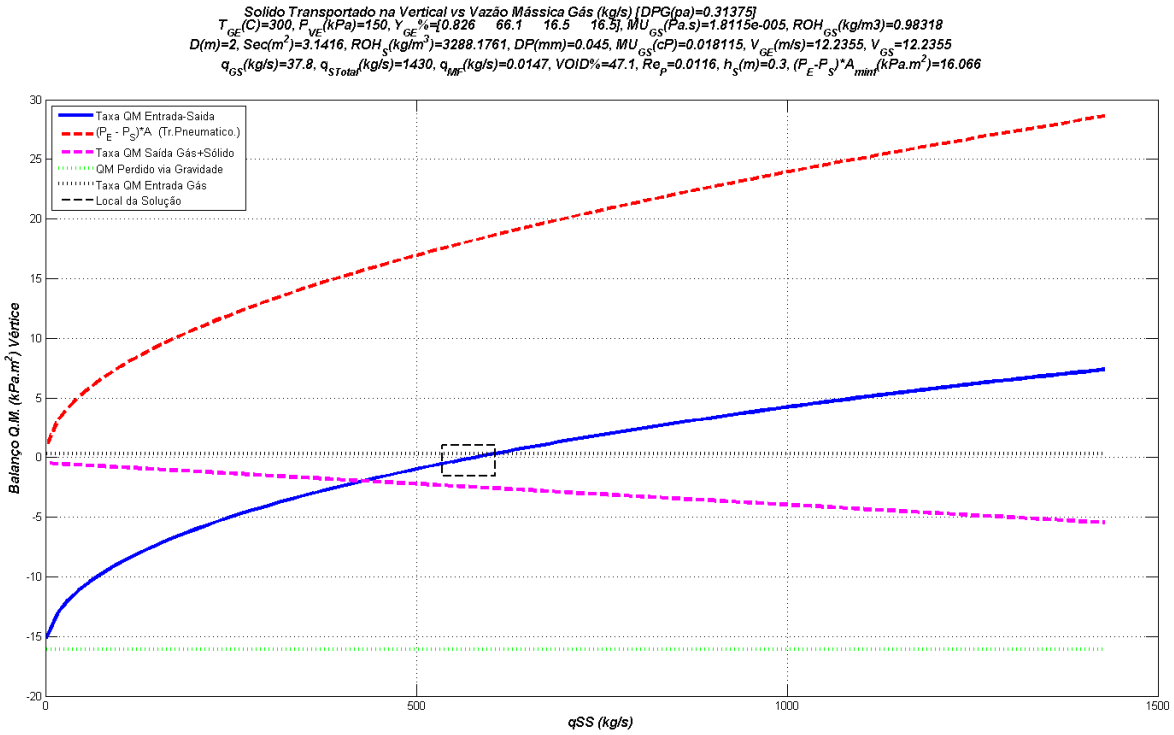


Figura 3-25: Balanço da quantidade de movimento em vértice – exemplificação de resolução

4 CONSOLIDAÇÃO DO MODELO

Antes de desenvolver a simulação de uma unidade completa de calcinação, incluindo a modelagem dos equipamentos auxiliares, foi feito um estudo para verificar as funções de cálculo utilizadas no modelo de equilíbrio dinâmico.

Conforme discutido anteriormente, a unidade discreta de equilíbrio (vértice) é dividida em duas funções de cálculo, uma para estabelecer o equilíbrio termodinâmico do vértice e outra para determinar a composição das correntes de saída com base nos conceitos de fluidização. Dessa forma, a consolidação do modelo será realizada em três grandes etapas.

Inicialmente será estudada uma unidade discreta do reator (um vértice somente), visando observar unicamente o comportamento das propriedades termodinâmicas do meio reacional quando exposto a diferentes estímulos. Esse estudo consistirá de dois casos bases, onde em um primeiro momento será observado o comportamento da temperatura de equilíbrio do sistema quando sujeito a uma variação na composição da carga de hidrato e, em um segundo instante, será avaliada a influência da temperatura de entrada do ar no equilíbrio do sistema.

Em seguida, será feito um novo estudo sobre a modelagem do reator considerando uma série de vértices do tipo R em cascata, podendo então observar os efeitos na fluidização quando sujeita a variações nas cargas de entrada do reator. Novamente o estudo será dividido em dois grandes casos, sendo que no primeiro caso será avaliada uma cascata com três vértices do tipo R, e em um segundo caso, será simulada uma cascata com 10 vértices do tipo R. Por fim, o estudo abordará também uma comparação entre os perfis gerados, assim como uma avaliação sobre a convergência e desempenho do modelo criado.

4.1 ESTUDO DO MODELO DE UM VÉRTICE

O desenvolvimento desta análise consiste em simular a termodinâmica do calcinador de leito fluidizado considerando apenas um vértice. Este modelo, bastante simplificado, ainda não prevê as equações de fluidização, assim como os gradientes de temperatura e pressão existentes nos reatores, mas pode ser utilizado como base para verificação da ferramenta computacional desenvolvida em MATLAB que determina o equilíbrio termodinâmico.

O modelo de um vértice que será estudado não apresenta aresta de dissipação térmica (Q), apenas carga de gás (G), carga de sólido (F) e carga de óleo (W), conforme representado na Figura 4-1.

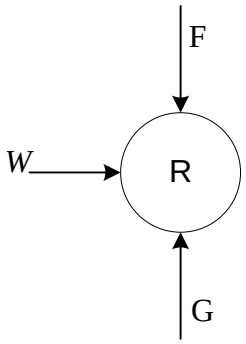


Figura 4-1: Modelo de reator com um vértice.

Uma vez determinado o modelo, dividem-se as simulações em dois casos:

- Caso 1 – Consiste em avaliar o sistema reacional após o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico ao variar a composição da carga de sólidos entre 0 e 100 moles, ou seja, deseja-se observar o comportamento das variáveis de saída do sistema conforme variação da quantidade molar de hidróxido de alumínio e água líquida que entram no reator.
- Caso 2 – Consiste em analisar o desempenho do modelo termodinâmico simulado, considerando que, no reator haverá somente uma troca térmica entre a mistura de hidróxido de alumínio com água líquida e o ar, não havendo a queima de óleo combustível. Nesse caso, a relação estequiométrica entre água líquida e hidróxido na carga de sólidos do reator é de 1:1 e varia entre 0 e 100 moles. Outro parâmetro que sofrerá variação durante a simulação é a temperatura de entrada do ar no reator.

4.1.1 Parâmetros de Carga

Para resolução do modelo com um vértice, é utilizada uma composição molar que se baseia na proporção estequiométrica encontrada no sistema supervisório obtido junto a Hydro-Alunorte. Essa composição considera um excesso de 100% da quantidade de ar e é apresentada abaixo para os dois casos de simulação propostos:

- **Caso 1**

$$\begin{bmatrix} n_{H_2O_{(g)}} \\ n_{N_{2(g)}} \\ n_{O_{2(g)}} \\ n_{CO_{2(g)}} \\ n_{Al_2O_{3(s)}} \\ n_{Al(OH)_{3(s)}} \\ n_{H_2O_{(l)}} \\ n_{OilBPF_{(l)}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 40 \\ 400 \\ 100 \\ 0 \\ 0 \\ n_1 \\ n_2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$0 \leq n_1 \leq 100 \; e \; 0 \leq n_2 \leq 100$

- **Caso 2**

$$\begin{bmatrix} n_{H_2O_{(g)}} \\ n_{N_{2(g)}} \\ n_{O_{2(g)}} \\ n_{CO_{2(g)}} \\ n_{Al_2O_{3(s)}} \\ n_{Al(OH)_{3(s)}} \\ n_{H_2O_{(l)}} \\ n_{OilBPF_{(l)}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 20 \\ 400 \\ 100 \\ 0 \\ 0 \\ n \\ n \\ 0 \end{bmatrix}$$

$0 \leq n \leq 100$

Vale lembrar que, dos 40 moles de vapor d'água definidos para o caso 1, 20 moles constituem a corrente de gás que entra no reator, enquanto que os outros 20 moles fazem parte da carga de óleo para atomizar a queima.

Dessa forma, de acordo com os parâmetros expostos no Capítulo 3, são definidas as variáveis de carga da seguinte maneira:

- **Caso 1**

$$\underline{W} = [21](\text{mol/s}); \qquad \underline{\underline{X}}_W = \begin{bmatrix} 0{,}9524 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}0476 \end{bmatrix}; \qquad \underline{T}_W^t = [500](\text{K}); \qquad \underline{P}_W^t = [1](\text{bar});$$

$$\underline{F} = [n_1 + n_2]; \qquad \underline{\underline{X}}_F = \begin{bmatrix} 0 \\ \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \\ \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \end{bmatrix}; \qquad \underline{T}_F^t = [320](\text{K}); \qquad \underline{P}_F^t = [1](\text{bar});$$

$0 \leq n_1 \leq 100 \; e \; 0 \leq n_2 \leq 100$

$$\underline{G} = [520](\text{mol/s}); \qquad \underline{\underline{X_G}} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 \\ 0{,}7923 \\ 0{,}1923 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \qquad \underline{T_G^t} = [500](\text{K}); \qquad \underline{P_G^t} = [1](\text{bar});$$

- **Caso 2**

$$\underline{W} = [0]; \qquad \underline{\underline{X_W}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \qquad \underline{T_W^t} = [T]; \quad 300 \leq T \leq 500 \qquad \underline{P_W^t} = [1](\text{bar});$$

$$\underline{F} = [2n](\text{mol/s});; \quad 0 \leq n \leq 100 \qquad \underline{\underline{X_F}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \end{bmatrix}; \qquad \underline{T_F^t} = [320](\text{K}); \qquad \underline{P_F^t} = [1](\text{bar});$$

$$\underline{G} = [520](\text{mol/s});; \qquad \underline{\underline{X_G}} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 \\ 0{,}7923 \\ 0{,}1923 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}; \qquad \underline{T_G^t} = [500](\text{K}); \qquad \underline{P_G^t} = [1](\text{bar});$$

4.1.2 Determinação dos Parâmetros da Função Sigmoidal

O trabalho englobou o uso de duas funções sigmoidais, uma para ativação da reação de transformação do hidróxido de alumínio em alumina e outra para chaveamento da reação de equilíbrio líquido-vapor da água.

A calibração dessas funções é de grande importância não somente para a simulação do reator com apenas um vértice, mas também para determinação dos parâmetros λ utilizados em simulações futuras.

- Sigmóide de conversão do $Al(OH)_3$

Foi escolhido um conjunto de valores para λ e executada a função desenvolvida em MATLAB para cálculo do equilíbrio dinâmico do vértice do reator (R). Dentre os diversos resultados obtidos, observaram-se os que apresentavam melhor convergência em todos os pontos do domínio, assim como a quantidade de iterações envolvidas no cálculo.

Para efeito de exemplificação, é apresentado na Figura 4-2, Figura 4-3 e Figura 4-4 o comportamento da função sigmoidal para dois valores do parâmetro λ, assim como seu efeito de convergência na busca do equilíbrio termodinâmico do vértice.

É observado na Figura 4-2 que, para λ = 0,10 a função sigmoidal apresenta uma maior inclinação durante a ativação da reação, implicando em uma conversão mais rápida dos reagentes, ou seja, alcança-se a taxa máxima de reação em um intervalo muito curto de temperatura.

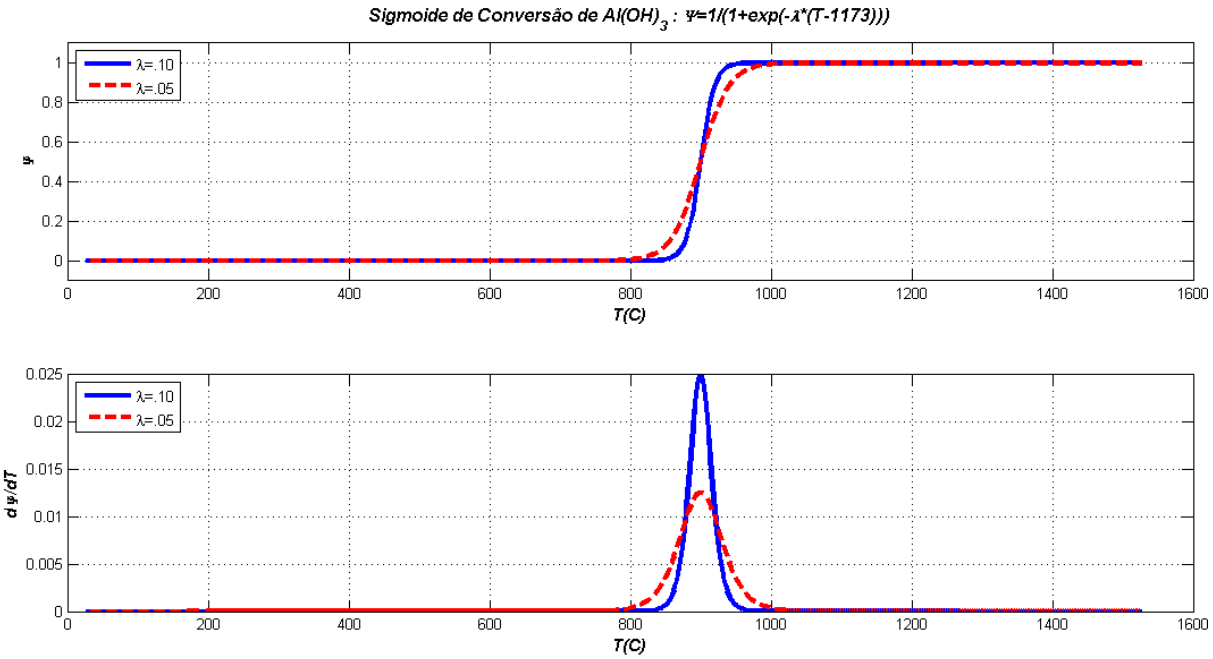


Figura 4-2: Sigmóide de conversão do $Al(OH)_3$ em Al_2O_3.

A Figura 4-3 e a Figura 4-4 mapeiam os pontos (no caso 100% dos pontos convergiram) sobre o domínio do gráfico que representam a composição da carga de sólidos em que houve a convergência dos resultados, considerando λ = 0,05 e λ = 0,10, respectivamente.

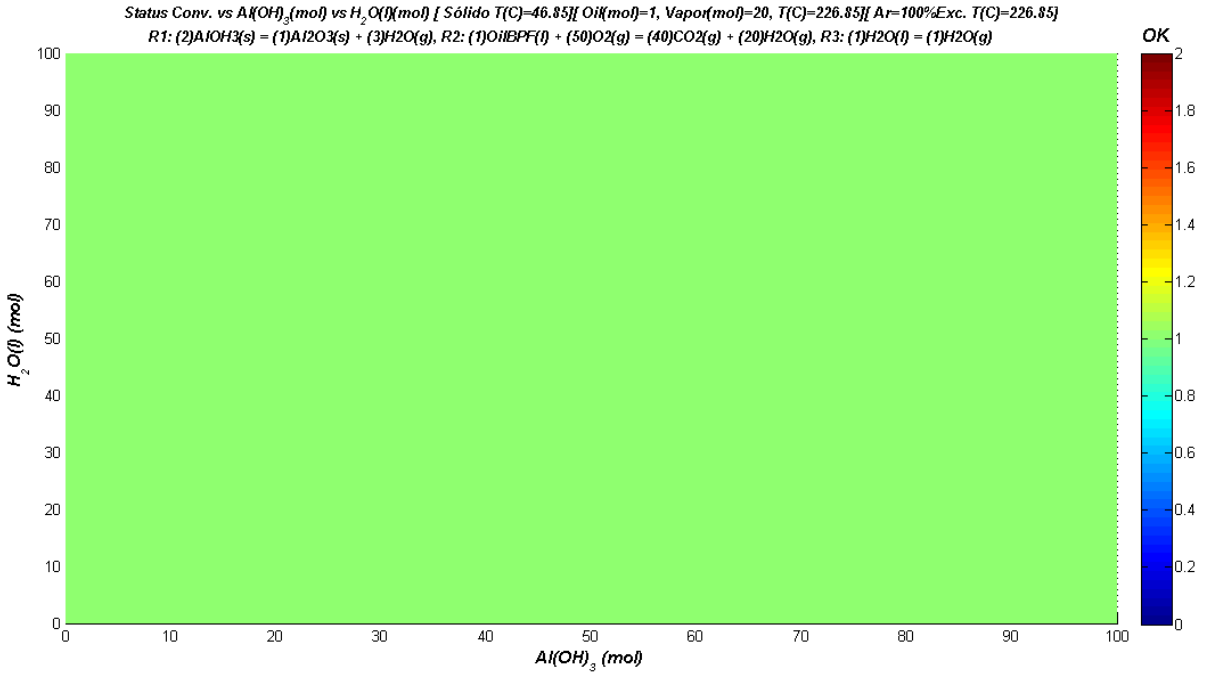


Figura 4-3: Pontos de convergência para sigmoide de conversão com λ=0,05 : 100% de convergência.

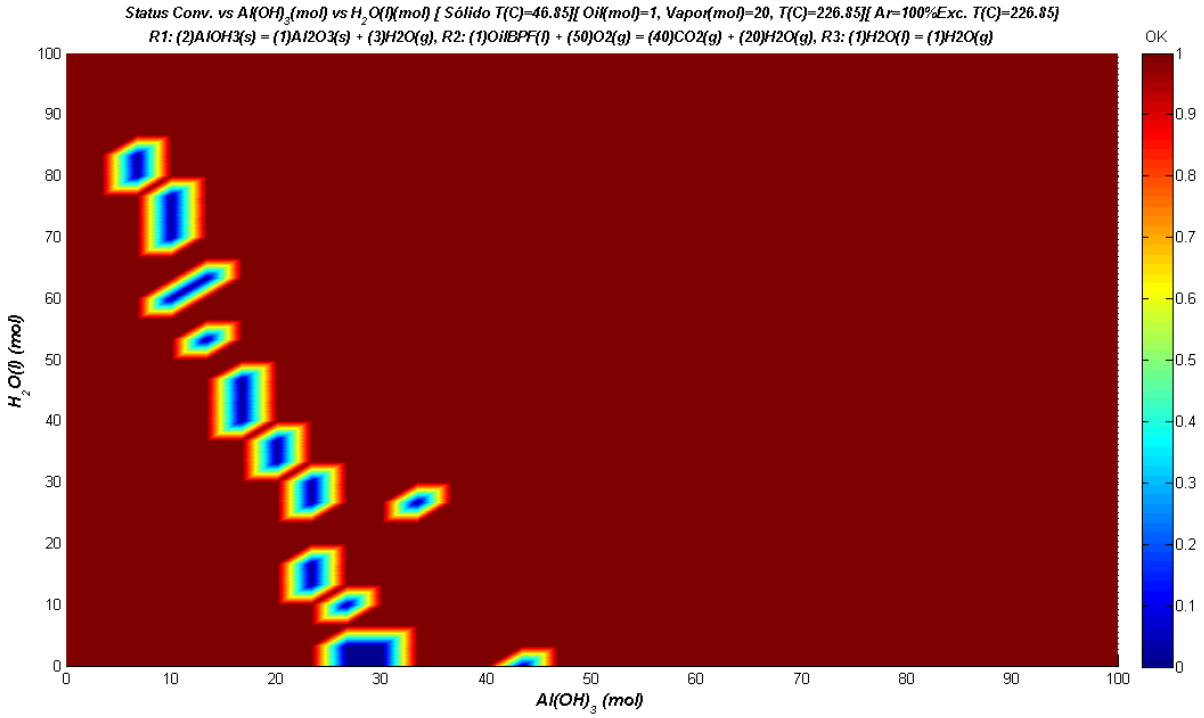


Figura 4-4: Pontos de convergência para sigmoide de conversão com λ=0,10 : 85% de pontos de convergência

Conforme pode ser observado, a resolução termodinâmica do problema apresenta uma maior robustez de convergência numérica para baixos valores de λ, ou seja, quando utiliza-se uma rampa sigmoidal mais suave durante a conversão do hidróxido de alumínio em alumina.

Este resultado pode ser vinculado ao fato que o método numérico percorre uma extensa faixa de temperaturas em busca do equilíbrio dinâmico do sistema, de forma que o passo entre sucessivas temperaturas pode criar uma descontinuidade no modelo caso este seja maior do

que o intervalo de inclinação da sigmóide. Assim, a inclinação mais suave aumenta a probabilidade do modelo em percorrer a rampa da taxa de conversão.

- Sigmóide de secagem (reação 3)

Chama-se de secagem a etapa da reação de equilíbrio em que a água presente na carga de sólidos é transformada em vapor devido à alta temperatura do reator.

Para determinação do parâmetro λ desta sigmóide, levou-se em consideração o já conhecido comportamento do processo de vaporização da água. Foi feita uma variação nos valores de λ visando à obtenção de uma função sigmoidal ajustada, obedecendo à condição de, em T=100 ^{o}C, a reação de evaporação estar totalmente ativada (Ψ=1).

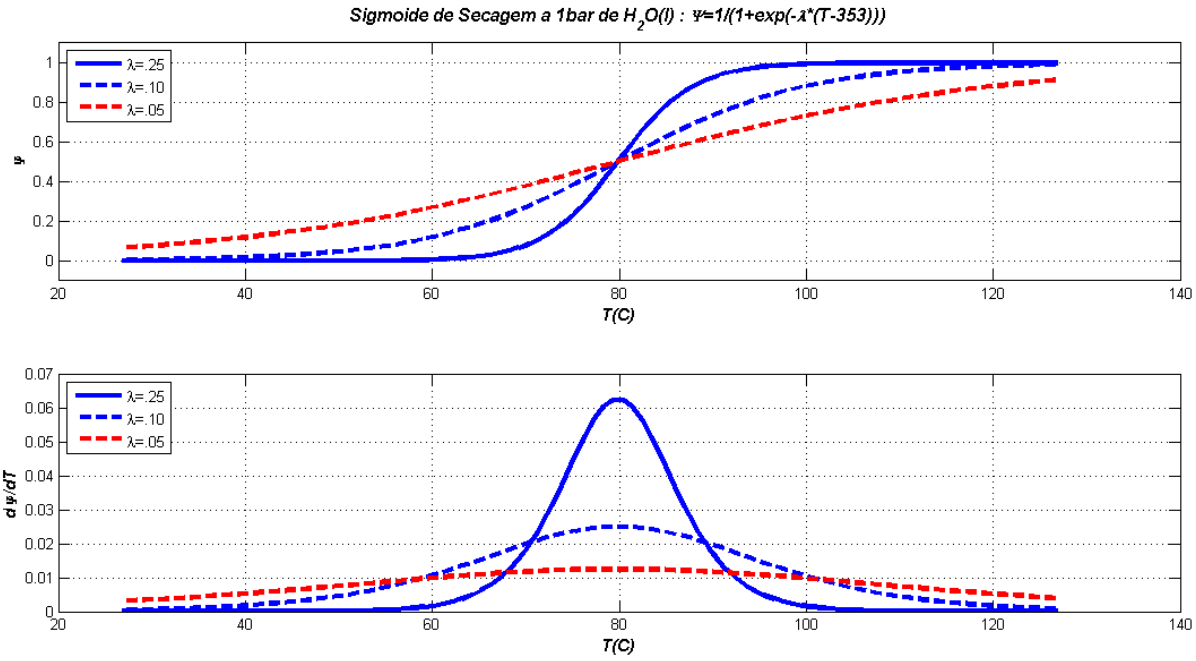


Figura 4-5: Sigmóide de secagem.

Considerando o critério estabelecido para seleção do parâmetro λ da reação 3, observa-se na Figura 4-5 que o melhor valor para satisfazer o comportamento da função sigmoidal é λ=0,25.

Na Figura 4-6 pode ser conferida a convergência do modelo sobre o domínio da função, a qual determina a quantidade em moles da carga de água líquida que entra no reator pela temperatura de entrada do ar, comprovando a eficiência do valor do parâmetro selecionado.

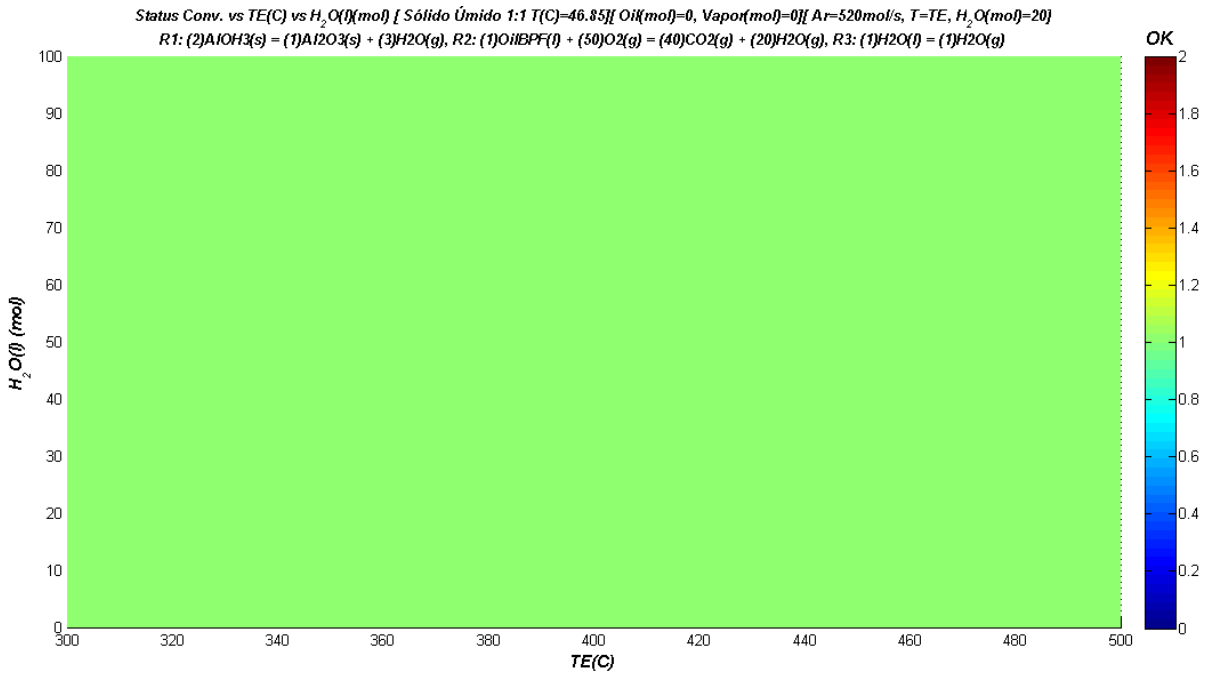


Figura 4-6: Pontos de convergência para sigmoide de secagem com λ=0,25.

4.1.3 Caso 1 – Variação da Carga de Sólidos

A composição da carga de sólidos é um parâmetro importante para o estudo de reatores de calcinação. Embora a corrente de hidróxido que entra na unidade de calcinação passe por alguns pré-aquecedores, a carga de sólidos do reator ainda apresenta certa quantidade de água.

As Figuras a seguir mostram o comportamento de algumas variáveis de processo, tais como temperatura, quantidade de reagentes consumidos e quantidades de produtos formados, após ser atingido o equilíbrio dinâmico do sistema, para diferentes composições da carga de sólidos, ou seja, diferentes proporções de hidróxido de alumínio e água na entrada do calcinador.

A Figura 4-7 mostra que quanto maior a carga de sólidos, menor será a temperatura do meio reacional quando obtido o equilíbrio dinâmico. Isso porque a reação de transformação do hidróxido de alumínio em alumina (reação 1) é bastante endotérmica e, quanto mais moles de $Al(OH)_3$ estiverem envolvidos na conversão, maior será a quantidade de calor retirado do sistema.

Outro fator que deve ser observado é o comportamento da temperatura quando se varia a quantidade de água na carga. Quanto mais água presente na carga inicial, menor será a temperatura de equilíbrio do sistema, devido principalmente à quantidade de energia envolvida na vaporização desta molécula.

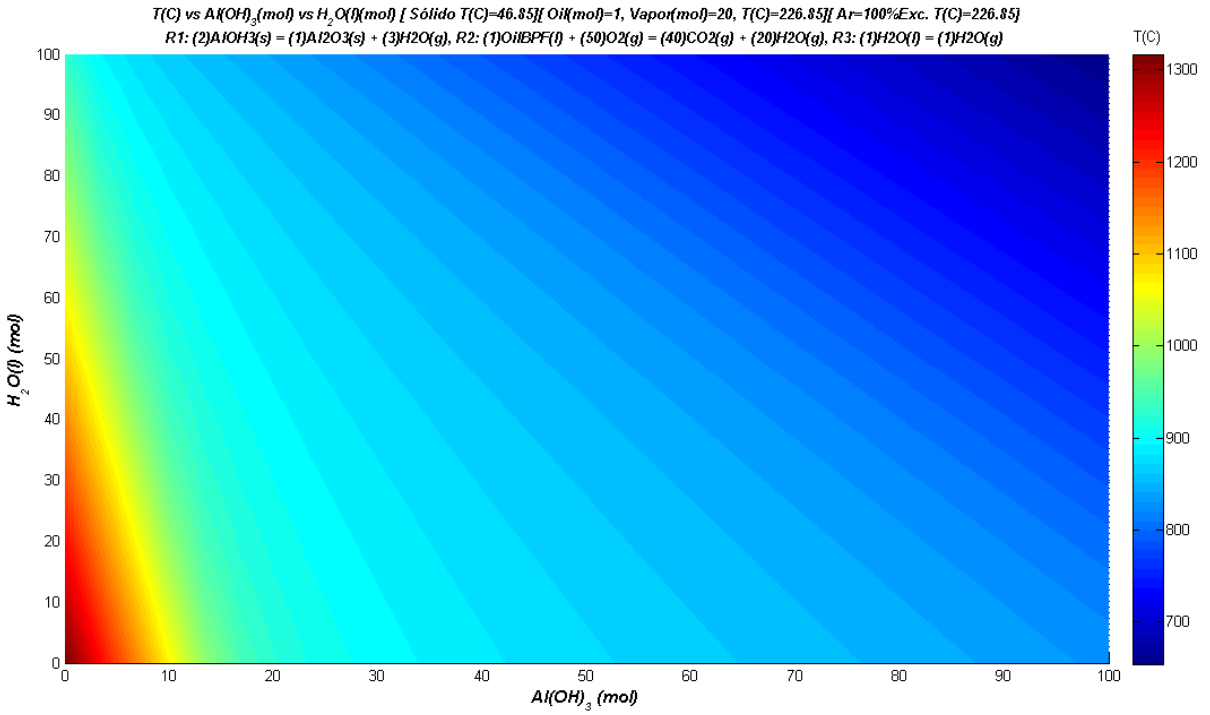


Figura 4-7: Temperatura do meio reacional após equilíbrio dinâmico para diferentes cargas de sólido.

A Figura 4-8 apresenta a quantidade de hidróxido que permanece no meio reacional, mesmo após atingido o equilíbrio dinâmico. Representa o excesso de $Al(OH)_3$ presente na carga inicial, e pode ser justificado pelo fato de que, no caso simulado, a quantidade de calor cedida ao sistema pela reação de combustão do óleo BPF é constante. Desta forma, a partir de uma determinada quantidade de reagentes, não existe temperatura suficiente para ativação da reação de conversão do hidróxido em alumina.

Vale observar que, quanto maior a quantidade de água na carga, maior será a quantidade de hidróxido de alumínio que não reage. Isto porque, conforme observado na Figura 4-7 a presença de água na carga ajuda a reduzir a temperatura do meio reacional, consequentemente desativando a reação de conversão em uma quantidade menor de moles do hidróxido de alumínio.

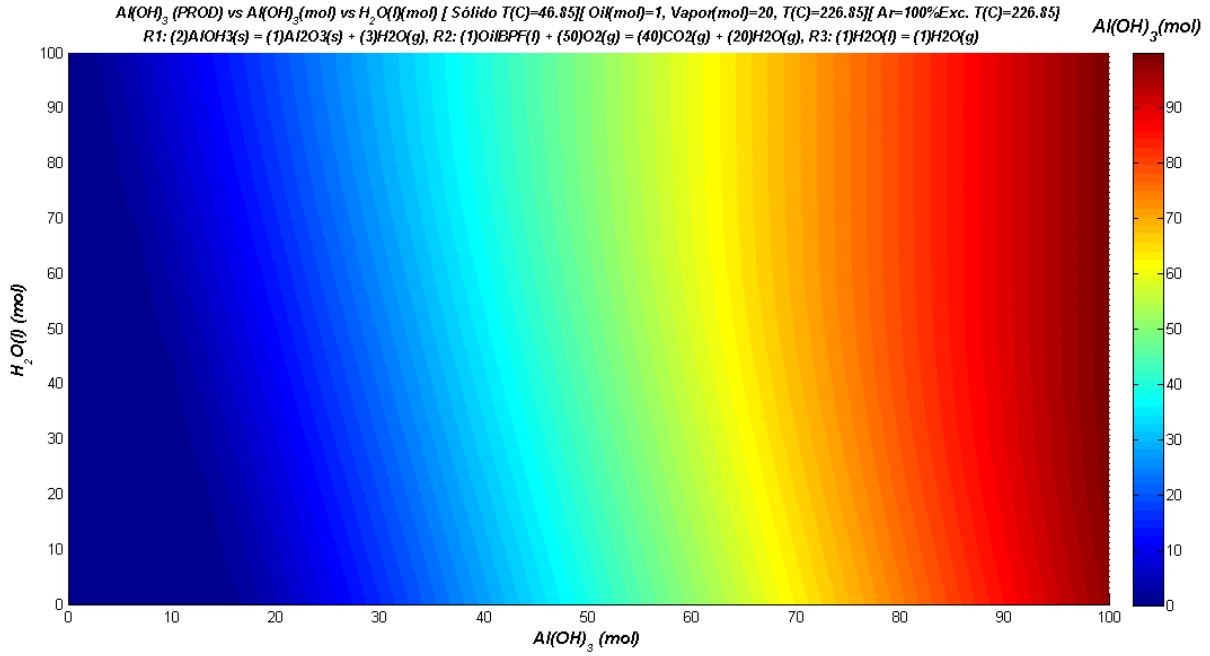


Figura 4-8: Quantidade molar de $Al(OH)_3$ que permanece sem reagir após atingido o equilíbrio dinâmico.

A Figura 4-9 mostra a quantidade de alumina produzida variando a composição de entrada na corrente de hidróxido. Mais uma vez é mostrado que, por questões termodinâmicas, quanto maior a quantidade de água líquida na entrada do reator, menor será a conversão do hidróxido em alumina.

É observado também que, conforme se aumenta a quantidade de hidróxido, a quantidade de alumina produzida vai aumentando, até que se chega ao ponto no qual a quantidade excessiva de alumina reduz a temperatura do sistema, inibindo a reação de conversão. Após esta temperatura, ou "ponto de virada", nota-se uma participação mais ativa da água reduzindo a taxa de conversão do hidróxido em alumina.

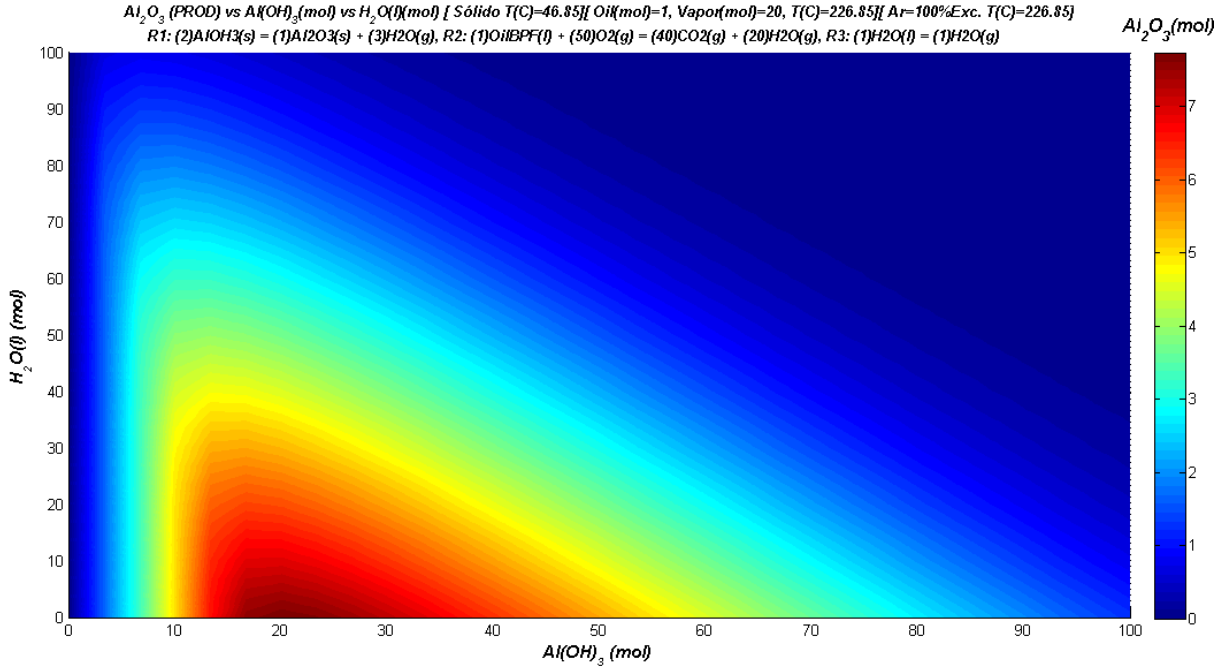


Figura 4-9: Quantidade molar de alumina formada depois de atingido o equilíbrio dinâmico do sistema.

A Figura 4-10 representa o comportamento do grau de avanço da reação de conversão do hidróxido de alumínio em alumina. Seu perfil é bastante semelhante ao da Figura 4-9 e evidencia a composição que produz máxima conversão em alumina.

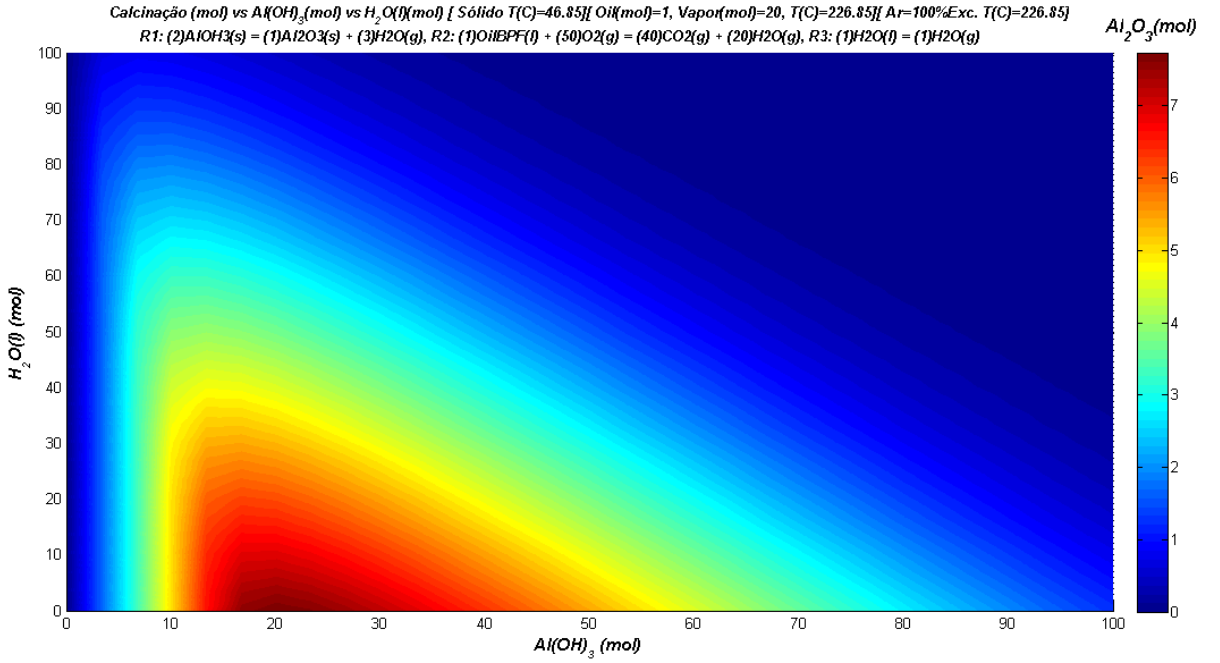


Figura 4-10: Grau de avanço da reação de conversão após atingido o equilíbrio dinâmico do sistema.

A Figura 4-11 mostra que, devido à alta temperatura de equilíbrio obtido para o sistema, toda a água líquida é convertida em vapor.

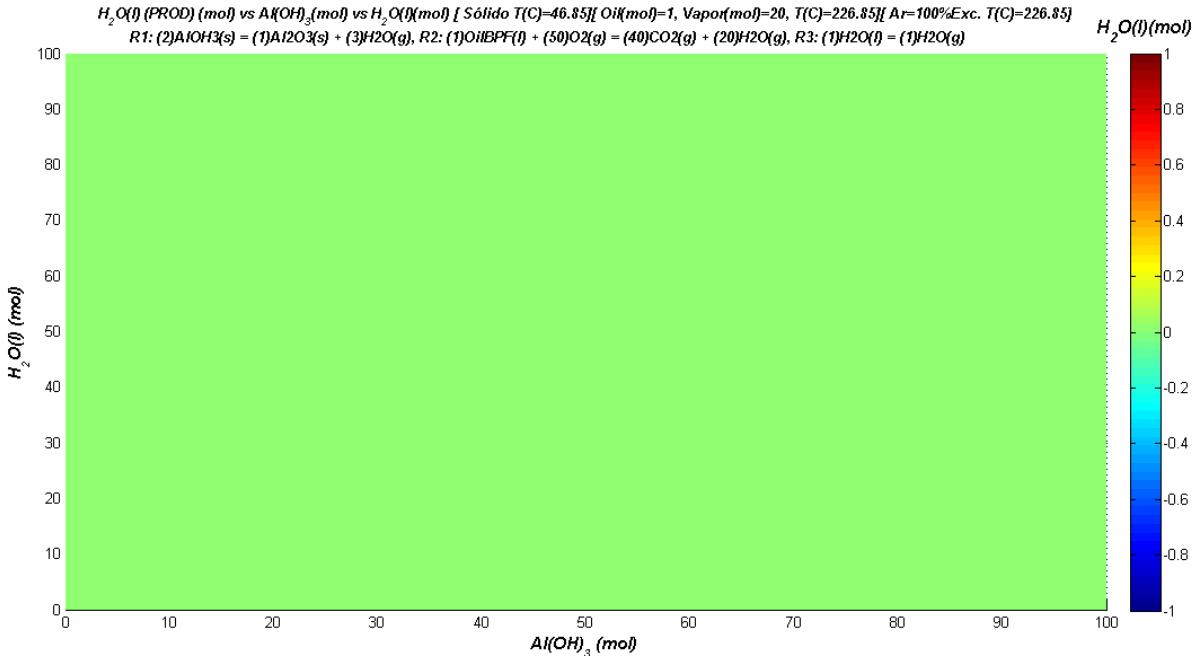


Figura 4-11: Quantidade molar de $H_2O_{(l)}$ que permanece no sistema após atingido o equilíbrio dinâmico.

A Figura 4-12 mostra a quantidade de vapor d'água formado depois de estabelecido o equilíbrio dinâmico do sistema ao se variar a composição da carga de sólidos. O vapor d'água pode ser considerado produto das três reações envolvidas no sistema, sendo que a reação de combustão, por ser uma reação completa, não sofre influência na variação da composição da carga. Assim, o efeito mais significativo na produção de vapor d'água está relacionado com a eficiência da reação de conversão do hidróxido, que forma, além da alumina, moléculas de água.

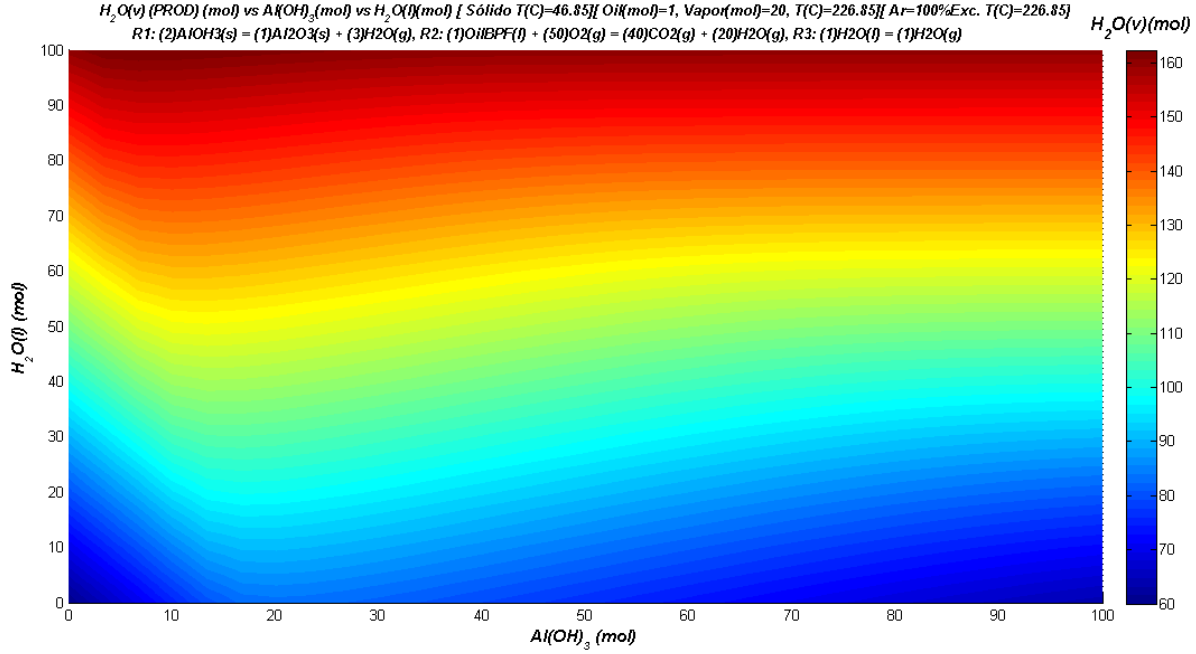


Figura 4-12: Quantidade molar de vapor d'água formado depois de atingido o equilíbrio dinâmico do sistema.

A Figura 4-13 mostra que a toda água líquida que entra no reator é evaporada quando atingido o equilíbrio dinâmico, independente da quantidade de hidróxido de alumínio presente na carga, em consistência com a Figura 4-11 apresentada anteriormente.

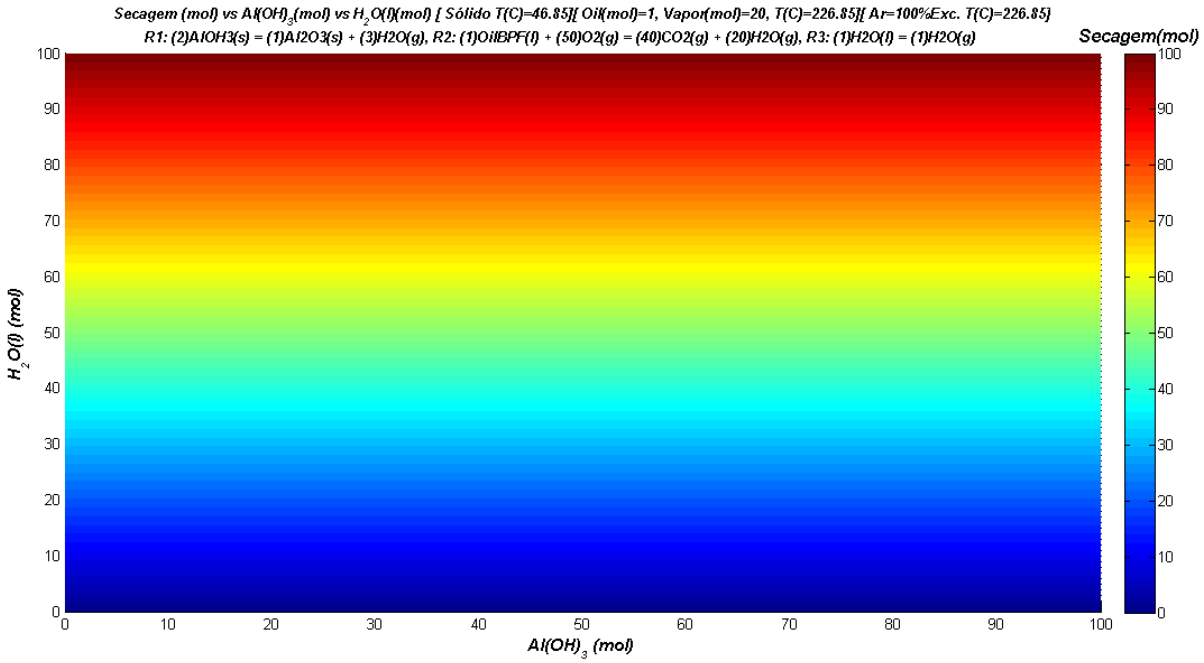


Figura 4-13: Secagem da carga de entrada.

A Figura 4-14 representa a quantidade de iterações que são necessárias para se atingir o equilíbrio dinâmico. Observa-se que os maiores índices de iterações ocorreram nas regiões com maior conversão de alumina, ou seja, nas regiões em que a reação 1 permaneceu ativada por mais tempo, porém a convergência foi sempre assegurada em todos os casos.

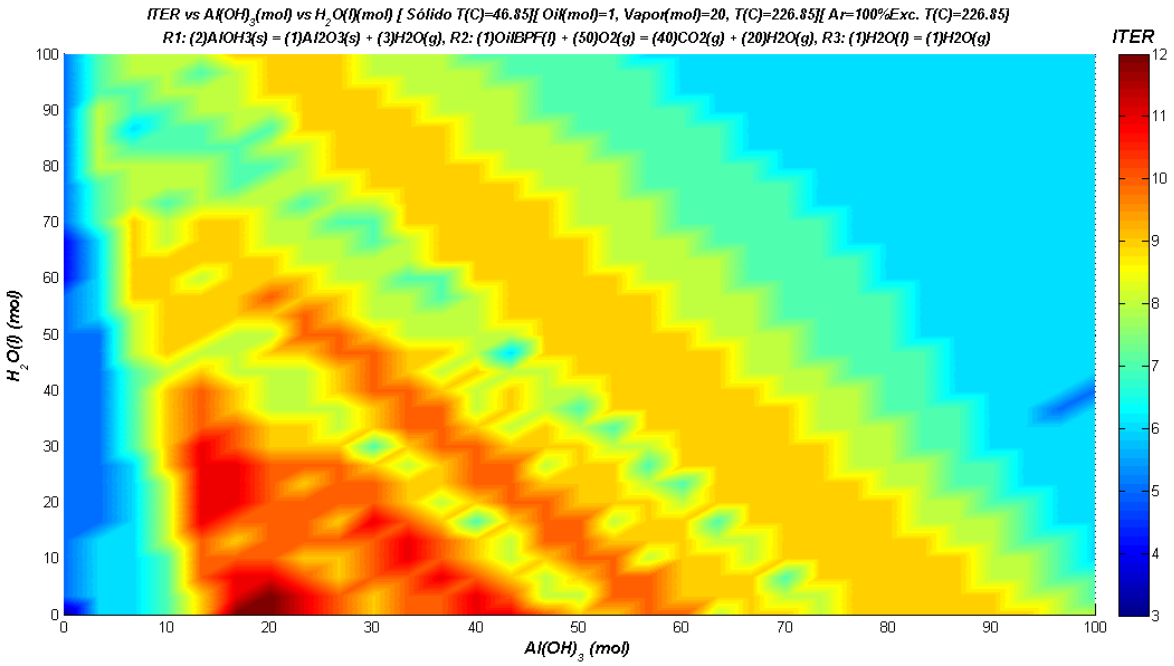


Figura 4-14: Mapa de consumo de iterações.

4.1.4 Caso 2 – Secagem da Carga de Sólidos em Contra Corrente

Outro fator que causa grande influência no rendimento dos calcinadores é a temperatura na qual o ar entra no equipamento.

As Figuras a seguir mostram a influência da temperatura do ar de entrada para diferentes quantidades da carga de sólidos, na temperatura de equilíbrio dinâmico, assim como na composição final de água no sistema.

A Figura 4-15 demonstra que, quanto maior a temperatura de entrada do ar, maior será a temperatura do equilíbrio dinâmico, assim como, quanto mais água no estado líquido existir na carga inicial, menor será a temperatura final do meio reacional, pois parte da energia do sistema será utilizada na evaporação desta molécula.

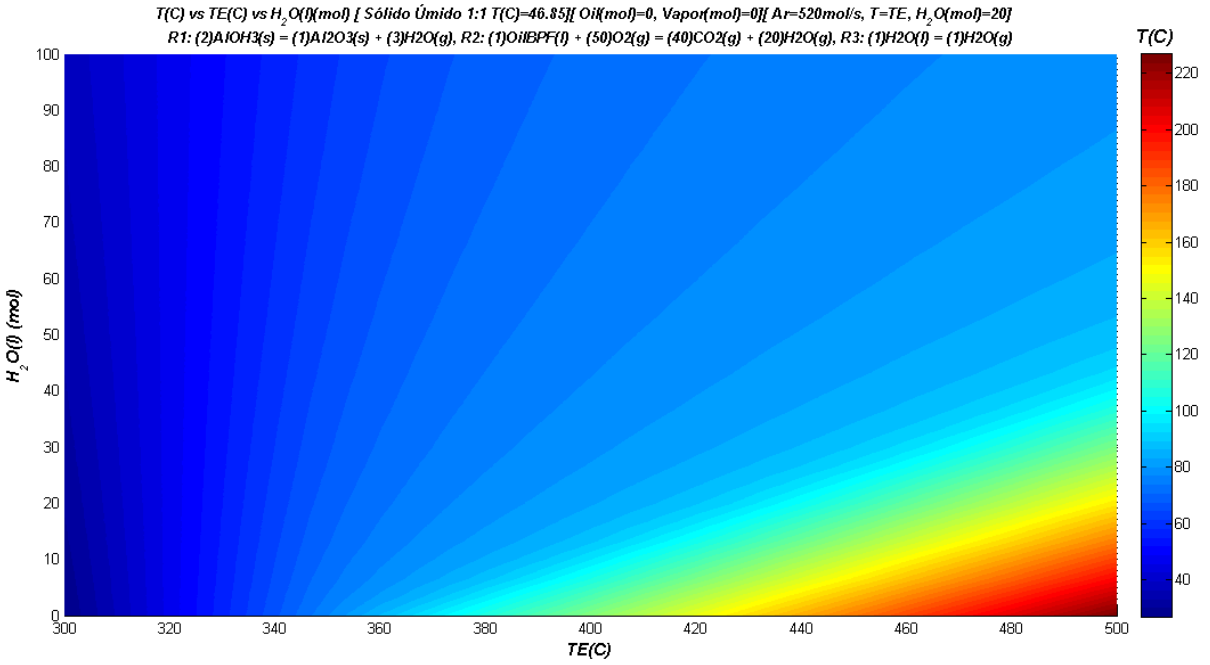


Figura 4-15: Temperatura do meio reacional após equilíbrio dinâmico para diferentes temperaturas de entrada de ar e diferentes cargas de sólido.

A Figura 4-16 confirma que, quanto a maior a temperatura de entrada do ar, menor será a quantidade de água na fase líquida presente no equilíbrio dinâmico, assim como, quanto maior a quantidade de água na corrente de entrada, maior será a necessidade de energia para vaporização completa das moléculas, ocasionando que uma maior quantidade de moléculas não sofra evaporação.

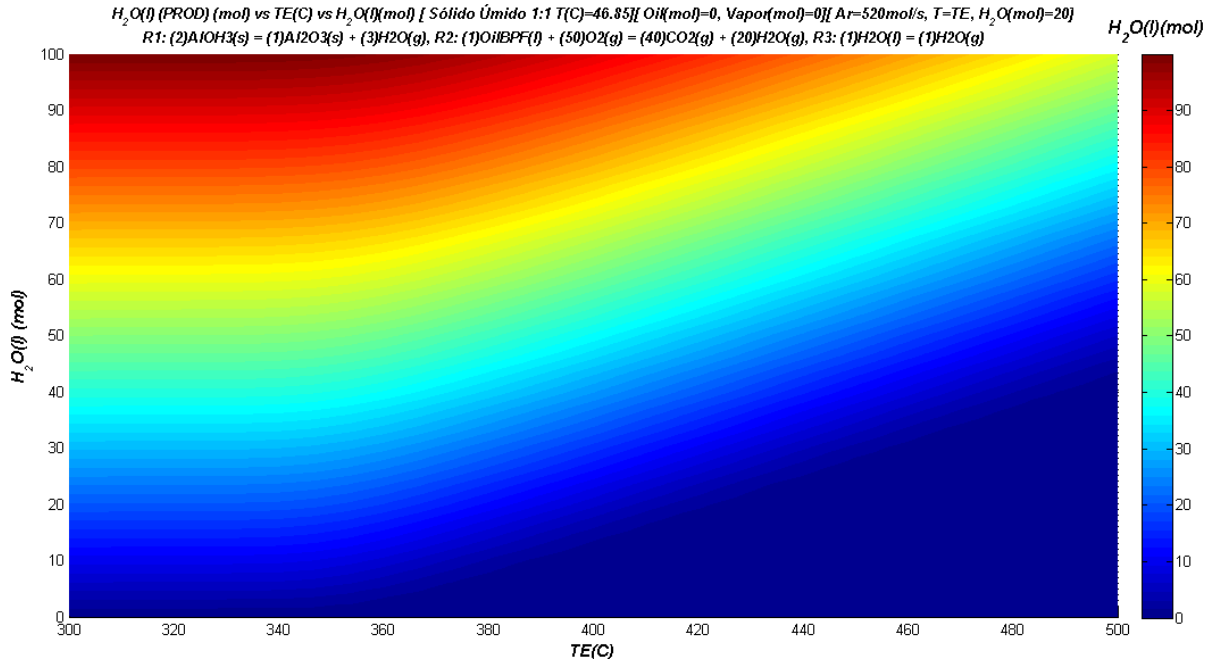


Figura 4-16: Quantidade de água líquida existente após alcançado o equilíbrio dinâmico.

A Figura 4-17 apresenta a quantidade de água vaporizada presente no equilíbrio dinâmico. Destaca-se que quanto maior a temperatura e a quantidade de água líquida disponível na entrada do sistema, maior será a quantidade de vapor formada.

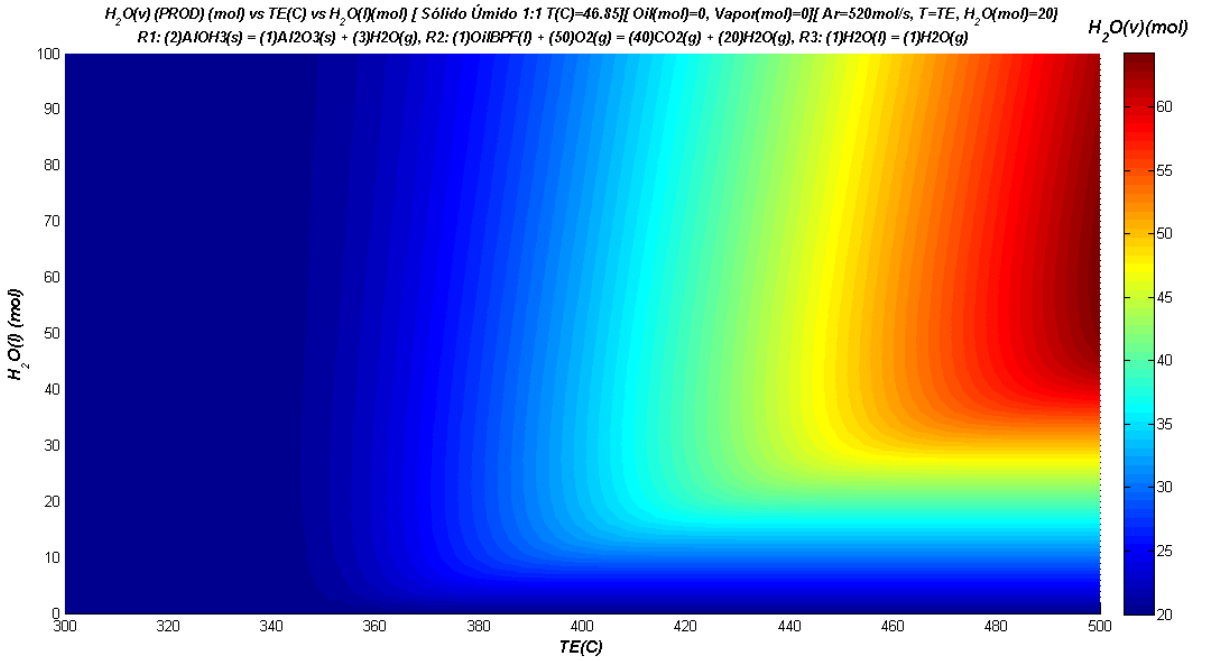


Figura 4-17: Quantidade de água vapor existente no sistema após alcançado o equilíbrio dinâmico.

A Figura 4-18 possui um comportamento bastante semelhante ao da Figura 4-17, e representa o comportamento do grau de avanço da reação de secagem. Nesse caso, pode ser observada a região na qual a reação apresenta maior rendimento.

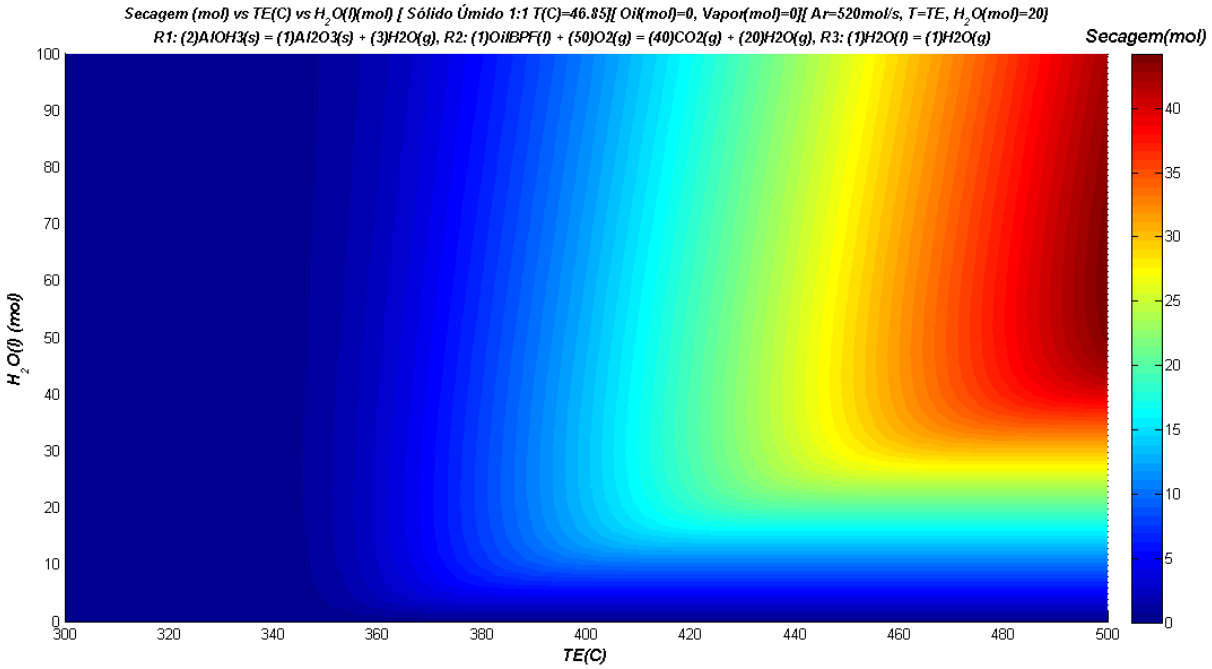


Figura 4-18: Grau de avanço da reação de secagem.

A Figura 4-19 representa a quantidade de iterações que são necessárias para se atingir o equilíbrio dinâmico do sistema. Observa-se que os maiores índices de iterações ocorrem nas regiões com maior rendimento da reação de secagem, ou seja, nas regiões em que, por existirem reagentes e temperatura suficientes, foi possível que a reação permanecesse ativada por mais tempo ($\psi \neq 0$).

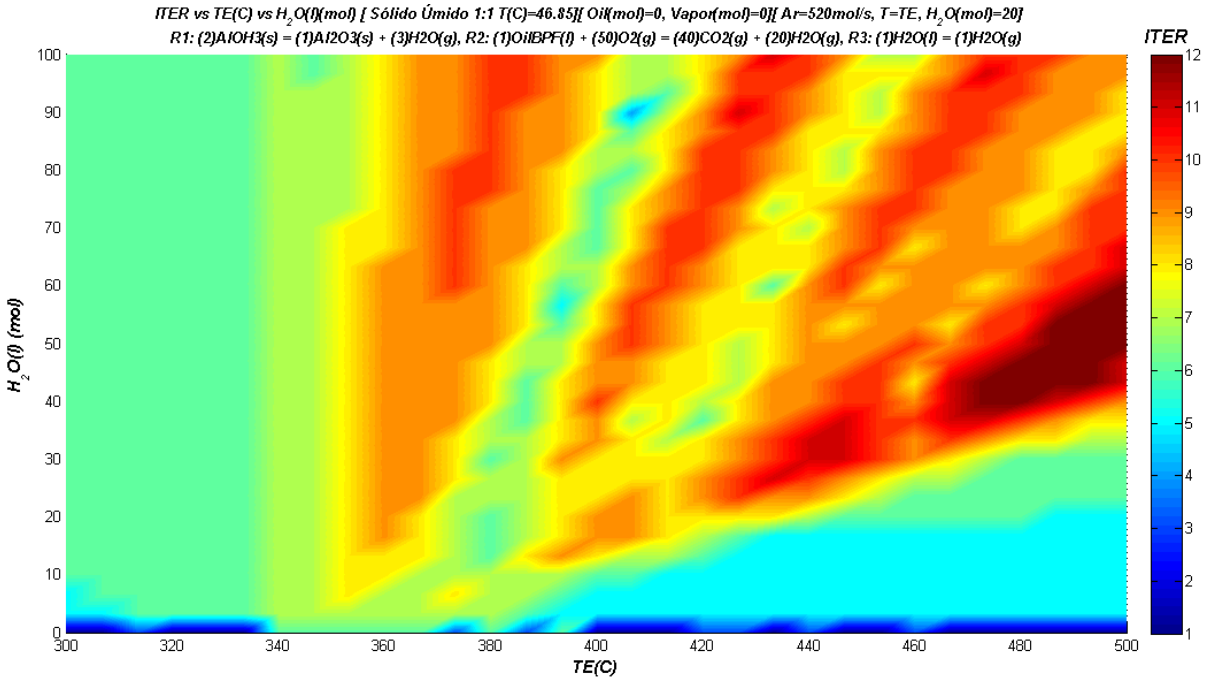


Figura 4-19: Temperatura do meio reacional após equilíbrio dinâmico para diferentes cargas de sólido.

4.2 ESTUDO DO MODELO DO REATOR COM VÉRTICES EM SÉRIE

Uma vez verificada a rotina para cálculo do equilíbrio termodinâmico em cada seção do reator, ou cada vértice, será apresentado a seguir um estudo sobre a integração em série destas unidades de cálculo, respeitando as condições mínimas de fluidização e da quantidade de momento transferida entre as correntes de sólido e gás.

O estudo encontra-se dividido em dois casos bases, onde em um primeiro momento será simulado um reator em leito fluidizado para calcinação do hidróxido de alumínio em digrafo com três vértices e, em seguida, o mesmo reator será simulado com uma quantidade maior de unidades de cálculo (10 vértices), com a finalidade de comparar os efeitos e precisão do modelo para as diferentes discretizações utilizadas.

4.2.1 Caso 1 – Modelagem do FBC em um Digrafo de 3 Vértices

O modelo do reator representado por um digrafo com três vértices é ilustrado na Figura 4-20, sendo o mesmo alimentado com uma carga de hidrato no vértice 3 e com uma carga de ar quente no vértice 1. A carga W com o óleo BPF alimenta o vértice 2 por meio da lança de combustão, gerando o calor necessário para a transformação do hidrato em alumina.

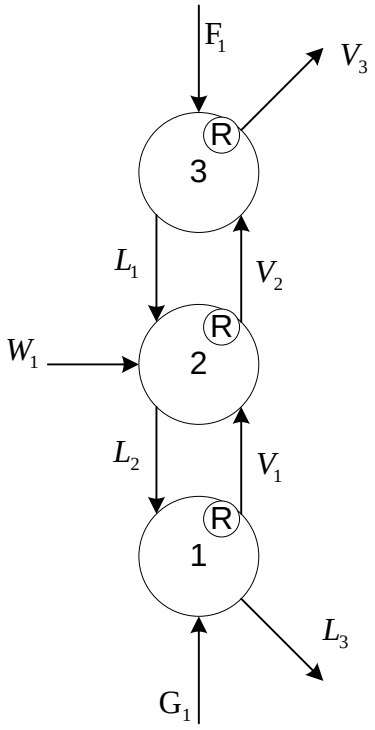


Figura 4-20: Modelo de reator com três vértices.

Determinado o modelo do digrafo, são definidas a seguir as matrizes de incidência que representam o modelo em estudo.

- Matrizes de incidência das arestas do tipo V

$$\underline{\underline{M}}_V^E = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad \underline{\underline{M}}_V^S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \underline{\underline{M}}_V = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

- Matrizes de incidência das arestas do tipo L

$$\underline{\underline{M}}_L^E = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad \underline{\underline{M}}_L^S = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad \underline{\underline{M}}_L = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- Matrizes de incidência das cargas G, F e W

$$\underline{M}_G = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \underline{M}_F = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \qquad \underline{M}_W = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Uma vez determinados os parâmetros estruturais do modelo, são definidos a seguir os valores das cargas de entrada que, por uma questão comparativa, é utilizada nos dois casos em estudo.

A carga de hidrato (ou licor branco rico) oriundo da etapa de precipitação, consiste de uma mistura do hidróxido de alumínio e água. Devido à existência de pré-aquecedores na entrada da unidade de calcinação, a temperatura desta corrente é considerada com um valor pouco acima da temperatura ambiente, próxima a 320 K. Por questões meramente ilustrativas, é adotada uma composição da polpa com a razão de 50% de $Al(OH)_3$ e 50% de $H_2O_{(l)}$.

Para a carga G, é utilizada a composição normal do ar (80% de N_2 e 20% de O_2) com o acréscimo de uma pequena quantidade de vapor d´água. O ar entra no reator com um excesso de 100% e a uma temperatura próxima a 500 K devido ao sistema de integração energética existente no fundo do reator que ajuda a resfriar a alumina produzida.

Todas as cargas definidas acima foram mensuradas para a queima de um mol de óleo, contudo, admite-se que a carga W ainda possui em sua composição 60 moles de vapor d´água com a finalidade de atomizar a queima do óleo combustível. Por questões de escoamento do óleo, bastante viscoso, a temperatura da carga W é assumida 500 K até a entrada da lança de queima.

Para a pressão de alimentação, as cargas de óleo e sólidos são consideradas atmosféricas (1bar), enquanto que para a carga de gás, força motriz da fluidização, é adotada uma pressão de 1,5 bar.

Carga de Óleo (W)	**Carga de Hidrato (F)**	**Carga de ar (G)**
$\underline{W} = [63]$ (mol/s)	$\underline{F} = [250]$ (mol/s)	$\underline{G} = [1560]$ (mol/s)
(60 $H_2O_{(g)}$ + 3 óleo BPF)	(125 $H_2O_{(l)}$ + 125 $Al(OH)_3$)	(60 $H_2O_{(g)}$ + 1200N_2 + 300O_2)
$\underline{X_W} = \begin{bmatrix} 0{,}9524 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}0476 \end{bmatrix}$	$\underline{X_F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\underline{X_G} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 \\ 0{,}7923 \\ 0{,}1923 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
$\underline{P_W} = [1{,}0]$ (bar)	$\underline{P_F} = [1{,}0]$ (bar)	$\underline{P_G} = [1{,}5]$ (bar)
$\underline{T_W} = [500]$ (K)	$\underline{T_F} = [320]$ (K)	$\underline{T_G} = [500]$ (K)

Por ser um método iterativo de cálculo, foram criadas duas funções erros para determinação do término da simulação. A função Erro1 é utilizada para determinar o somatório de erros da temperatura do vértice entre duas iterações sucessivas, enquanto a função Erro2 calcula o somatório de erros da vazão molar de todos os componentes, tanto para as correntes do tipo V quanto para as do tipo L.

$$Erro1 = \sum_{i=1}^{nv} \left| T_i^k - T_i^{k-1} \right| \qquad \text{(equação 4.1)}$$

$$Erro2 = \sum_{p=1}^{nx} \sum_{j=1}^{nc} \left| N_{p,j}^k - N_{p,j}^{k-1} \right| \qquad \text{(equação 4.2)}$$

Neste caso, “i” representa o índice do vértice, “j” o índice do componente, “p” o índice da corrente e “k” número da iteração. O índice nx representa o quantitativo de correntes V ou L, conforme aplicado.

Desta forma, realizou-se a simulação do reator de leito fluidizado com três vértices, no qual foram necessárias 234 iterações até que fosse atingida a convergência do modelo.

O critério de convergência aplicado consiste em garantir que os três erros analisados (temperatura, vazão da corrente V e vazão da corrente L) sejam inferiores a uma tolerância de 10^{-8}. A Figura 4-33 comprova, utilizando o perfil da função erro, a convergência obtida para o modelo.

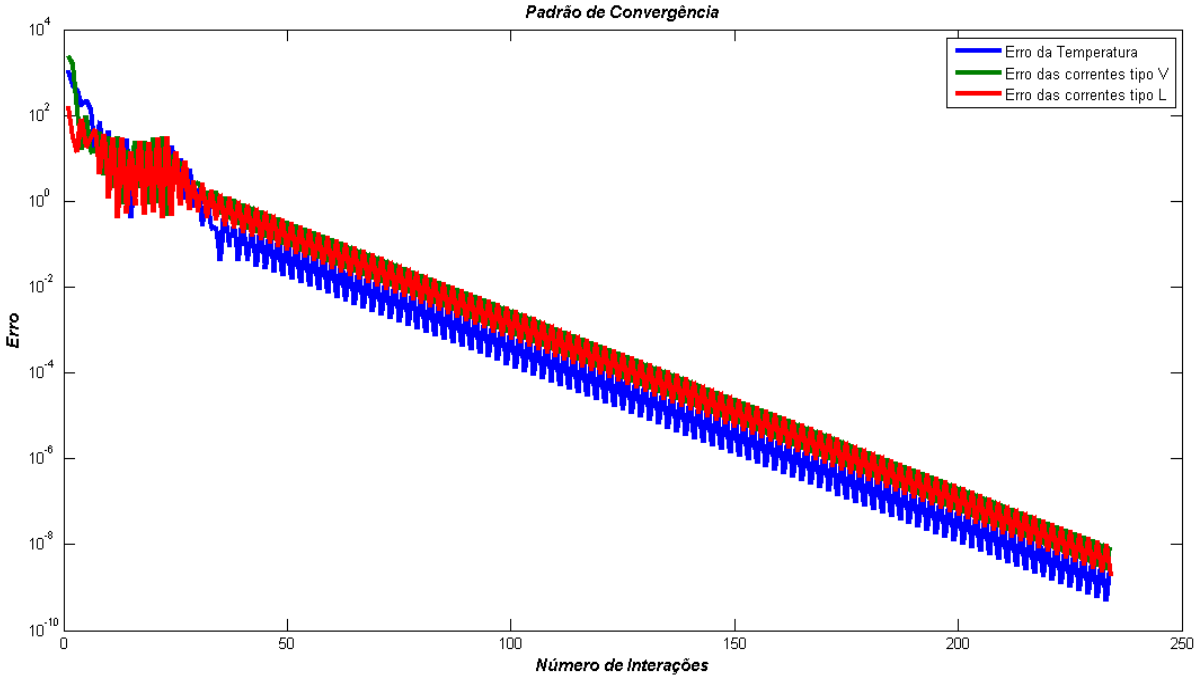


Figura 4-21: Padrão de convergência para o modelo com 3 vértices.

O modelo proposto para esta simulação apresenta a quantidade mínima de vértices necessária para discretizar um reator de leito fluidizado, ou seja, a existência de pelo menos um vértice para cada carga de alimentação. Dessa forma, não se espera que os resultados obtidos apresentem um perfil suave durante as transições entre vértices adjacentes, mas uma simples representação do caso em estudo.

A Figura 4-22 apresenta o perfil de temperaturas obtido para o reator de leito fluidizado. Pode-se observar que a região de máxima temperatura do reator encontra-se no vértice de queima do óleo combustível, vértice 2. Nota-se também o efeito substancial que o calor liberado na combustão exerce sobre os vértices adjacentes, uma vez que a temperatura final de equilíbrio encontra-se acima da temperatura de entrada das cargas de óleo e de gás.

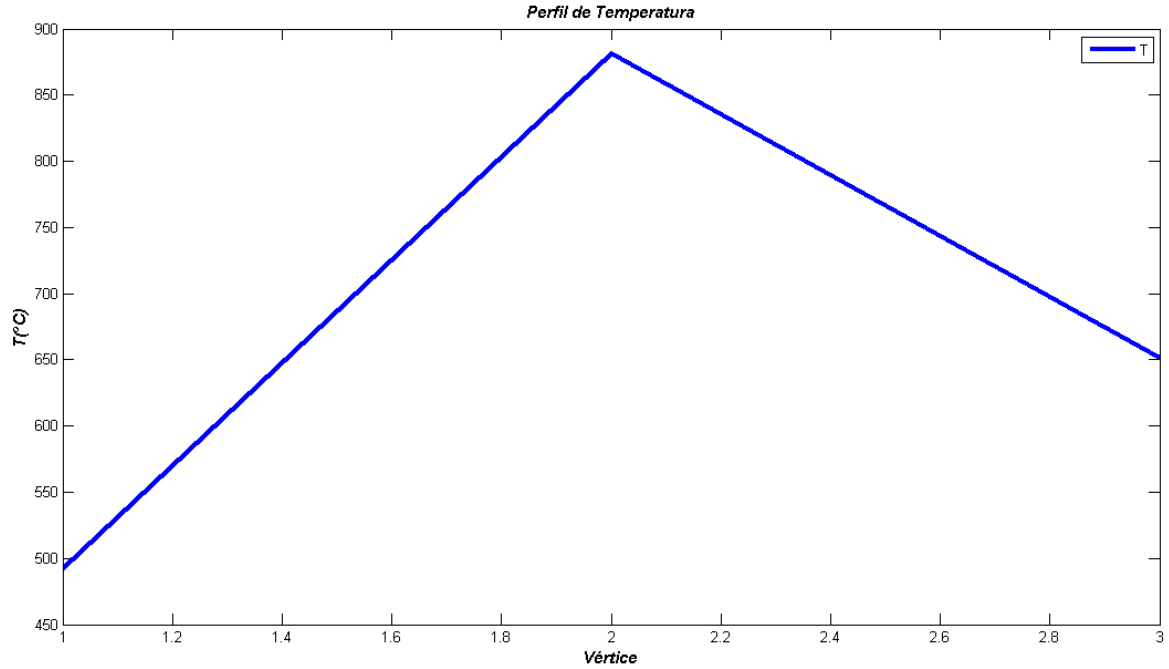


Figura 4-22: Perfil de temperatura para o modelo com 3 vértices.

A Figura 4-23 representa o perfil de pressão ao longo do reator, na qual pode ser observada uma queda de pressão praticamente linear, devido, principalmente, à perda de momento que o gás, o qual entra pressurizado no fundo do reator, sofre para a fluidização das partículas.

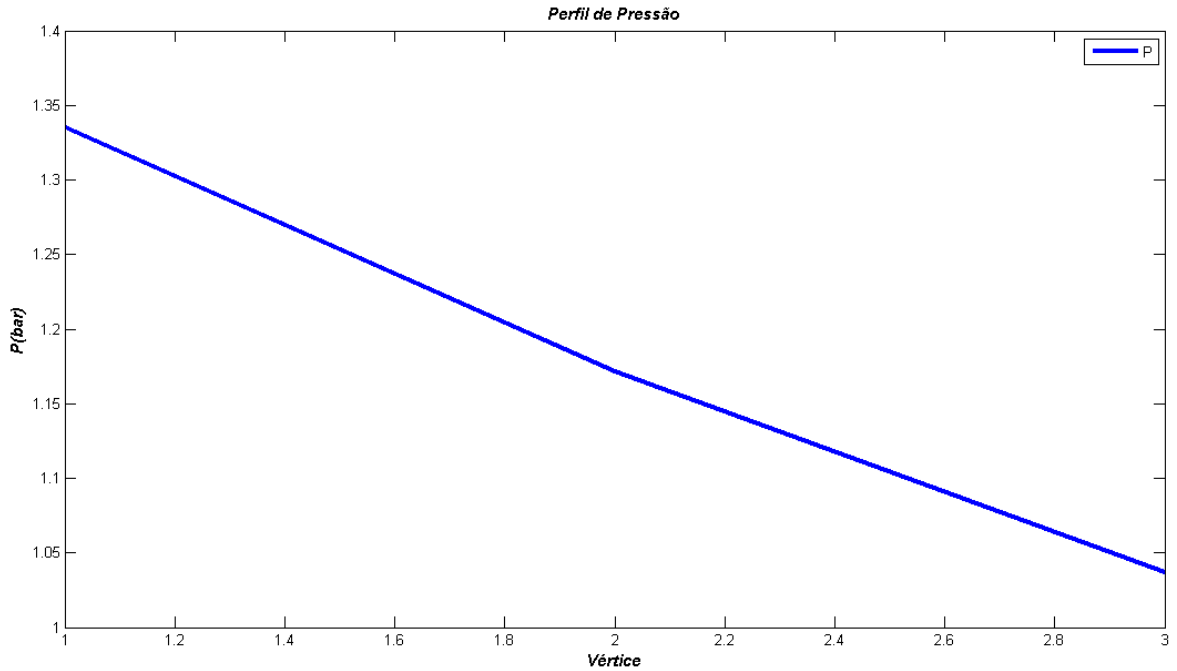


Figura 4-23: Perfil de pressão para o modelo com 3 vértices.

Como consequência da temperatura em cada estágio do reator e da composição das cargas de entrada, pode-se notar, com o auxílio da Figura 4-24 o grau de avanço de cada reação ao longo dos vértices.

A polpa de hidrato, que é carregada no reator com 125 moles de água na fase líquida, sofre uma desidratação quase que instantânea ao entrar no reator, devido à alta temperatura que o mesmo se encontra no topo. Em contrapartida, a reação de conversão do hidrato em alumina ocorre predominante na região central do reator, posição que possui calor suficiente para ativar esta reação altamente endotérmica. A reação de combustão, como esperado, ocorre no vértice 2 devido à posição da lança de queima de óleo.

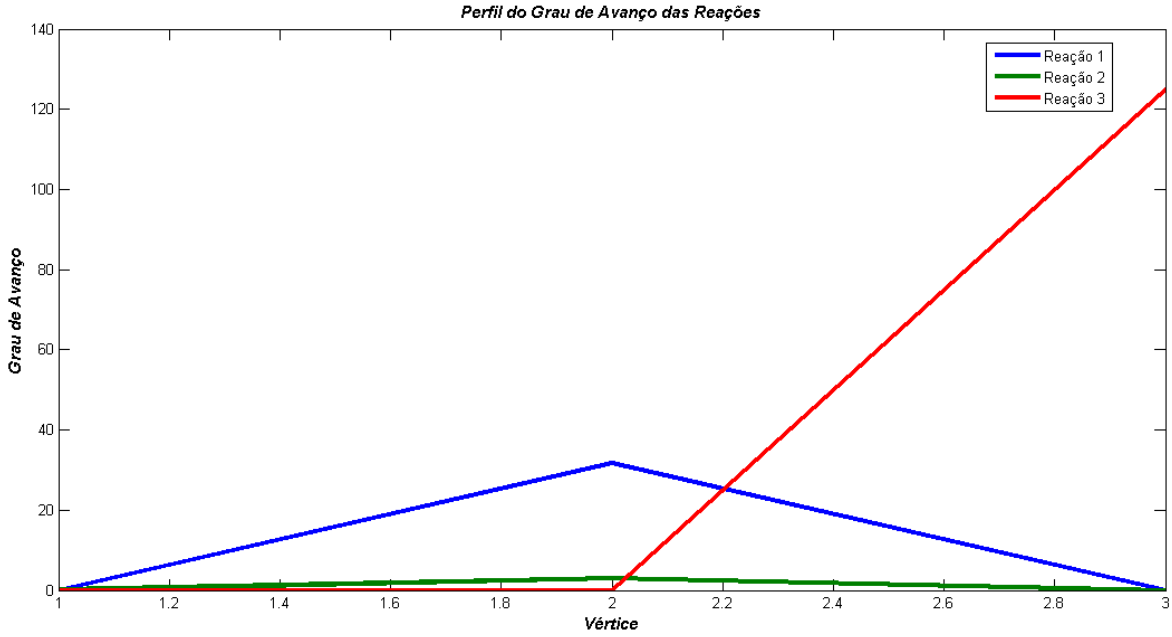


Figura 4-24: Perfil do grau de avanço das reações para o modelo com 3 vértices.

Outro resultado bastante importante a ser observado é a taxa de conversão do hidrato em produto final (alumina). A Figura 4-25 apresenta a composição molar de todos os componentes das correntes descendentes (L) que deixam o vértice. Pode-se notar que, embora a carga de sólidos no reator seja composta de 50% $H_2O_{(l)}$ e 50% $Al(OH)_3$, ao deixar o primeiro vértice, a composição varia para valores próximos de 80% de $Al(OH)_3$ e 20% de Al_2O_3. Observa-se que, para o caso modelado, a conversão final do hidrato em alumina não foi total, havendo um excesso com cerca de 45% de hidrato.

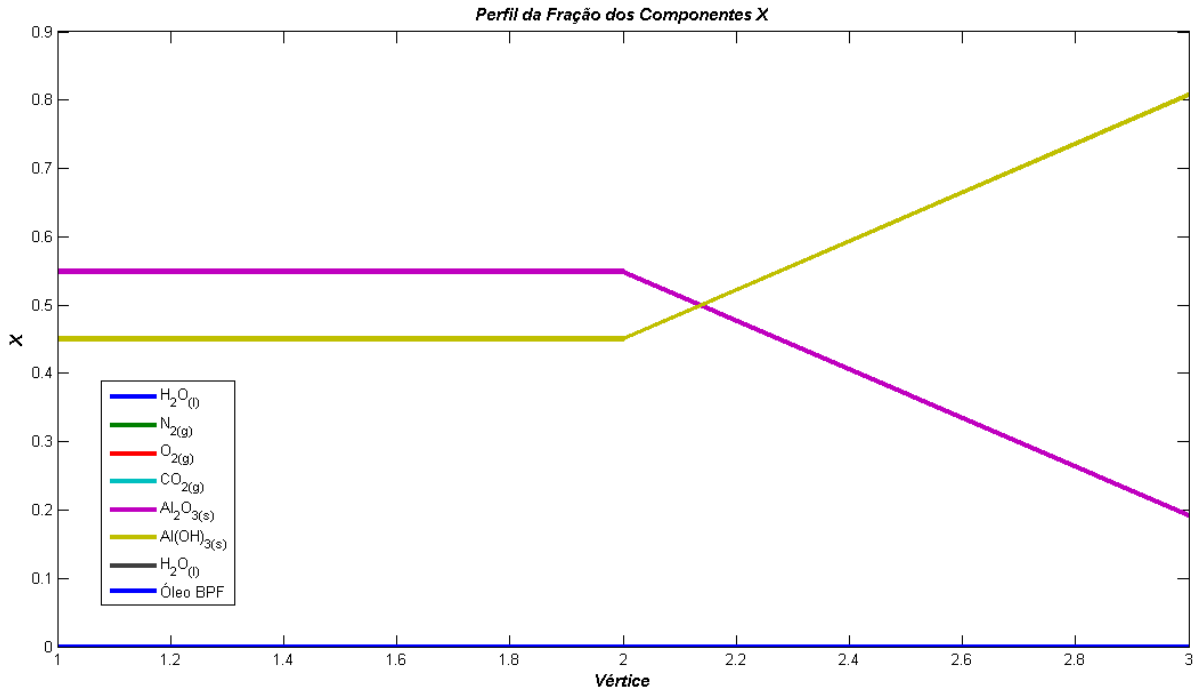


Figura 4-25: Perfil da fração molar dos componentes da corrente L para o modelo com 3 vértices.

Quanto à composição molar dos componentes presentes nas correntes gasosas, cabe destacar o aumento da composição do vapor d'água ao longo do reator, uma vez que esse componente está presente como produto em todas as reações envolvidas no problema. Além disso, observa-se o decaimento da composição de oxigênio até a região de queima, devido ao seu consumo durante o processo de combustão.

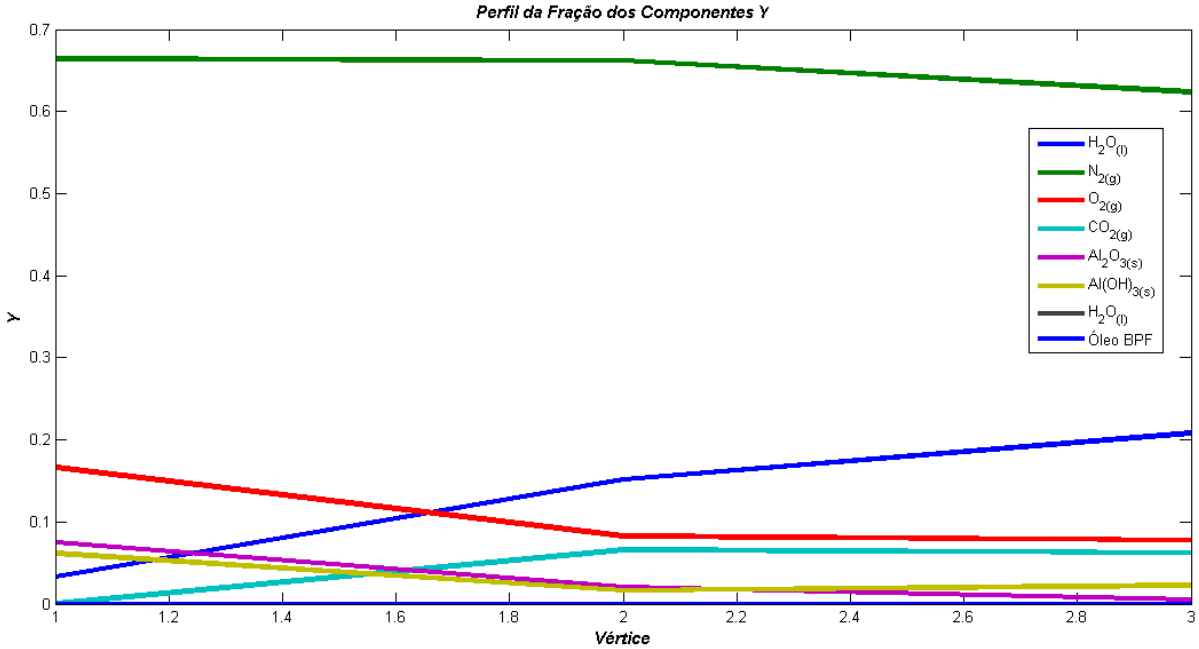


Figura 4-26: Perfil da fração molar dos componentes da corrente V para o modelo com 3 vértices.

A Figura 4-27 retrata o balanço mássico por componente em cada vértice. Neste caso, diversos pontos devem ser observados: a formação de água gasosa em todos os estágios do reator; que o nitrogênio permanece inerte durante todo o processo, contribuindo somente para os balanços térmico e de momento; o perfil inverso do oxigênio, consumido na combustão e do CO_2 produzido pela mesma reação; assim como outras constatações já mencionadas para os demais componentes.

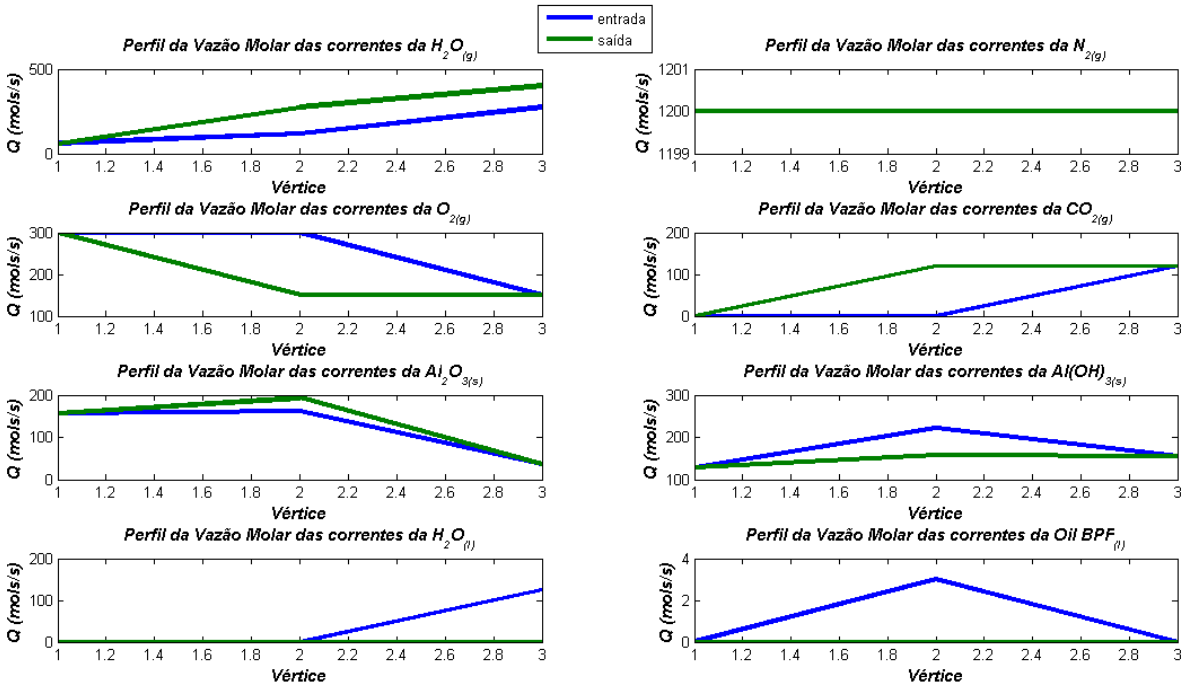


Figura 4-27: Resumo do balanço mássico por componente.

A Figura 4-28 apresenta os valores das correntes ascendentes (V) e descendentes (L) no estado de equilíbrio dinâmico obtidos com a simulação do modelo. É observado que a corrente gasosa tende a um ligeiro aumento ao longo do reator associado ao transporte de partículas sólidas do leito e, também, em virtude da formação de gases devido as reações químicas do processo. Já a vazão descendente, rica em sólidos, entra no processo com 250 moles (125 de $Al(OH)_3$ e 125 H_2O) e sofre uma redução ao deixar o vértice 3 devido à evaporação da água. O aumento da vazão na corrente L_2 deve-se à fluidização das partículas, ou seja, parte dos sólidos arrastados do vértice 1 retorna para a base do leito devido à ação da gravidade, sendo este efeito representado pela corrente L_2. A corrente L_3 representa a saída de sólidos do reator.

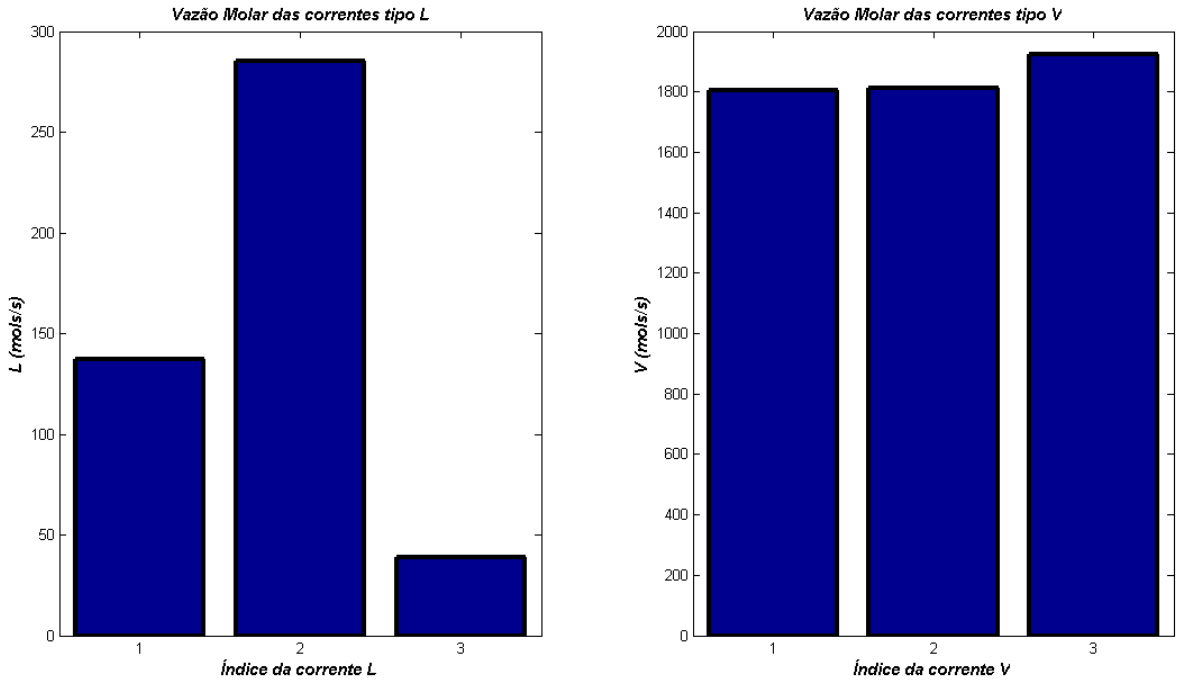


Figura 4-28: Vazão molar das correntes V e L para o modelo com 3 vértices.

São observados a seguir fatores relacionados à hidrodinâmica do leito fluidizado.

A Figura 4-29 apresenta o perfil de velocidades do gás ao longo do reator, podendo ser observada a relação direta da velocidade do gás com a temperatura do leito.

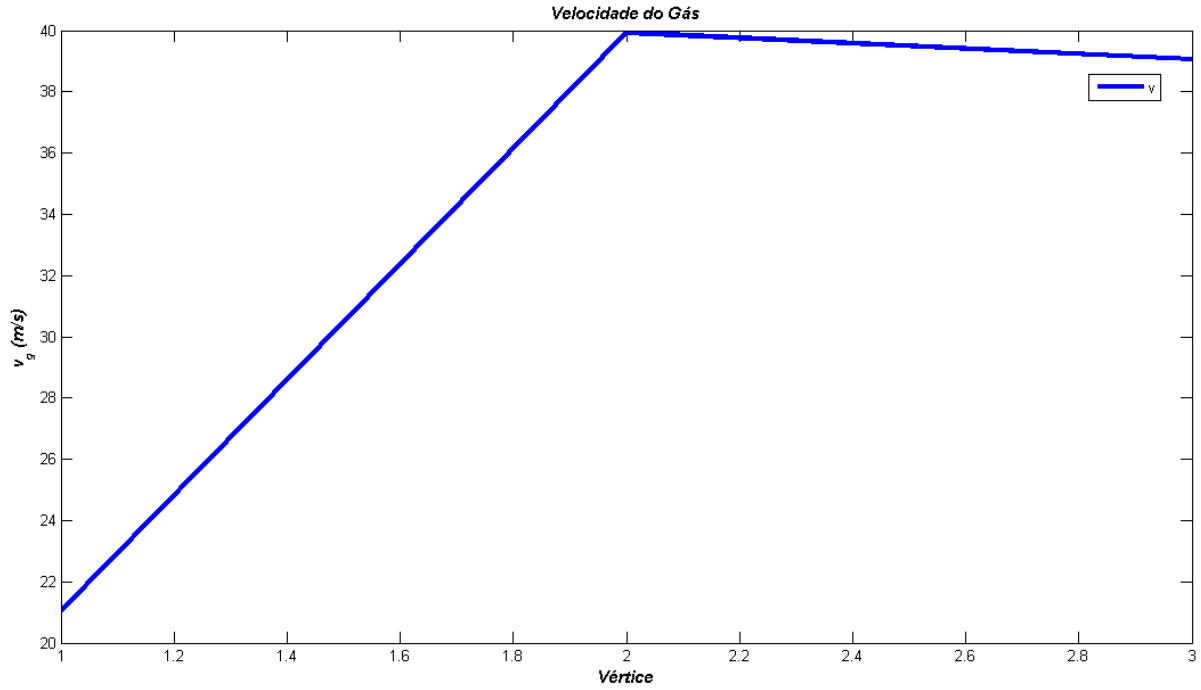


Figura 4-29: Velocidade do Gás para o modelo com 3 vértices.

A Figura 4-30 ilustra a razão entre a massa de sólidos e massa de gás presente na corrente ascendente V. Observa-se que, quanto maior a altura do reator, menor é a quantidade

de sólidos encontrada na corrente gasosa, demonstrando um maior arraste de partículas pelo gás no fundo do reator.

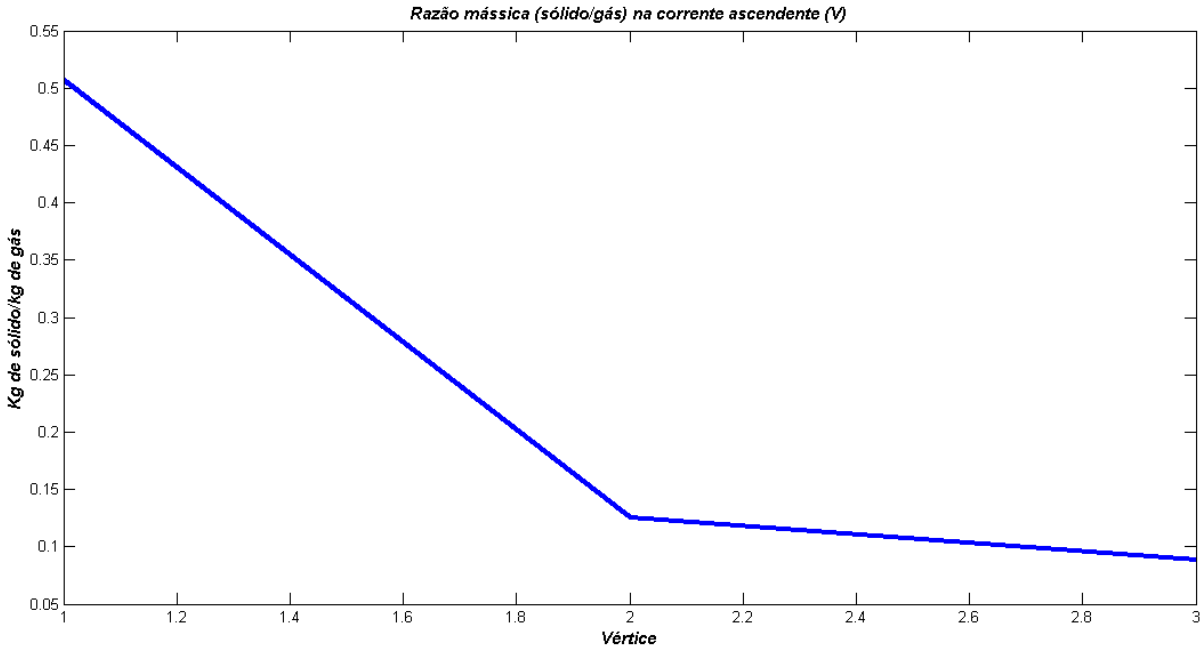


Figura 4-30: Relação mássica sólido-gás para o modelo com 3 vértices.

A Figura 4-31 representa a massa de sólidos que fluidizam em cada vértice, podendo-se observar uma maior densidade do leito na base do reator.

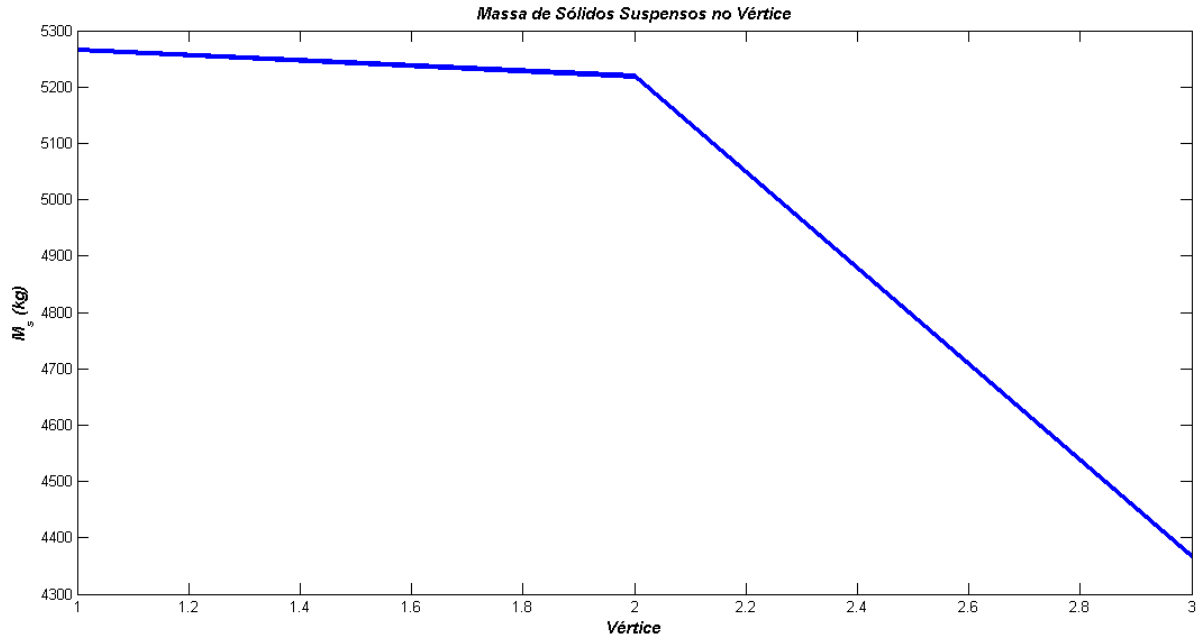


Figura 4-31: Massa de sólidos suspensos para o modelo com 3 vértices.

Outro parâmetro associado à concentração de sólidos nas diferentes seções do leito é a porosidade. Na Figura 4-32 é observado um maior volume de vazios na parte superior do reator, caracterizando uma menor quantidade de sólidos nesta região.

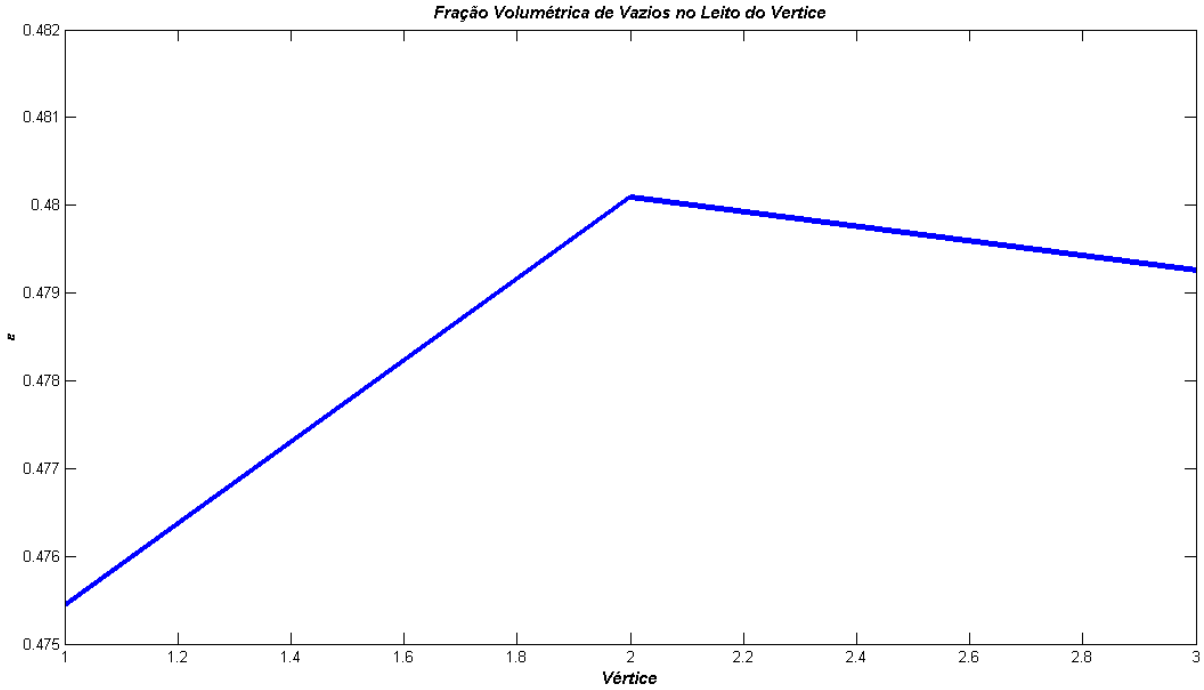


Figura 4-32: Porosidade do leito para o modelo com 3 vértices.

4.2.2 Caso 2 – Modelagem do FBC em um Digrafo de 10 Vértices

O objetivo desse estudo é comparar os efeitos de uma malha mais refinada no resultado final da simulação, além da obtenção de perfis mais representativos do gradiente de pressão e temperatura no reator. Assim como em qualquer programa de simulação, resultados mais precisos são esperados quando a geometria do problema é dividida em uma maior quantidade de células de cálculo.

A Figura 4-33 ilustra o modelo do digrafo de um reator de leito fluidizado discretizado em dez vértices. As matrizes de incidência para o modelo encontram-se no APÊNDICE A deste documento, enquanto que os valores das cargas utilizadas na simulação são idênticos aos definidos no item 4.2.1 para o estudo do reator com três vértices.

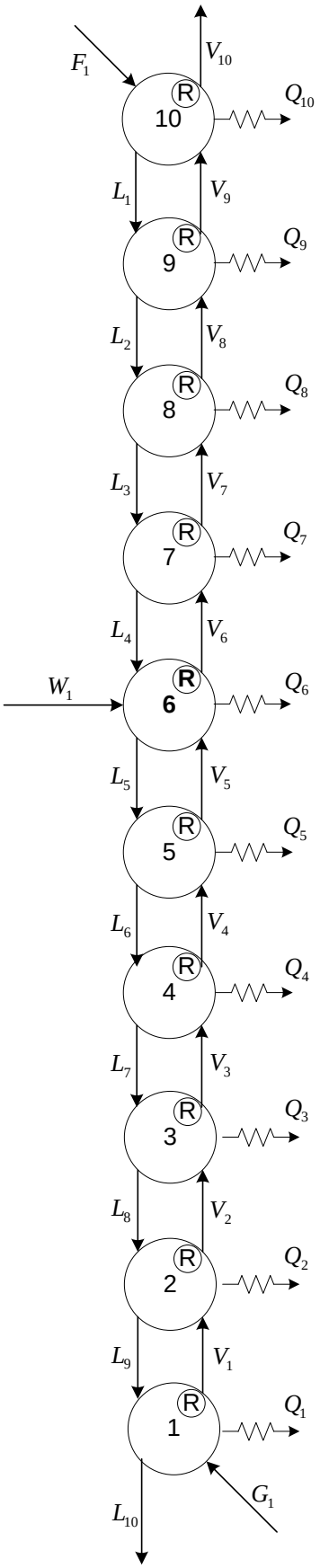


Figura 4-33: Modelo de reator com dígrafo de dez vértices.

Assim como ocorreu para o modelo de reator com apenas três vértices, o modelo em estudo apresentou um comportamento de convergência bastante satisfatório. Pois, embora tenha sido necessária uma maior quantidade de iterações (1411) para obtenção da mesma tolerância (10^{-8}) adotada no caso anterior, o modelo de dez vértices possui uma quantidade maior de vértices iteragindo.

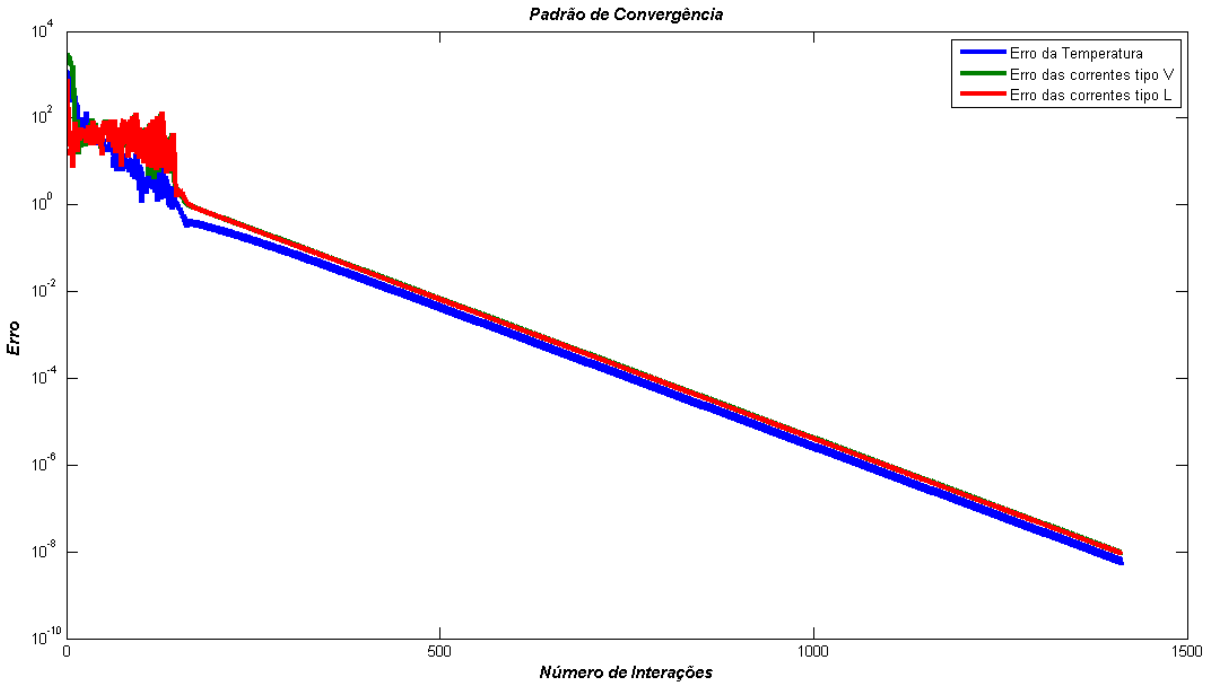


Figura 4-34: Padrão de convergência para o modelo com 10 vértices.

O perfil de temperaturas ilustrado na Figura 4-35 apresentou um comportamento mais suave, com resultados nos extremos do reator diferentes do modelo de três vértices. Essa diferença se deve à maior quantidade de contato gás-sólido existente no modelo em estudo que, além de aumentar a precisão, permite uma melhor acomodação dos pontos de equilíbrio.

Enquanto no primeiro estudo as temperaturas no equilíbrio termodinâmico, do topo e da base do reator, foram de 655 ^{o}C e 475 ^{o}C respectivamente, para o presente estudo essas mesmas temperaturas de equilíbrio convergiram para 580 ^{o}C e 250 ^{o}C.

Assim, a propagação de calor realizada por meio de sólidos e gases que passam pelo vértice de queima, apresenta resultados mais satisfatórios quando realizados em modelos com um maior número de vértices.

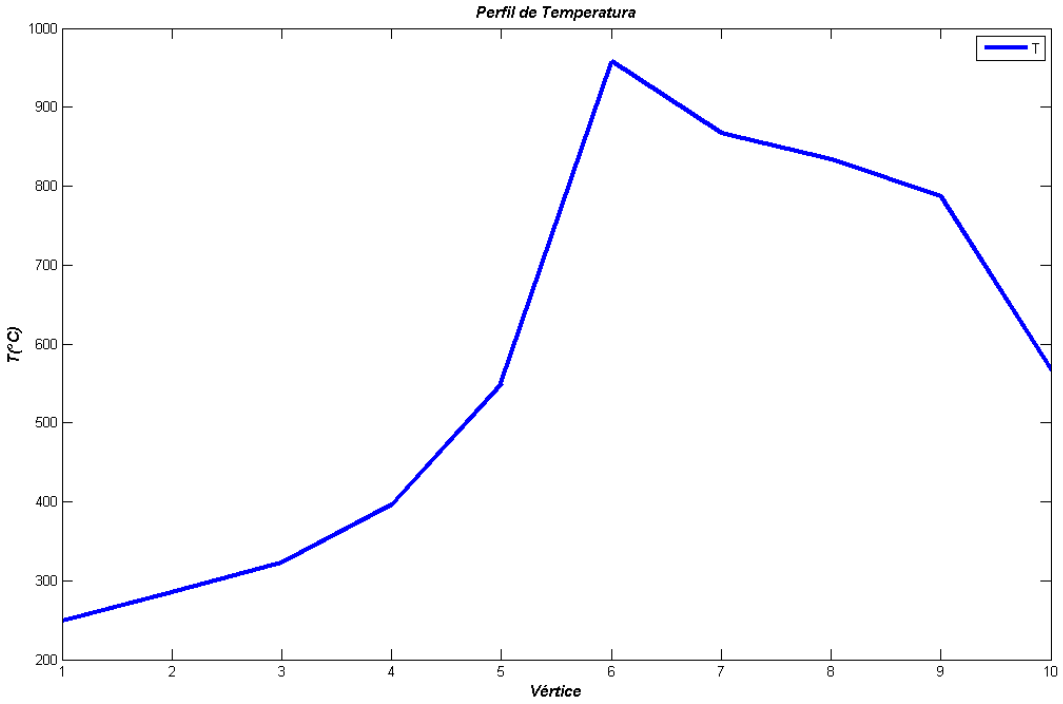


Figura 4-35: Perfil de temperatura para o modelo com 10 vértices.

O perfil de pressão apresentou a mesma característica "quase linear" para retratar a queda de pressão no leito. Assim como na temperatura, a quantidade de unidades discretas para cálculo dos contatos influenciou no resultado final do problema.

Dessa forma, conforme pode ser observado na Figura 4-36, o modelo de reator com dez vértices apresentou uma maior queda de pressão ao longo do leito.

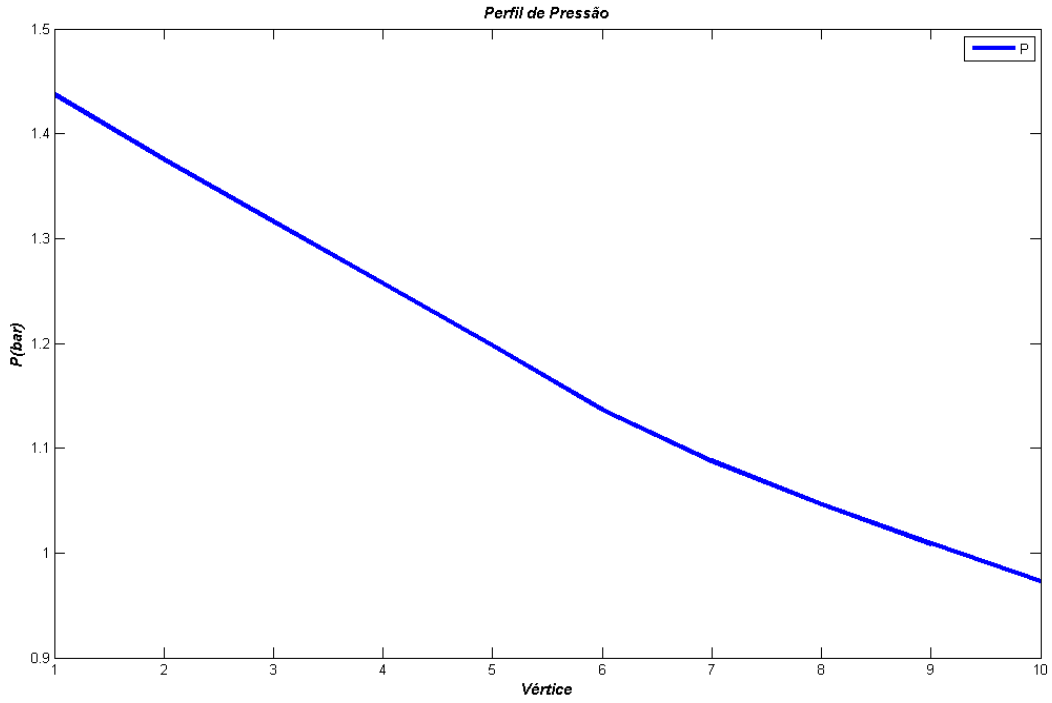


Figura 4-36: Perfil de Pressão para o modelo com 10 vértices.

O perfil das taxas de graus de avanço ao longo do reator independe da quantidade de unidades discretas de cálculo. Conforme esperado, observa-se a terceira reação bastante ativa no vértice de carga de sólidos, devido ao contato da polpa com o meio em alta temperatura, provocando assim a secagem da água existente. A reação dois encontra-se ativa somente nos vértices de queima do óleo BPF e a reação de conversão encontra-se distribuída entre o topo do reator e a região de combustão.

O grau de avanço para o modelo de reator com dez vértices encontra-se na Figura 4-37.

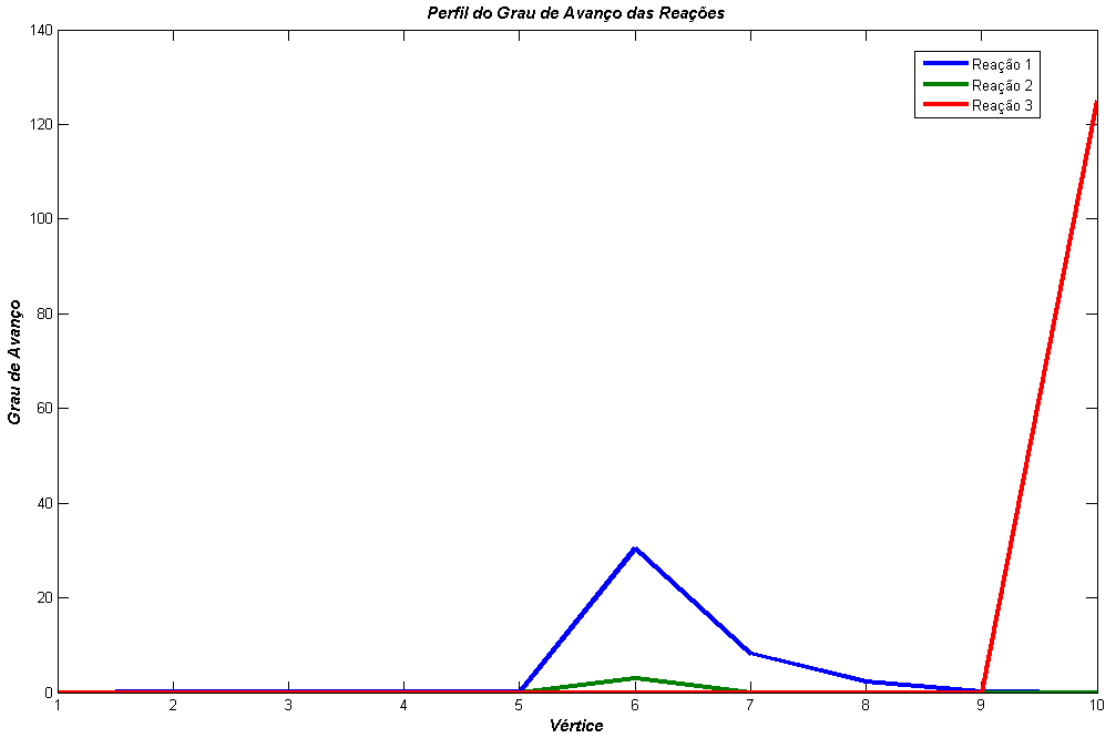


Figura 4-37: Perfil do grau de avanço das reações para o modelo com 10 vértices.

Diferentemente do resultado apresentado no estudo de caso1, a Figura 4-38 mostra que, para o modelo de reator com dez vértices, ocorre a conversão total do hidrato em alumina, principalmente entre os vértices 6 e 10, logo acima da lança de combustão, na região mais quente do reator.

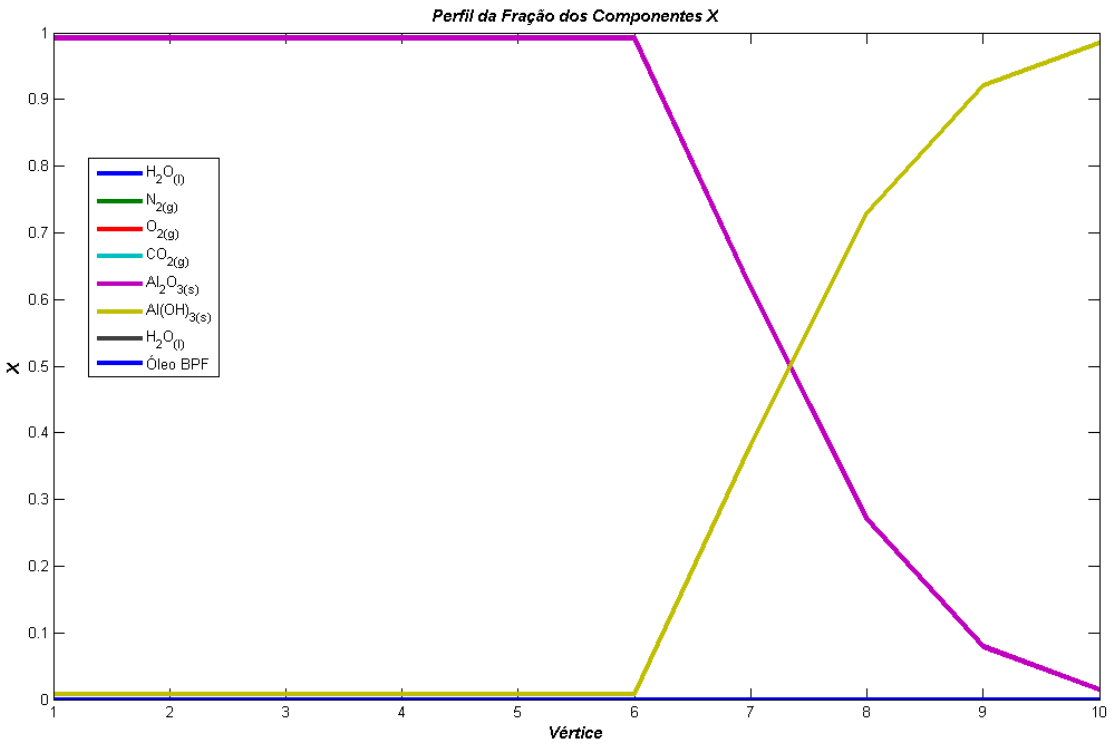


Figura 4-38: Perfil da fração molar dos componentes da corrente L para o modelo com 10 vértices.

Pode-se notar na Figura 4-39 que, devido à maior conversão do hidrato, a percentagem de alumina nas correntes gasosas, ou fluidizando, na região abaixo da lança de combustão aumenta significativamente, tornando-se o segundo elemento mais presente no meio.

Além das mudanças de composição dos sólidos (Al_2O_3 e $Al(OH)_3$) nas correntes, a percentagem dos demais elementos pouco variam entre os dois modelos apresentados até o momento.

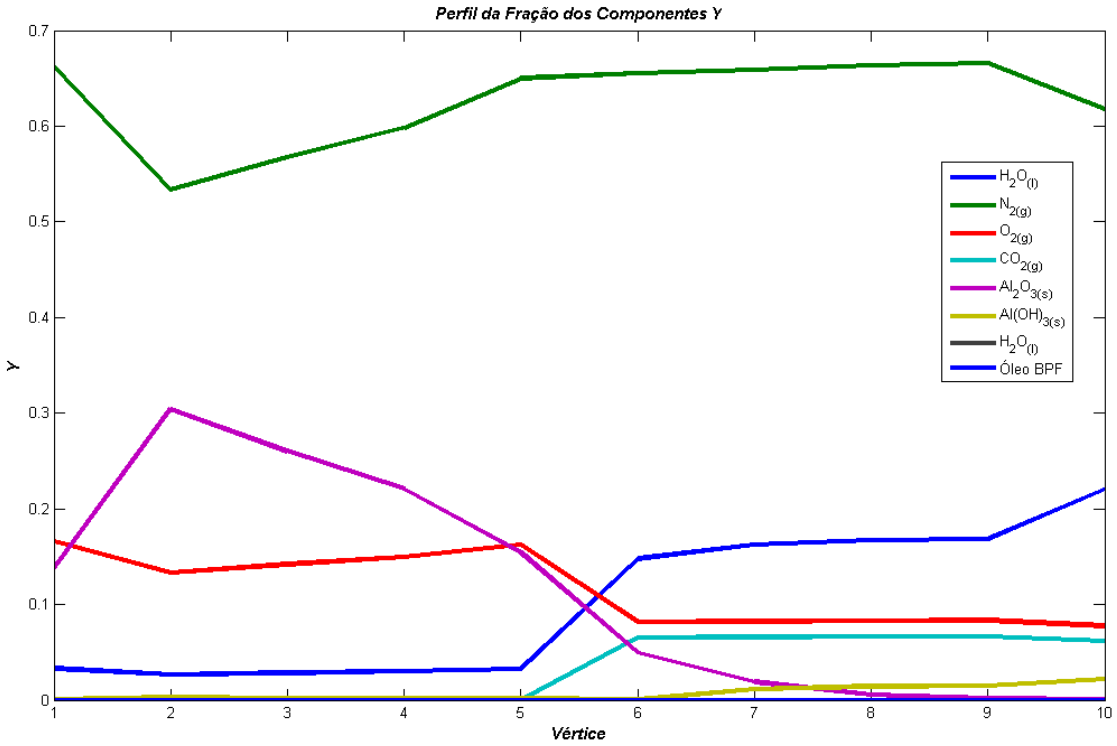


Figura 4-39: Perfil da fração molar dos componentes da corrente V para o modelo com 10 vértices.

A Figura 4-40 ilustra o balanço de massa de cada componente nos vértices. Normalmente, é esperado que, para os elementos reagentes, a curva de entrada esteja em um patamar superior ao da curva de saída, enquanto para os elementos produtos, esse comportamento seja inverso, ou seja, a vazão molar que entra na unidade de cálculo deve ser menor que a vazão molar que deixa o vértice.

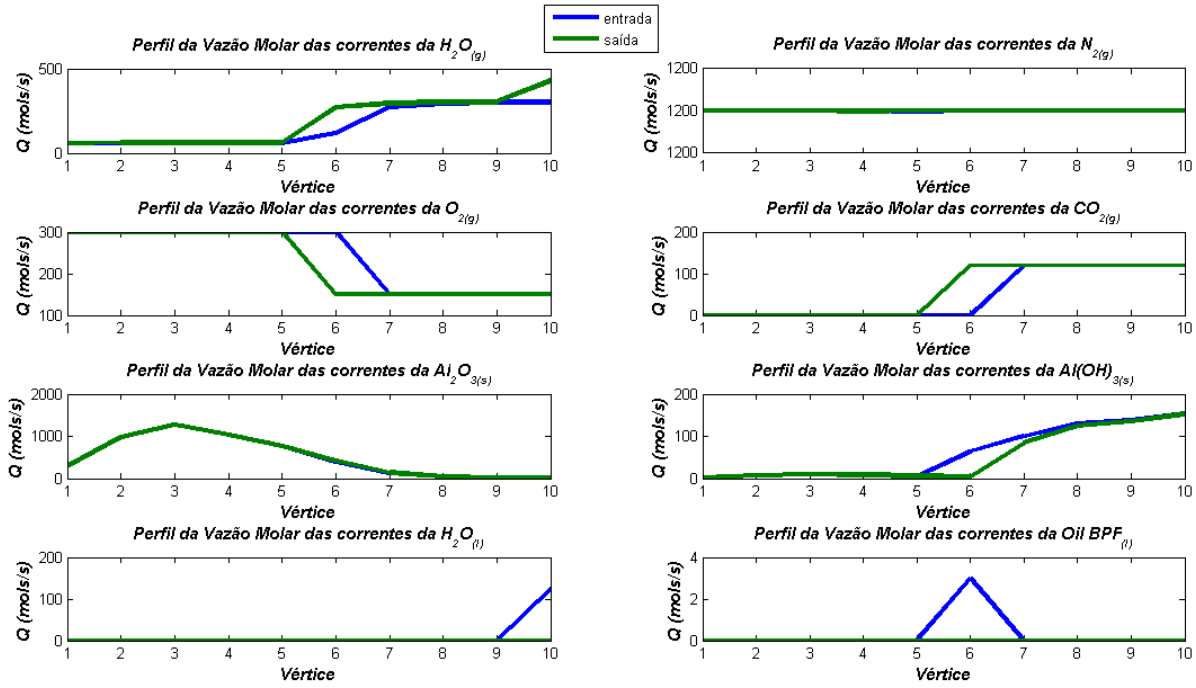


Figura 4-40: Resumo do balanço mássico por componente.

Devido à vazão molar das correntes que deixam os vértices (L e V), os efeitos da fluidização sobre o leito de partículas passam a ser observados. Na Figura 4-41, é nítida a diferença de vazão das correntes descendentes L_6, L_7 e L_8 e das correntes ascendentes V_2, V_3 e V_4, ou seja, quando comparado com os demais vértices, nesta região da base do reator há uma maior intensidade de transporte molecular, tanto de entrada, como de saída, caracterizando a fluidização do leito.

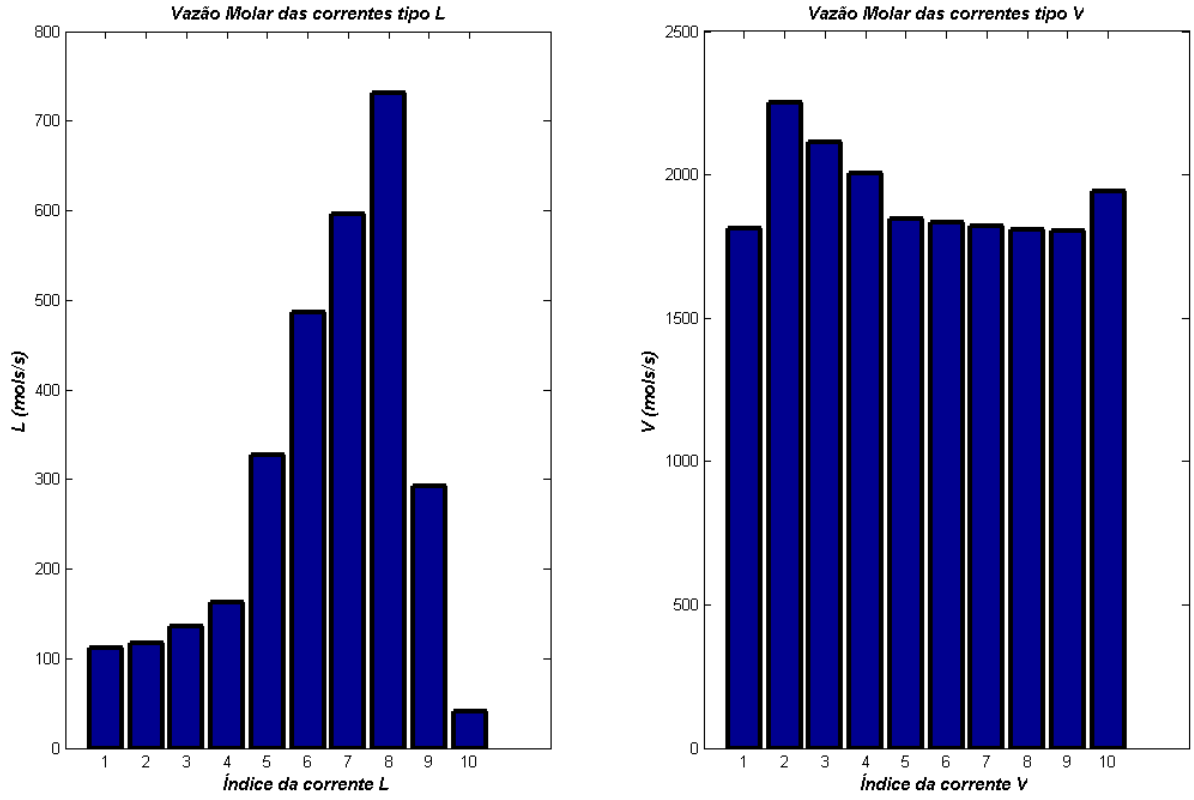


Figura 4-41: Vazão molar das correntes V e L para o modelo com 10 vértices.

Novamente, pode-se observar através da Figura 4-42 o comportamento da velocidade do gás ao longo do reator, enfatizando mais uma vez o aumento da velocidade associado à temperatura interna do reator.

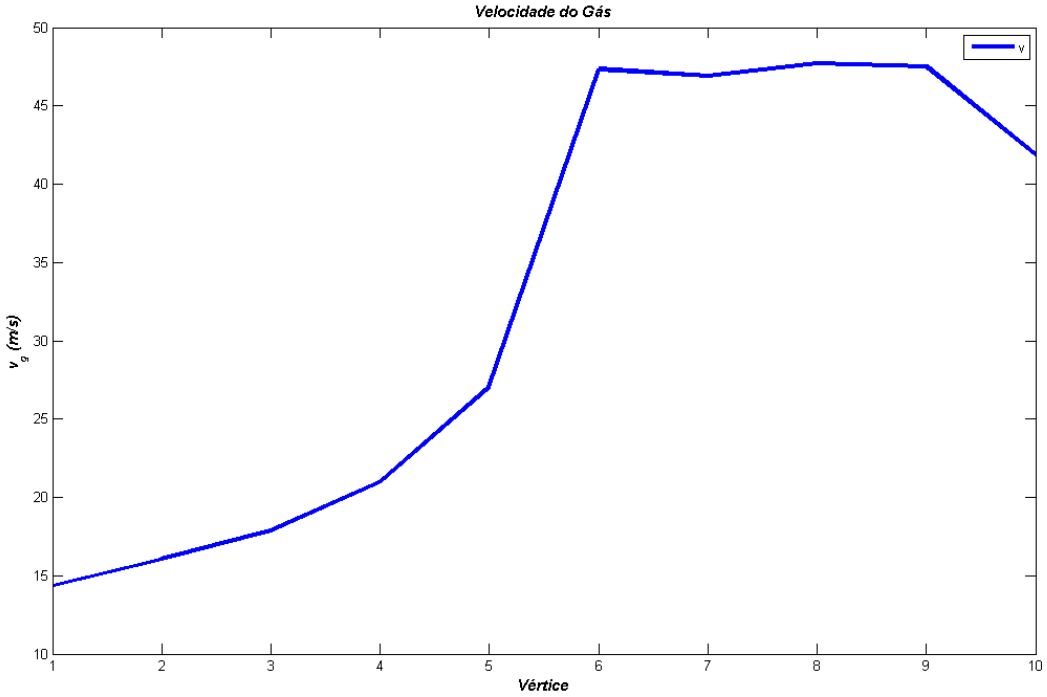


Figura 4-42: Velocidade do gás para o modelo com 10 vértices.

Quanto ao transporte de sólidos nas correntes gasosas (tipo V), nota-se uma concentração maior de partículas quando comparado com o modelo anterior, principalmente na região de maior fluidização, localizada entre os vértices de 1 a 6. Neste modelo, a massa de sólidos da corrente ultrapassa a massa gasosa, atingindo razões superiores a 1.

A Figura 4-43 apresenta o perfil da razão mássica nas correntes ascendentes em cada vértice.

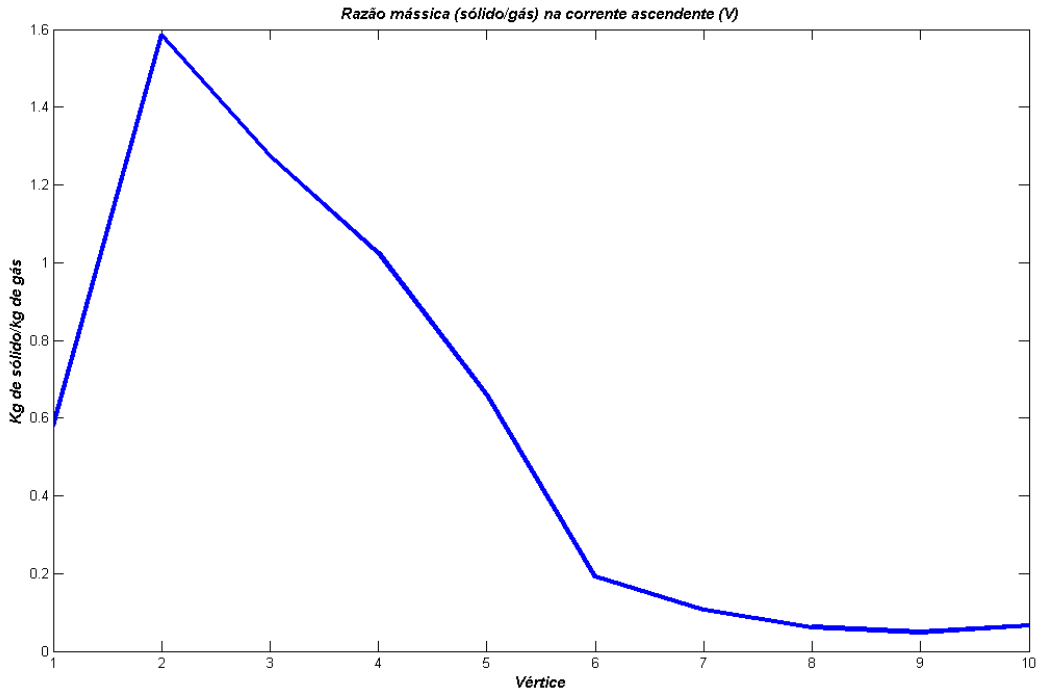


Figura 4-43: Relação mássica sólido-gás para o modelo com 10 vértices.

A Figura 4-44 apresenta um leito de fluidização homogêneo até o vértice seis.

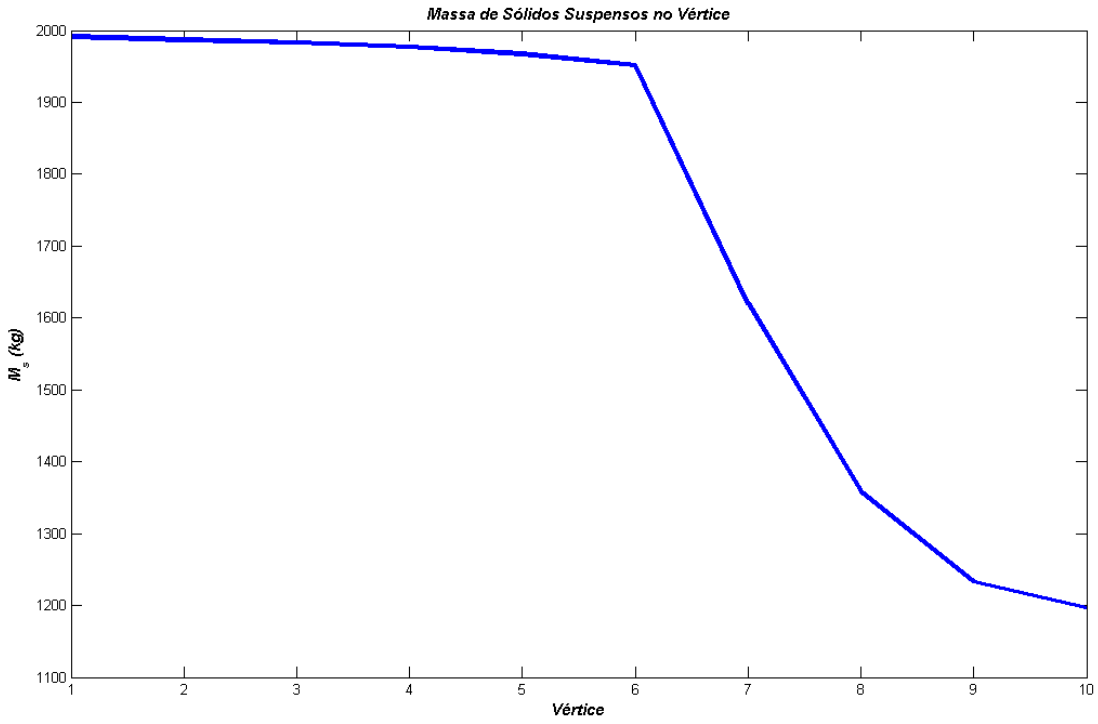


Figura 4-44: Massa de sólidos suspensos para o modelo com 10 vértices.

Enquanto a Figura 4-45 apresenta uma porosidade do leito praticamente constante ao longo de todo o reator.

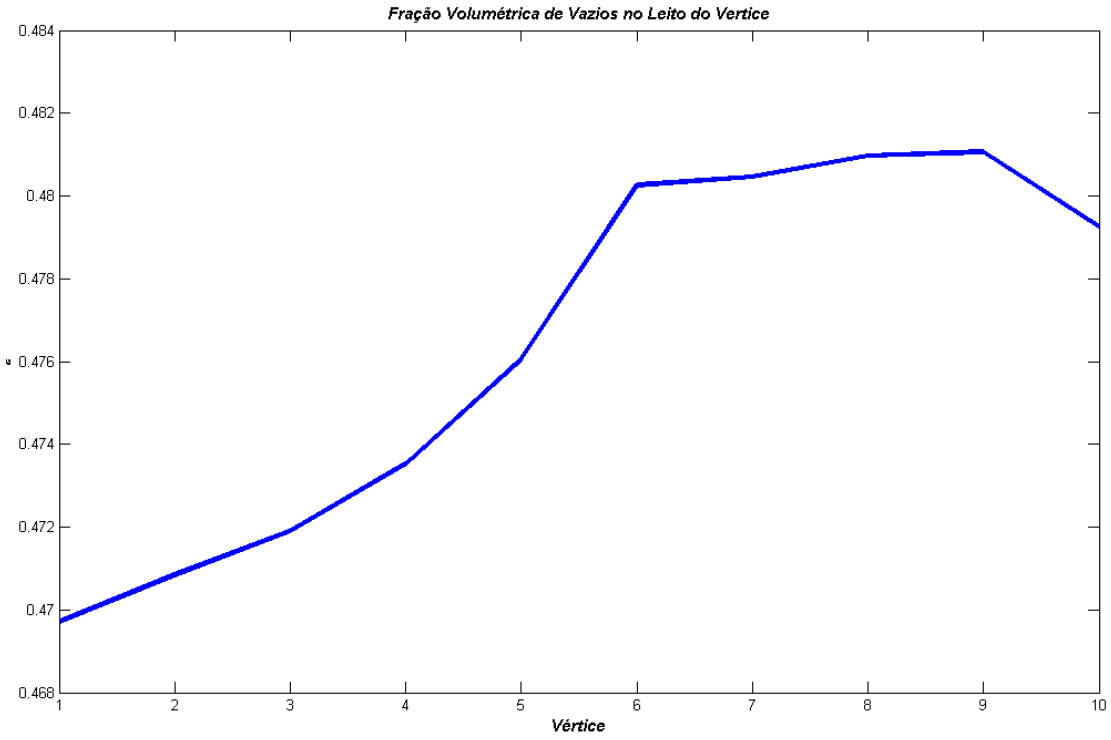


Figura 4-45: Porosidade do leito para o modelo com 10 vértices.

5 RESULTADOS & DISCUSSÕES

Uma vez consolidada a representatividade do modelo proposto, são simuladas algumas condições operacionais, factíveis de ocorrerem no dia-a-dia de uma unidade de calcinação de alumina.

Inicialmente é simulado um caso base da unidade completa, com valores de carga semelhantes aos utilizados no Capítulo 4, para que se possa estabelecer um parâmetro de comparação entre os demais casos simulados.

Em seguida, é avaliado o comportamento do reator quando a corrente de ar de fluidização que entra no leito encontra-se a uma temperatura inferior àquela estimada para esta operação, ou seja, quando a carga de ar do reator encontra-se a uma temperatura próxima à ambiente, sem sofrer um pré-aquecimento eficiente.

Em um segundo caso, são observados os efeitos que podem ocorrer sobre o processo quando o calcinador está sujeito a uma queima ineficiente do óleo. Neste caso, são simuladas baixas cargas de entrada do óleo BPF.

Por último, é estudado o comportamento do reator quando apresentado um excesso na carga de sólidos. Neste caso, são avaliados os efeitos sobre a temperatura de equilíbrio do reator, assim como a influência desta na reação de conversão do hidrato.

Para os quatro casos propostos, a representação do modelo em digrafo encontra-se ilustrado na Figura 5-1. Neste modelo, o reator de leito fluidizado foi discretizado em quinze vértices do tipo R, com três lanças para queima do óleo BPF localizadas na região central do reator. São introduzidas também duas posições para a carga de ar, assim como uma nova posição para alimentação do hidrato, que deixa de ser alimentado diretamente no reator e passa a ser introduzido por meio de transporte pneumático através de um misturador do tipo Venturi.

O fluxograma da unidade apresenta dois novos sistemas de reciclo, aumentando a complexidade do modelo e dificultando a resolução numérica para convergência dos resultados.

Em um primeiro sistema de reciclo, localizado no topo do reator, o sólido carregado na unidade através do Venturi sofre uma integração energética com o ar de exaustão do reator,

contribuindo para a secagem parcial da polpa de hidrato e aproximando as partículas da temperatura de conversão em alumina.

Outro sistema de reciclo, com finalidades também energéticas, encontra-se na saída do reator, e serve para resfriar as partículas de alumina que saem do processo e aquecer certa massa de ar que contribuirá para fluidização do leito.

Por efeito de simplificação, é também considerado que as três lanças do reator recebem a mesma carga de óleo, assim como a proporção da carga de ar no reator (G_1) é admitida o dobro da quantidade de ar que alimenta o ciclone (G_2).

As matrizes de incidência utilizadas no modelo encontram-se no APÊNDICE A deste documento, enquanto as cargas de alimentação para cada caso analisado são apresentadas nos capítulos a seguir.

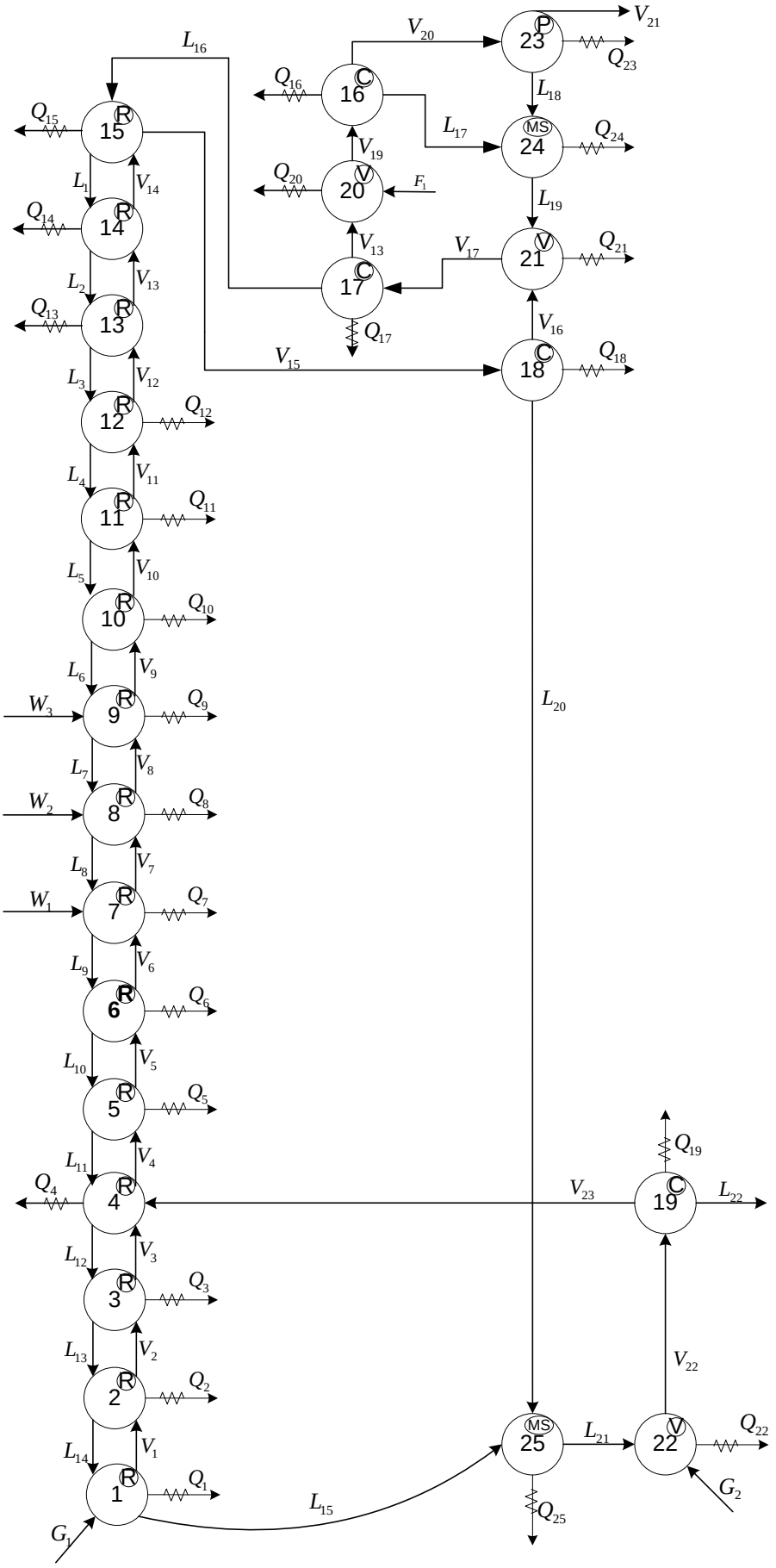


Figura 5-1: Modelo em digrafo de uma unidade de calcinação.

5.1 CASO BASE

Devido à escassez de dados operacionais na literatura, os valores utilizados nas simulações realizadas ao longo do trabalho são meramente ilustrativos e não representam dados reais de uma unidade de produção de alumina. Contudo, utilizando-se como base a imagem de um sistema supervisório do calcinador F instalado na Hydro-Alunorte, tomaram-se os devidos cuidados para respeitar-se a proporcionalidade das cargas de alimentação do sistema.

Desta forma, ao chamar o caso simulado como base, não há a pretensão de que os parâmetros de carga correspondam às condições operacionais reais do processo, mas, isto sim, que consistam em valores que apresentem uma representatividade para o modelo pela proporcionalidade das correntes de entrada, mesmo que em escala diferente do sistema real.

5.1.1 Parâmetros de Carga

Carga de Óleo (W)

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} 21 \\ 21 \\ 21 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_W} = \begin{bmatrix} 0{,}9524 & 0{,}9524 & 0{,}9524 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0{,}0476 & 0{,}0476 & 0{,}0476 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_W} = \begin{bmatrix} 1{,}0 \\ 1{,}0 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_W} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

Carga de Hidrato (F)

$$\underline{F} = [250] \text{ (mol/s)}$$

$$\underline{X_F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_F} = [1{,}0] \text{ (bar)}$$

$$\underline{T_F} = [320] \text{ (K)}$$

Carga de ar (G)

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} 1400 \\ 700 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_G} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 & 0{,}0384 \\ 0{,}7923 & 0{,}7923 \\ 0{,}1923 & 0{,}1923 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_G} = \begin{bmatrix} 1{,}5 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_G} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

5.1.2 Resultados de Simulação - Caso Base

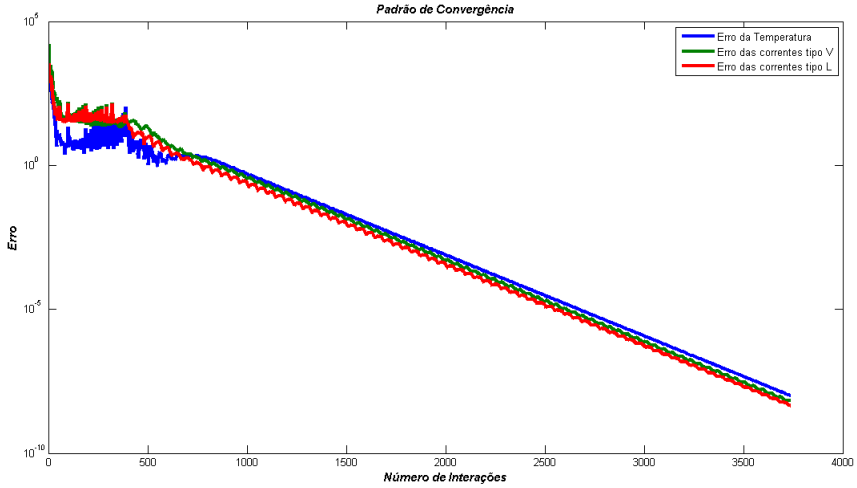


Figura 5-2: Perfil de convergência – Caso Base.

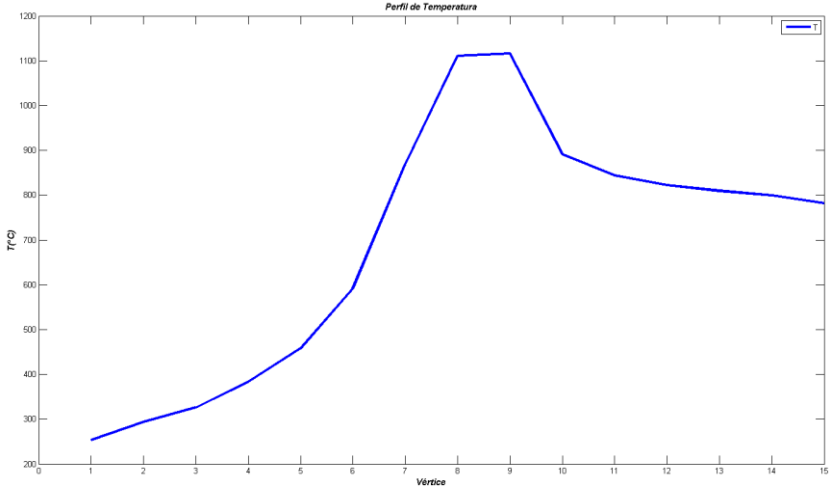


Figura 5-3: Perfil de temperatura – Caso Base.

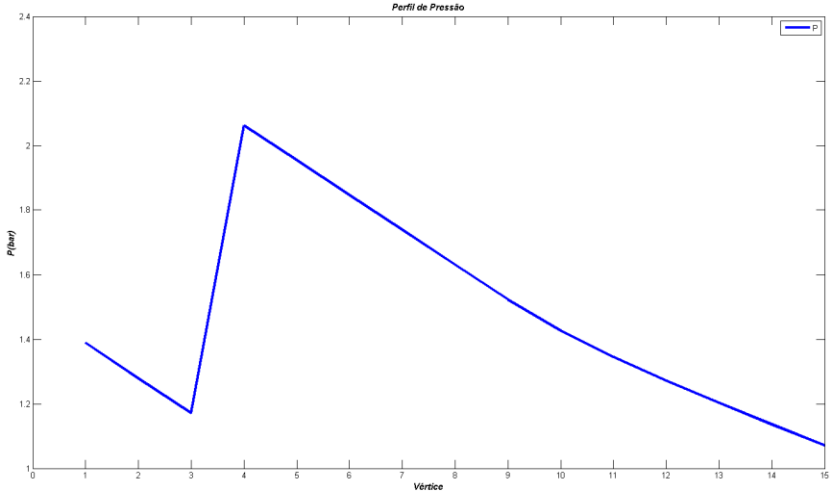


Figura 5-4: Perfil de pressão – Caso Base.

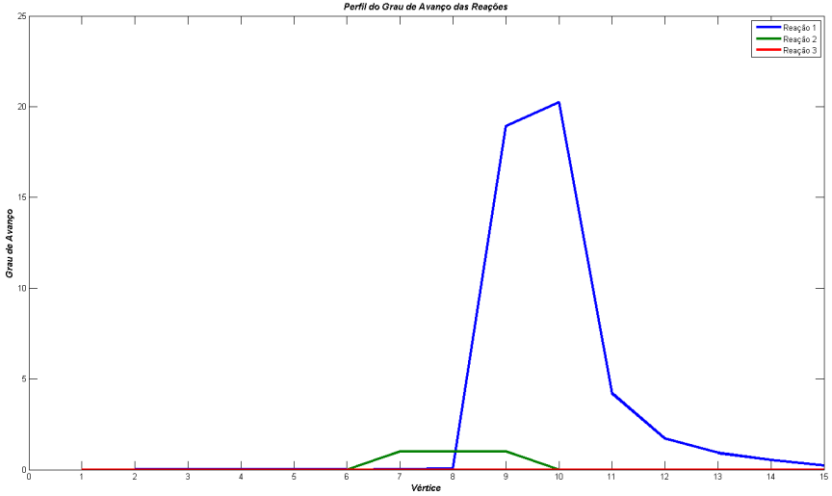


Figura 5-5: Perfil do grau de avanço das reações – Caso Base.

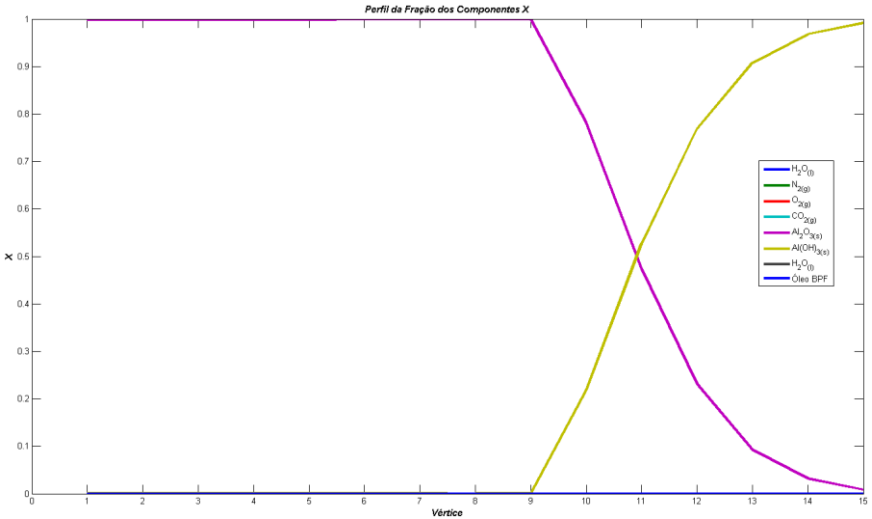


Figura 5-6: Perfil da fração molar X – Caso Base

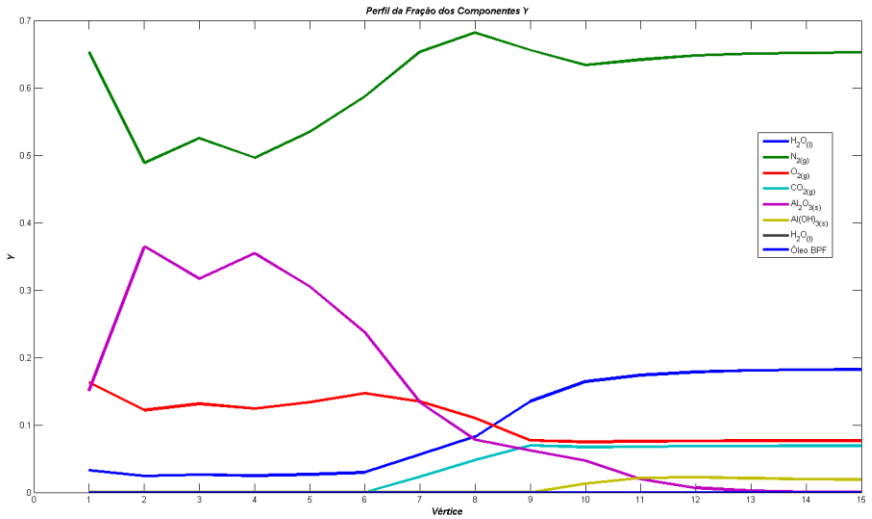


Figura 5-7: Perfil da fração molar Y – Caso Base.

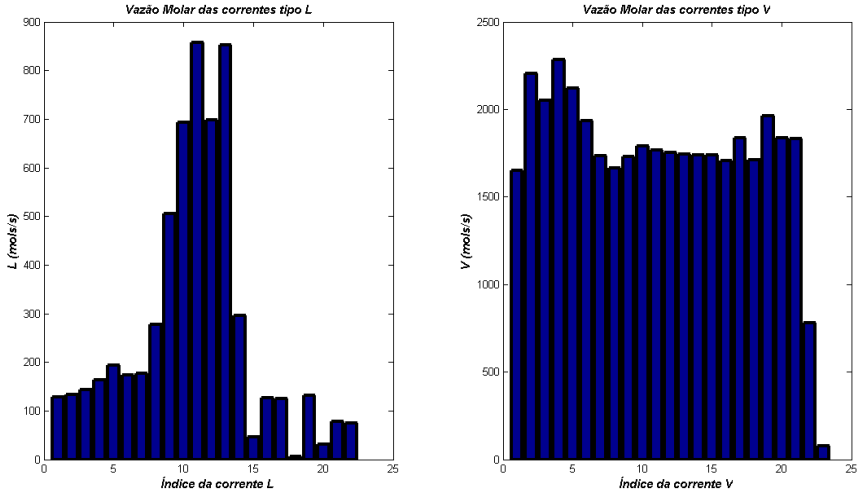


Figura 5-8: Vazão molar das correntes de processo – Caso Base.

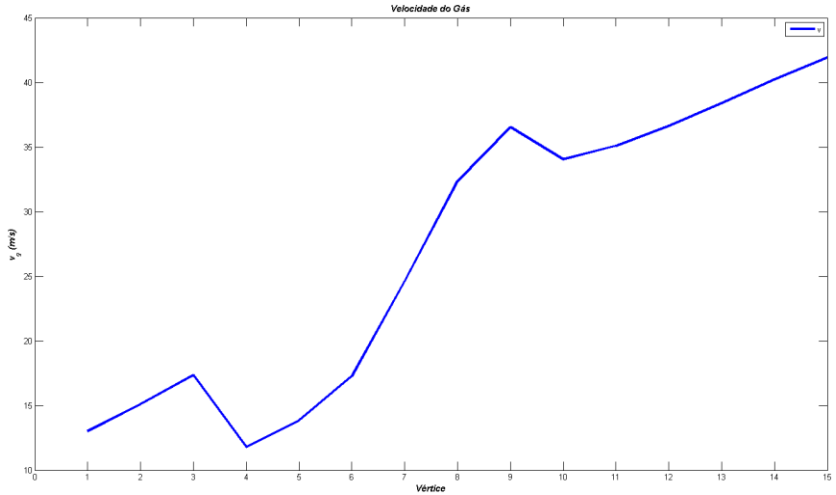


Figura 5-9: Perfil de velocidade do gás – Caso Base.

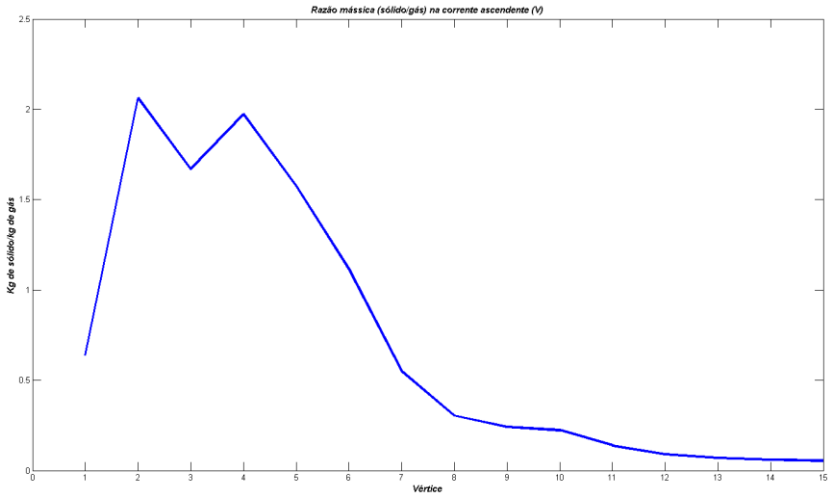


Figura 5-10: Razão mássica da corrente gasosa – Caso Base.

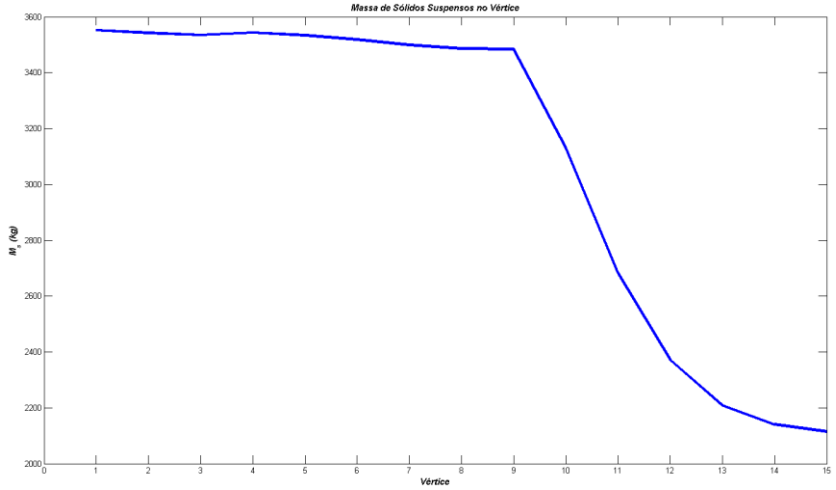


Figura 5-11: Massa de sólidos suspensos – Caso Base.

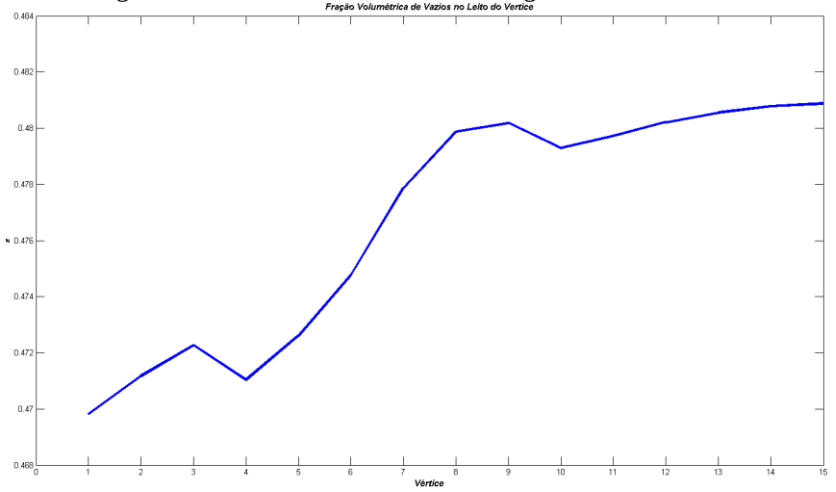


Figura 5-12: Porosidade do leito – Caso Base.

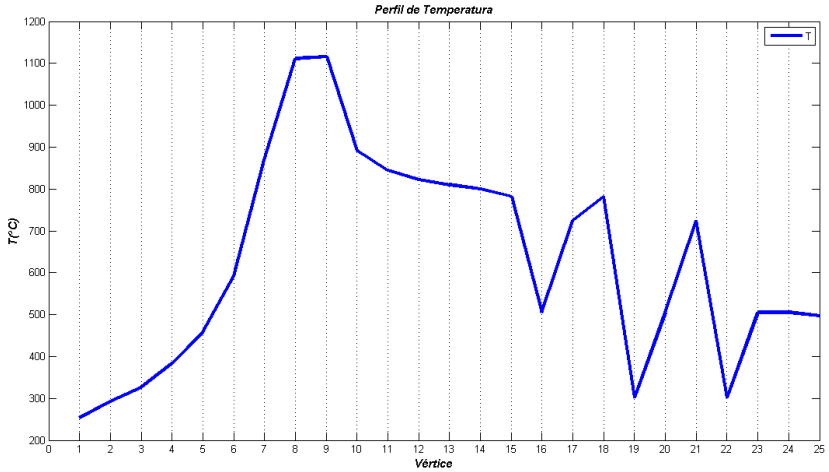


Figura 5-13: Temperatura da unidade de calcinação – Caso Base.

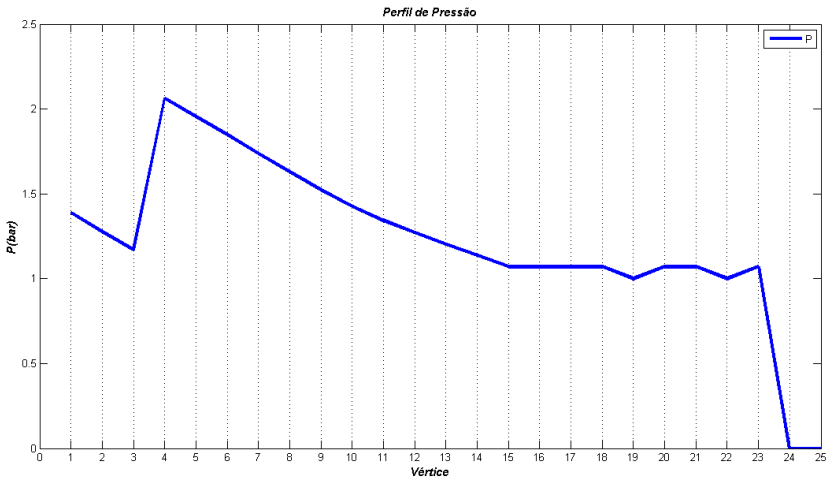


Figura 5-14: Pressão da unidade de calcinação – Caso Base.

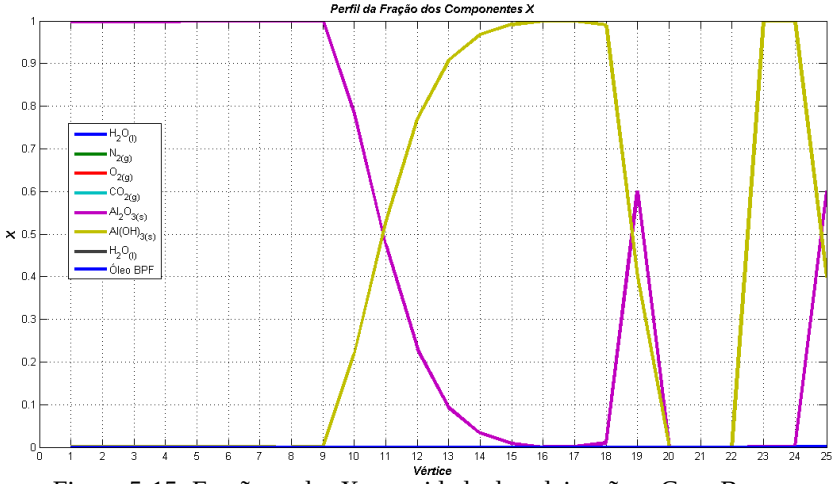


Figura 5-15: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso Base.

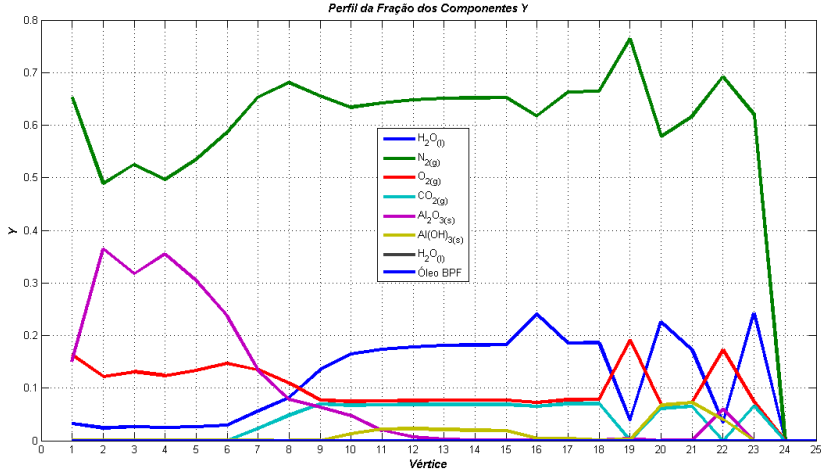


Figura 5-16: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso Base.

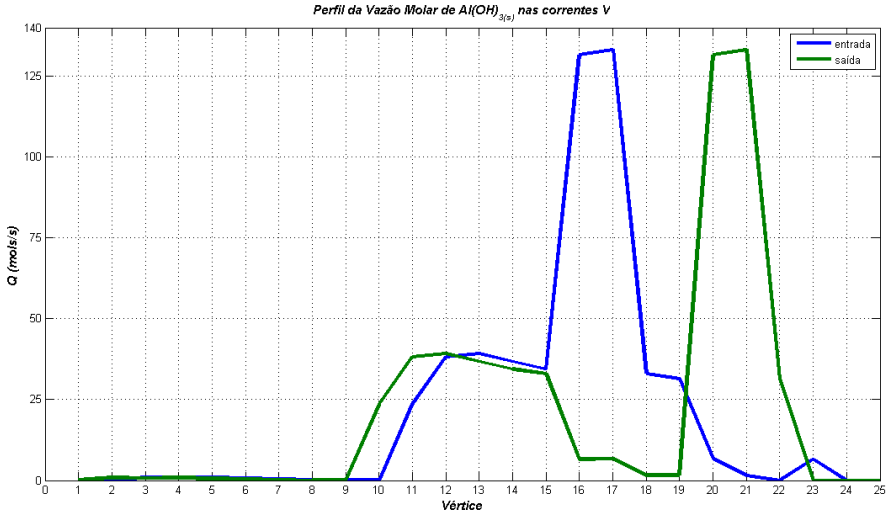


Figura 5-17: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso Base.

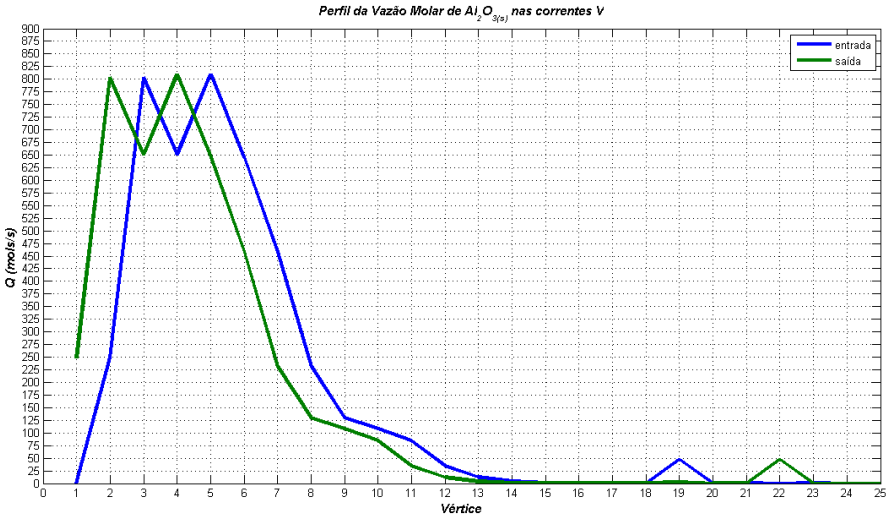


Figura 5-18: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso Base.

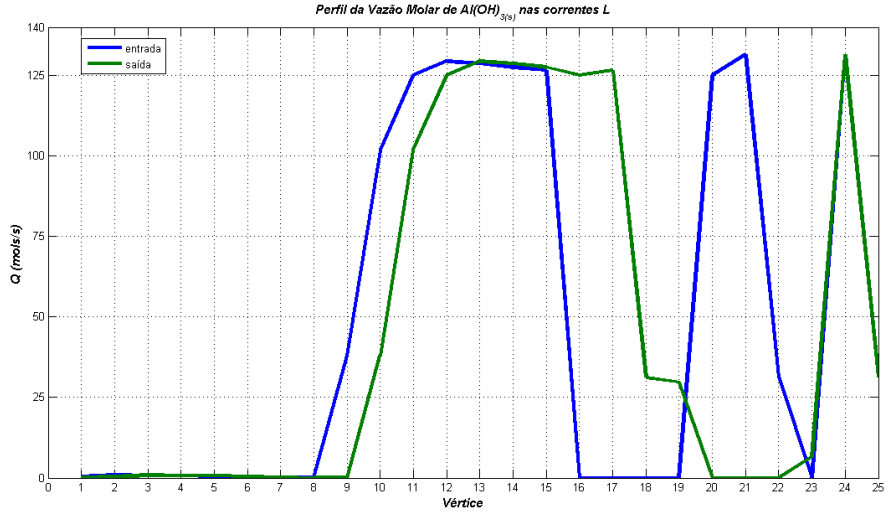


Figura 5-19: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso Base.

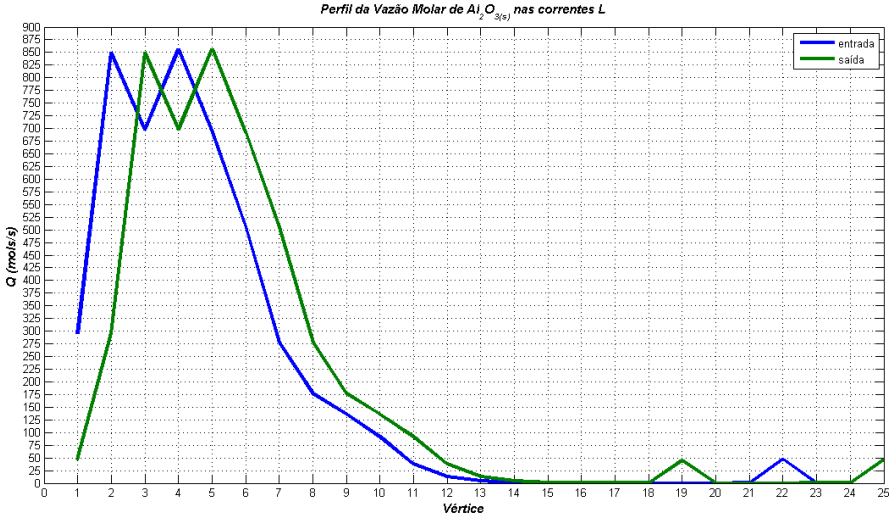


Figura 5-20: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso Base.

Conforme se observa nos resultados para o caso base de simulação apresentados anteriormente, mais uma vez a maior discretização da malha (quinze vértices) colaborou para monotonia dos perfis. Acredita-se, portanto, na capacidade do modelo elaborado em predizer perfis contínuos e precisos sobre as propriedades envolvidas no sistema de fluidização ao longo de todo o calcinador.

O modelo simulado apresentou um aumento significativo na quantidade de iterações, devido, principalmente, às dificuldades de convergência impostas ao modelo devido aos casos de realimentação de correntes nos vértices 4 e 15 (ver Figura 5-1). Quanto ao incremento de equipamentos auxiliares para integração energética das correntes de entrada e saída do reator, diversas mudanças podem ser constatadas quando feita uma comparação com o modelo de alimentação direta no calcinador simulado com 10 vértices.

Observando-se a Figura 4-35 e a Figura 5-3, nota-se um aumento da temperatura na região superior do reator. Isso porque na atual configuração, o hidrato sofre um processo de secagem antes de chegar efetivamente ao calcinador, entrando no mesmo a uma temperatura superior à proposta pela alimentação direta. Uma vez que não existem variações significativas na temperatura da região inferior à lança de combustão, e a entalpia fornecida ao sistema pela queima do óleo BPF permanece constante, conclui-se que a alimentação pré-aquecida da carga de hidrato contribuiu para a elevação da temperatura máxima do reator, que antes era de 950^{o}C, e agora atinge algo como 1100^{o}C.

Outra vantagem da atual configuração, que pode ser facilmente observada, é a temperatura de lançamento dos gases de exaustão para a atmosfera. Conforme pode ser visto na Figura 4-35, os gases deixam o reator a uma temperatura de 600^{o}C, enquanto no modelo com reaproveitamento energético, Figura 5-13, embora os gases deixem o reator a 800^{o}C, os mesmos somente são liberados da unidade de calcinação no vértice 23, a uma temperatura de 500^{o}C.

No primeiro modelo, o qual não considerava o resfriamento de sólidos, a pressão do reator apresentava um decaimento linear conforme pode ser observado na Figura 4-36; contudo, devido à injeção de ar pré-aquecido pelo contato com o sólido que deixa a unidade, no fundo do calcinador (vértice 4), pode-se observar agora um ligeiro acréscimo de pressão nesta região do leito, conforme Figura 5-4.

A utilização de equipamentos separadores auxilia também na redução de partículas sólidas das correntes gasosas que deixam a unidade de calcinação. Na Figura 4-39 e na Figura

4-40 pode-se verificar a existência de cerca de 180 mol/s (ou 1% da fração molar do ar) de hidrato contido na corrente V que deixa o vértice 10, enquanto na Figura 5-16 não é notada a presença de partículas sólidas na corrente gasosa que deixa a unidade através do vértice 23.

Em contrapartida, a produção de sólidos que inicialmente era rica em alumina, conforme pode ser observado na Figura 4-38, sofre uma alteração em seu teor. Conforme é visto na Figura 5-15, a corrente de sólidos que deixa a unidade pelo vértice 19 apresenta uma relação molar de seis moles de alumina para cada quatro moles de hidrato. Inicialmente, pode-se considerar este valor um pouco alto, mas em termos mássicos, o mesmo corresponde a um produto final com teor de 66,2% em alumina.

Outro parâmetro importante para se avaliar o desempenho da unidade de calcinação é a medição do rendimento de conversão do hidrato, ou seja, a avaliação, a partir da quantidade de $Al(OH)_3$ que entrou no processo, da percentagem desta carga que foi efetivamente transformada em alumina. Na Figura 5-19, pode-se verificar que no vértice 20 existe a entrada de 125 moles de hidrato, conforme definido no ínicio da simulação, enquanto que no vértice 19 da mesma figura, que representa a saída de sólidos da unidade, são observados somente 33,3 moles de hidrato não reagido. Esses resultados correspondem a uma taxa média de conversão de 73,34% da carga de entrada.

Complementando o raciocínio, na Figura 5-17 pode-se constatar a produção de 50 mol/s de alumina na saída do processo, vértice 19, formando uma razão de 2 moles de Al_2O_3 produzidos para cada 5 moles de $Al(OH)_3$ que entram na unidade.

Conforme explicado no ínicio do Capítulo 5, devido à escassez de dados para operação do Processo Bayer, os valores utilizados como *inputs* na simulação apresentam certa imprecisão. Acredita-se que, com uma calibração mais precisa de dados, tanto para as cargas de entrada, como para especificação dos separadores, melhores resultados no teor do produto final podem ser obtidos.

Além disto, vale observar na Figura 5-6 que o hidrato que entra no reator pelas correntes descendentes é totalmente convertido em alumina, ou seja, a massa de hidrato que atravessa a região de combustão é 100% convertida. Na Figura 5-5, fica caracterizado que a zona de maior conversão do hidrato ocorre entre os vértices 9 e 10, zona de combustão; enquanto que a Figura 5-9 ilustra uma queda na velocidade do gás justamente na região de entrada do ar oriundo do resfriamento das partículas. A Figura 5-10 também apresenta o efeito do aumento "repentino" da corrente gasosa, reduzindo naquele vértice a razão mássica de transporte de

sólidos, que logo em seguida é retomada com um maior transporte devido ao aumento de vazão do ar de fluidização.

5.2 CASO 1 – CORRENTE DE AR COM BAIXA TEMPERATURA

O caso 1 foi desenvolvido a partir do caso base, variando-se a temperatura do ar de entrada no reator (cargas G_1 e G_2). Este caso representa os efeitos no processo quando o ar de fluidização não passa por um pré-aquecimento eficiente, chegando ao reator com temperaturas abaixo da condição normal de operação.

No caso simulado, foi considerado que o ar de fluidização entra no reator a uma temperatura de 127^{o}C (400 K), i.e. 100^{o}C abaixo do previsto no caso base.

5.2.1 Parâmetros de Carga

Carga de Óleo (W)

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} 21 \\ 21 \\ 21 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_W} = \begin{bmatrix} 0{,}9524 & 0{,}9524 & 0{,}9524 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0{,}0476 & 0{,}0476 & 0{,}0476 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_W} = \begin{bmatrix} 1{,}0 \\ 1{,}0 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_W} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

Carga de Hidrato (F)

$$\underline{F} = [250] \text{ (mol/s)}$$

$$\underline{X_F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_F} = [1{,}0] \text{ (bar)}$$

$$\underline{T_F} = [320] \text{ (K)}$$

Carga de ar (G)

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} 1400 \\ 700 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_G} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 & 0{,}0384 \\ 0{,}7923 & 0{,}7923 \\ 0{,}1923 & 0{,}1923 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_G} = \begin{bmatrix} 1{,}5 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_G} = \begin{bmatrix} \mathbf{400} \\ \mathbf{400} \end{bmatrix} \text{(K)}$$

5.2.2 Resultados de Simulação - Caso 1

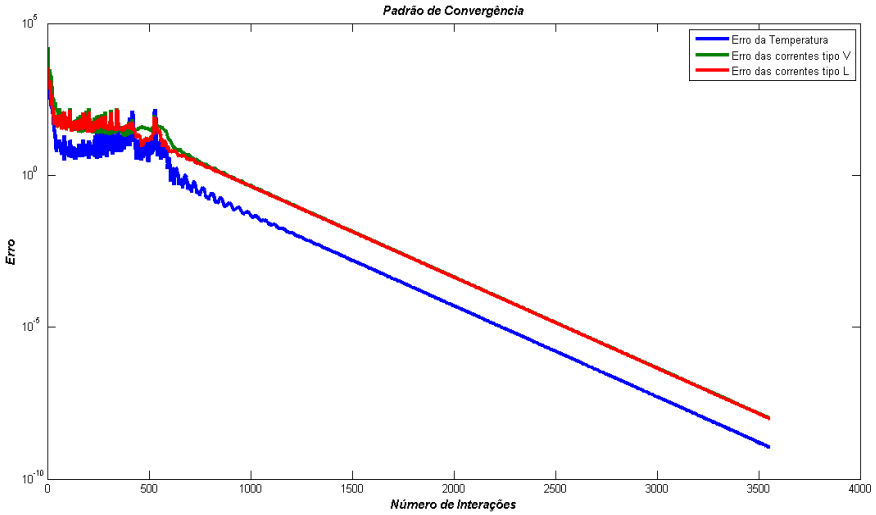


Figura 5-21: Perfil de convergência – Caso 1.

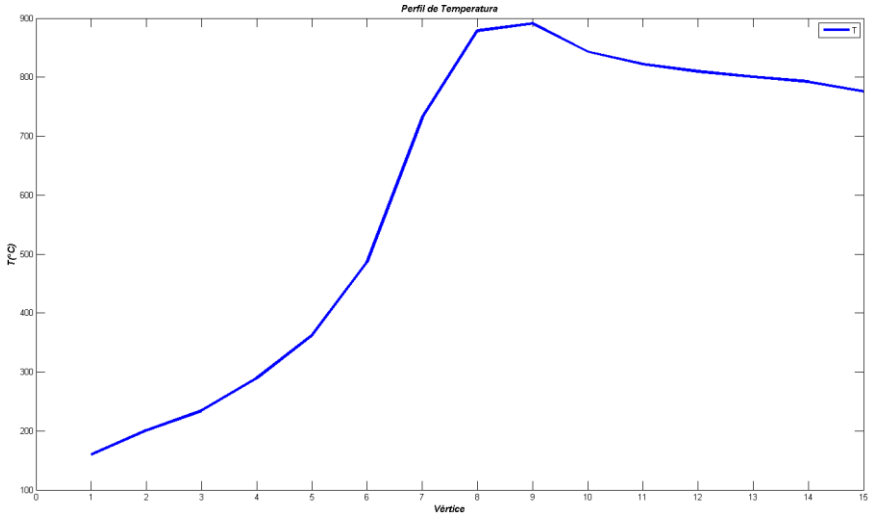


Figura 5-22: Perfil de temperatura – Caso 1.

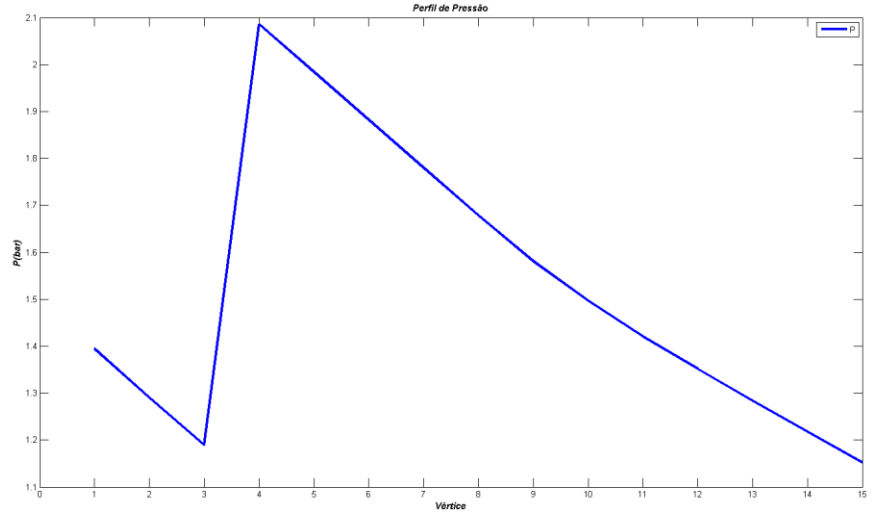


Figura 5-23: Perfil de pressão – Caso 1.

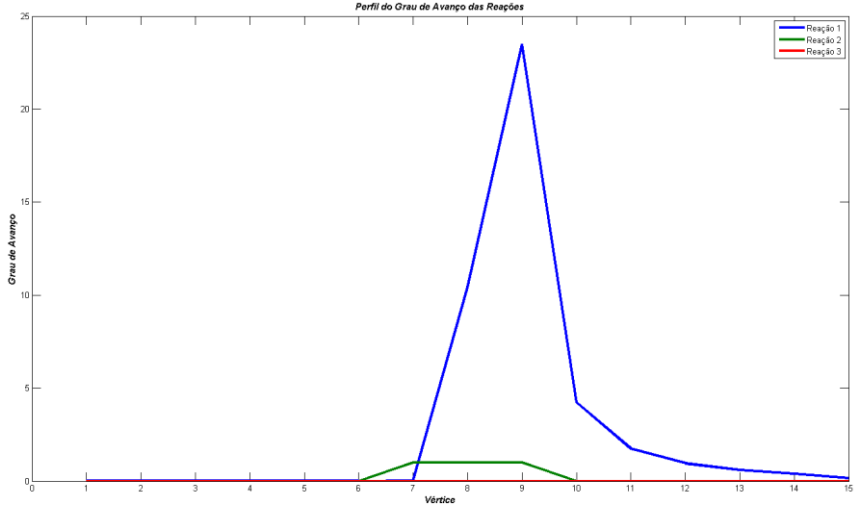


Figura 5-24: Perfil do grau de avanço das reações – Caso 1.

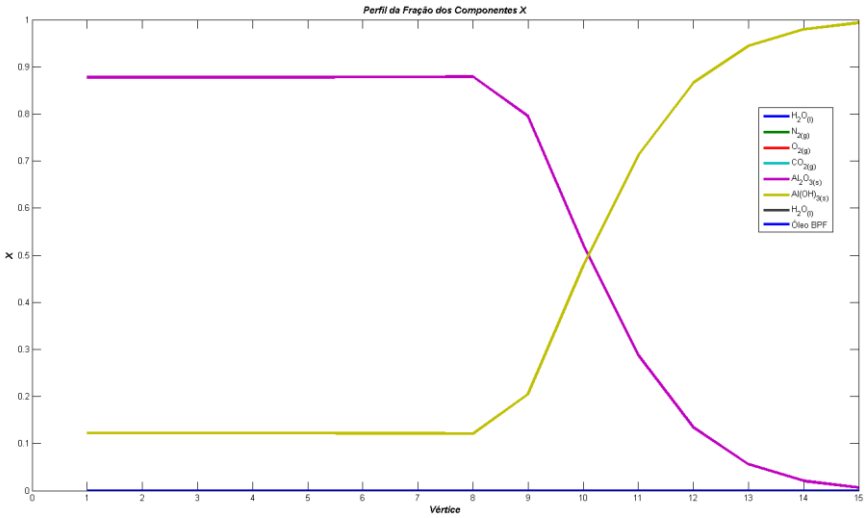


Figura 5-25: Perfil da fração molar X – Caso 1

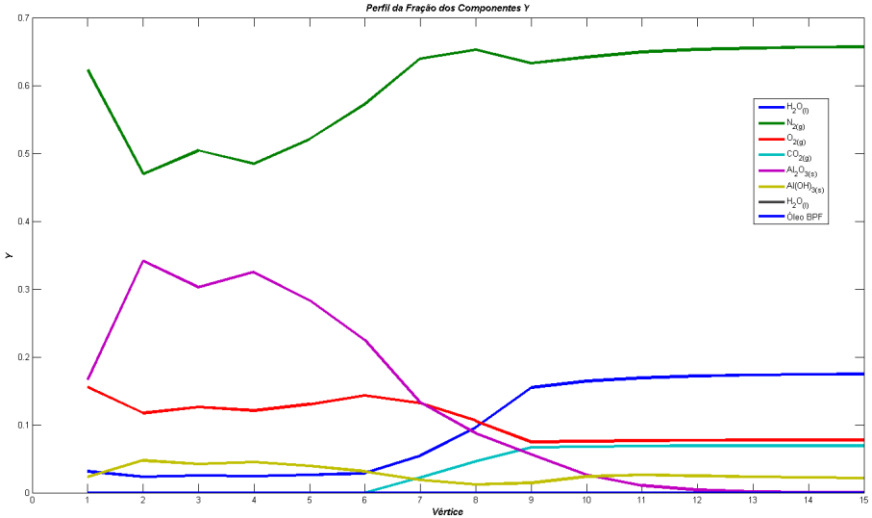


Figura 5-26: Perfil da fração molar Y – Caso 1.

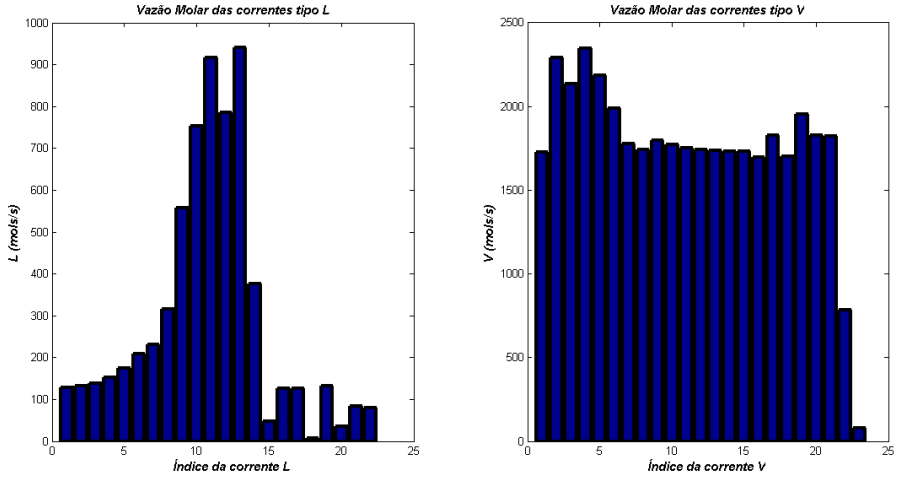


Figura 5-27: Vazão molar das correntes de processo – Caso 1.

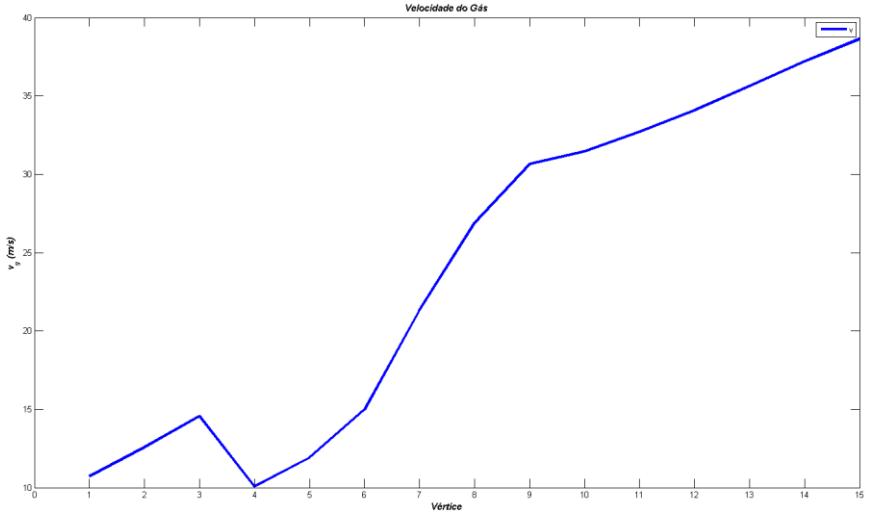


Figura 5-28: Perfil de velocidade do gás – Caso 1.

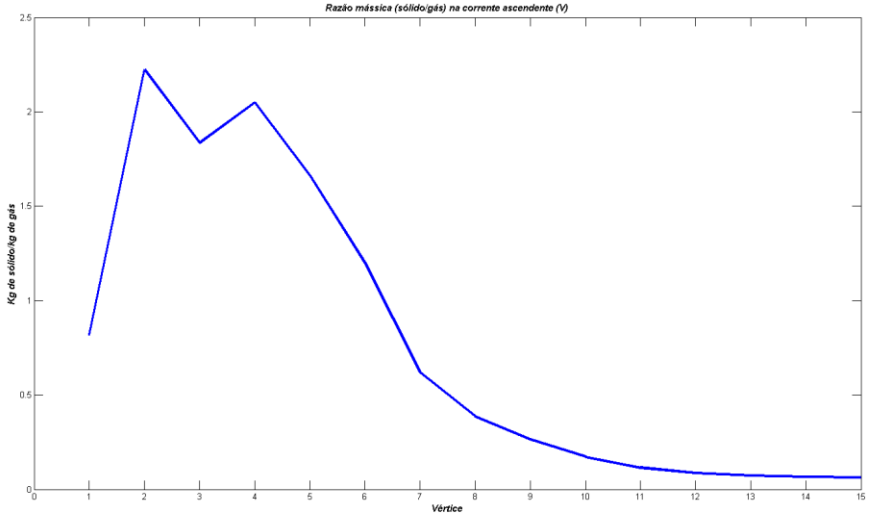


Figura 5-29: Razão mássica da corrente gasosa – Caso 1.

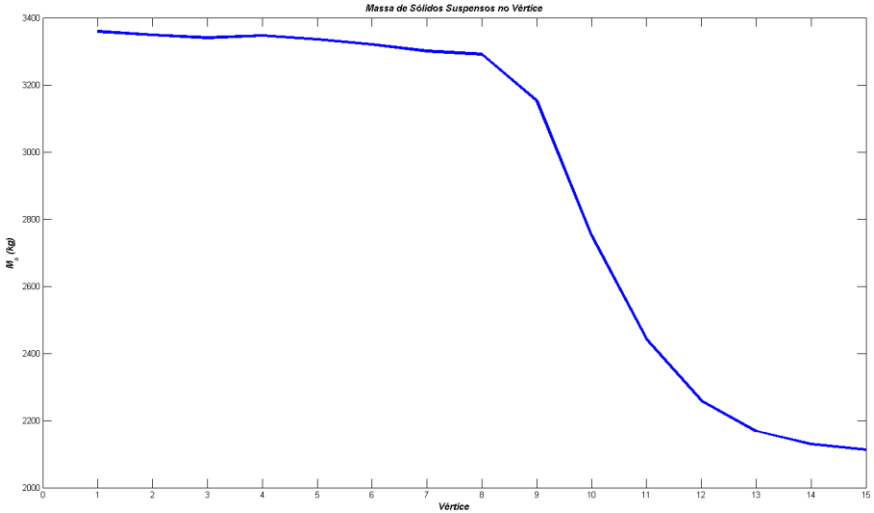


Figura 5-30: Massa de sólidos suspensos – Caso 1.

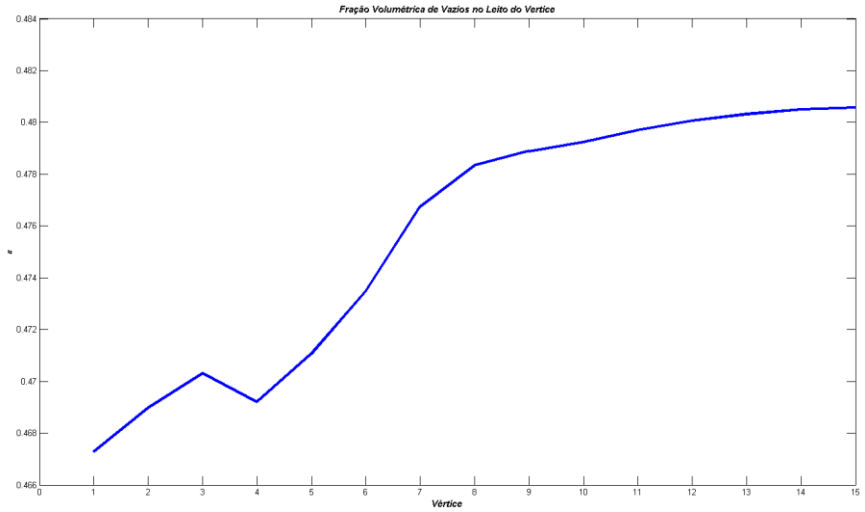


Figura 5-31: Porosidade do leito – Caso 1.

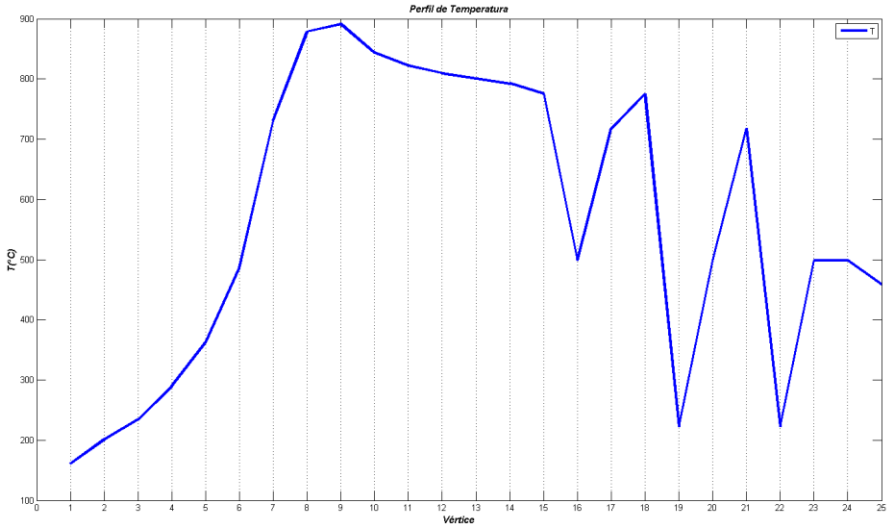


Figura 5-32: Temperatura da unidade de calcinação – Caso 1.

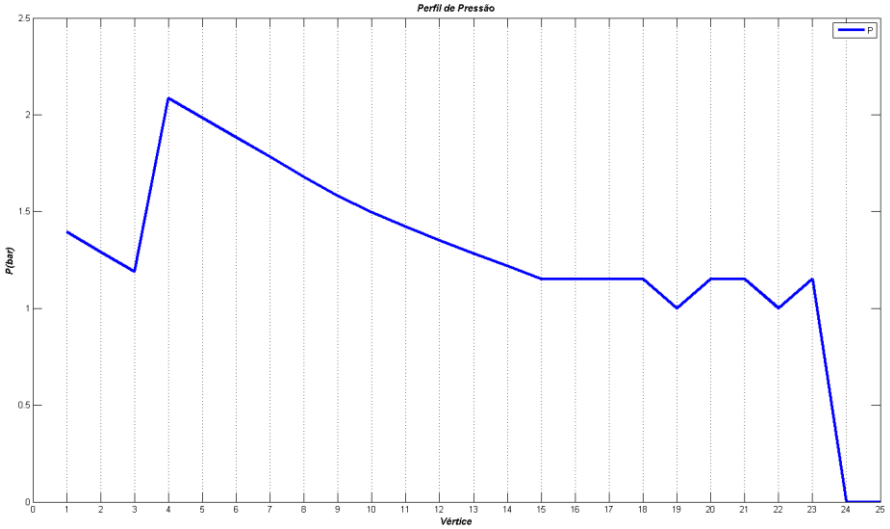


Figura 5-33: Pressão da unidade de calcinação – Caso 1.

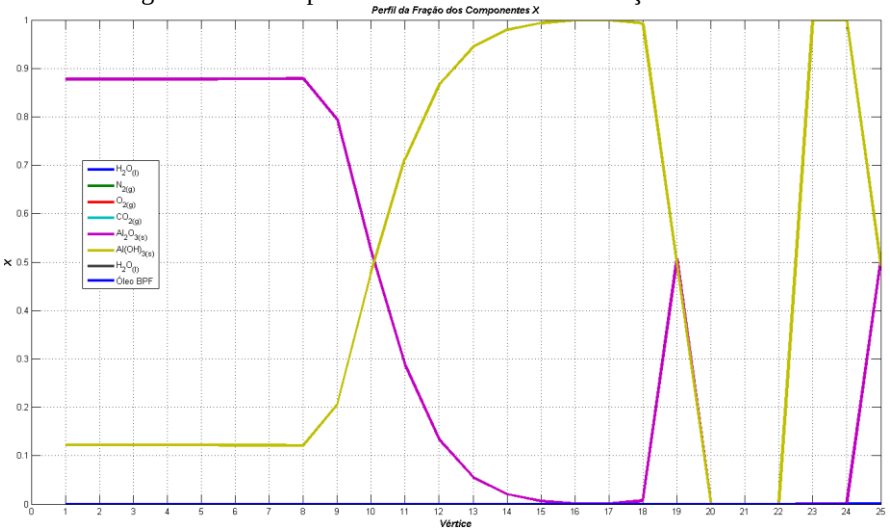


Figura 5-34: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso 1.

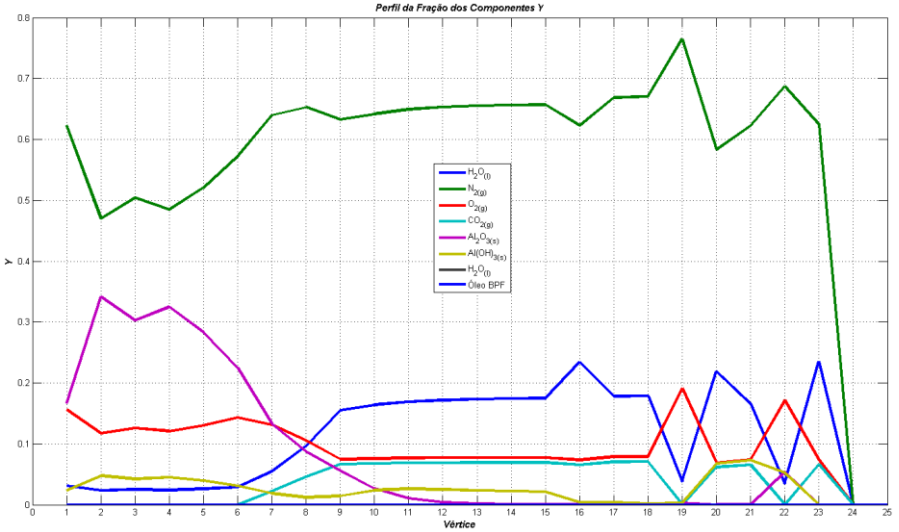


Figura 5-35: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso 1.

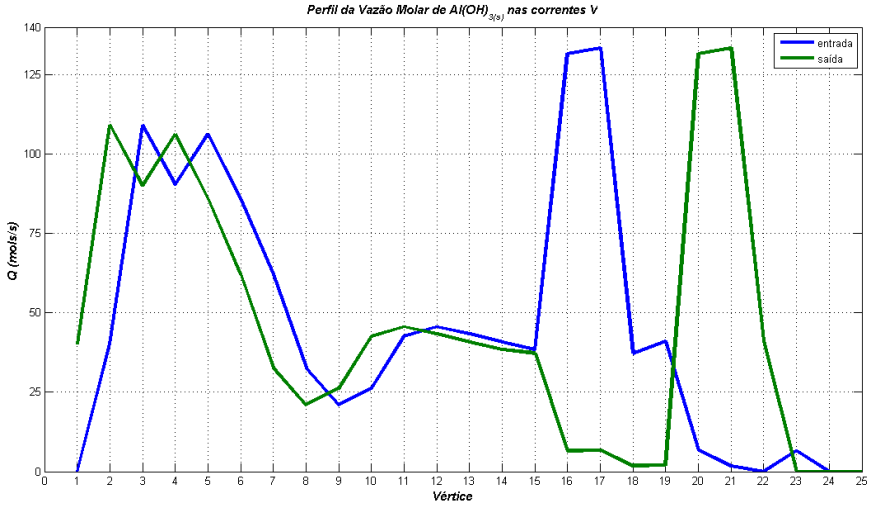


Figura 5-36: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso 1.

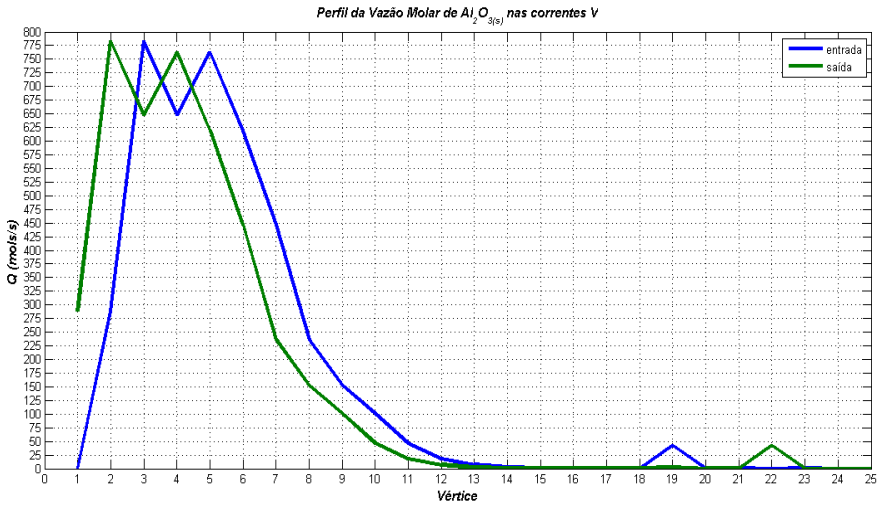


Figura 5-37: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso 1.

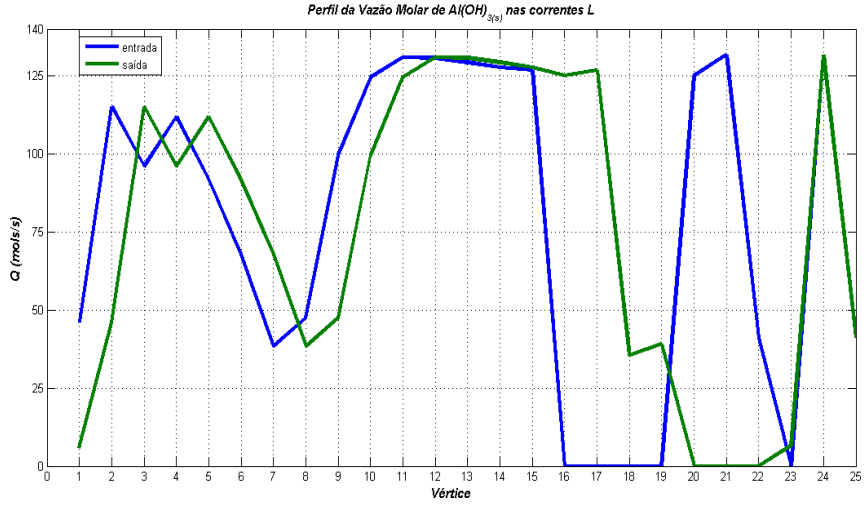


Figura 5-38: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso 1.

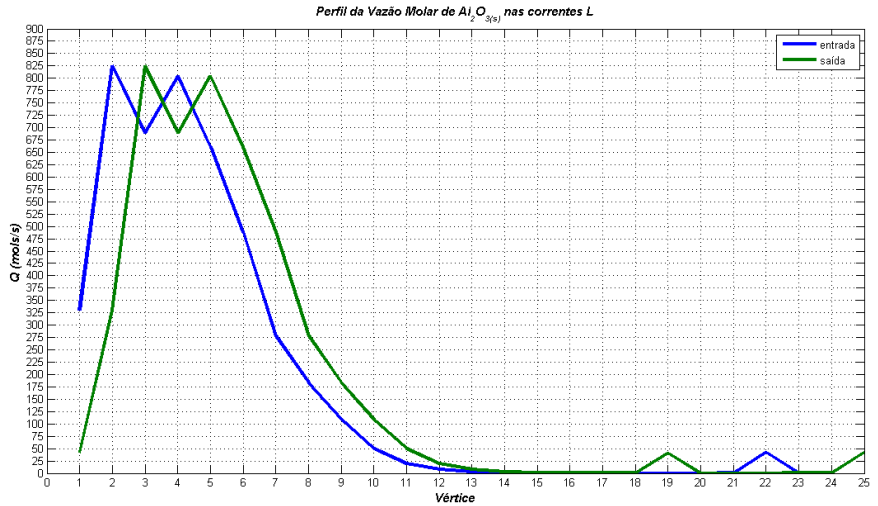


Figura 5-39: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso 1.

O mecanismo principal de funcionamento dos reatores com leitos fluidizados é o contato sólido gás que ocorre entre as partículas do leito e o gás de fluidização. Dessa forma, reduzir a temperatura do ar na entrada do calcinador implica na corrente gasosa necessitar uma quantidade maior da entalpia disponível no sistema para atingir a temperatura necessária para ativação da reação de conversão das moléculas de hidrato em alumina.

Como a quantidade de energia fornecida ao sistema permanece constante pela invariância dos termos envolvidos na queima do óleo combustível, pode-se notar, através da Figura 5-22, uma redução da temperatura na zona de queima do calcinador. A temperatura máxima que anteriormente chegava a 1100^{o}C no vértice 9 (Figura 5-3), com a baixa temperatura do gás de entrada, agora não ultrapassa 900^{o}C no mesmo vértice, reduzindo assim a temperatura da principal região de conversão do hidrato, conforme a Figura 5-24, em 200^{o}C.

Comparando-se a Figura 5-32 com a Figura 5-13, nota-se que a temperatura de exaustão do ar, que ocorre no vértice 23, pouco se alterou com a nova condição do ar de entrada, permanecendo próxima a 500^{o}C. Porém, é nítida a redução de temperatura na corrente de sólidos que deixa a unidade no vértice 19, a qual, no caso base, encontrava-se a 320^{o}C e para o presente caso ocorre a 220^{o}C.

Conforme observado na Figura 5-21, a busca pela convergência do problema apresentou praticamente a mesma quantidade de iterações necessárias ao caso base (Figura 5-2), enquanto a pressão do sistema (Figura 5-23) também pouco variou.

Quanto à conversão de hidrato, pode-se afirmar que houve uma redução no rendimento. De acordo com a Figura 5-38, para uma carga de 125 moles de $Al(OH)_3$ no vértice 20, são obtidos na corrente de sólidos que sai do processo (vértice 19) 40 mol/s do hidrato, ou seja, uma conversão de 68% da quantidade molar que entra na unidade.

Observando-se a Figura 5-39 e Figura 5-34, pode-se constatar a mesma quantidade de alumina (40 mol/s) na corrente de sólidos que deixa o processo. Implicando em um teor mássico do produto da calcinação em 56,66% de alumina.

Esta queda de rendimento também pode ser observada na composição da corrente de sólidos que deixa o reator. Antes, essa corrente era composta em 100% de alumina, segundo a Figura 5-34, enquanto que para o presente caso, 10% das partículas desta corrente são agora compostas por hidrato não convertido.

5.3 CASO 2- QUEIMA INEFICIENTE DE ÓLEO

O segundo caso trata de uma queima ineficiente na lança do calcinador devido à má alimentação de óleo combustível. Este problema pode ocorrer devido à falta de fluidez do óleo durante a alimentação, ou até mesmo pelo entupimento de alguma das lanças.

A simulação realizada considerou uma redução de 21 mol/s de óleo combustível na carga das lanças de queima, representando uma redução de 7 mol/s de óleo para cada uma das 3 lanças do calcinador.

5.3.1 Parâmetros de Carga

Carga de Óleo (W)

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} \mathbf{14} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{14} \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_W} = \begin{bmatrix} 0{,}9524 & 0{,}9524 & 0{,}9524 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0{,}0476 & 0{,}0476 & 0{,}0476 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_W} = \begin{bmatrix} 1{,}0 \\ 1{,}0 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_W} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

Carga de Hidrato (F)

$$\underline{F} = [250] \text{ (mol/s)}$$

$$\underline{X_F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_F} = [1{,}0] \text{ (bar)}$$

$$\underline{T_F} = [320] \text{ (K)}$$

Carga de ar (G)

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} 1400 \\ 700 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_G} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 & 0{,}0384 \\ 0{,}7923 & 0{,}7923 \\ 0{,}1923 & 0{,}1923 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_G} = \begin{bmatrix} 1{,}5 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_G} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

5.3.2 Resultados de Simulação - Caso 2

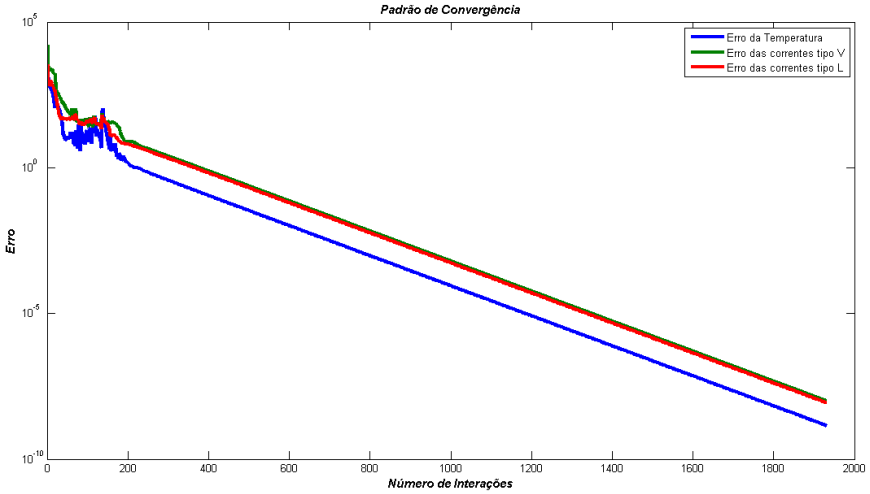


Figura 5-40: Perfil de convergência – Caso 2.

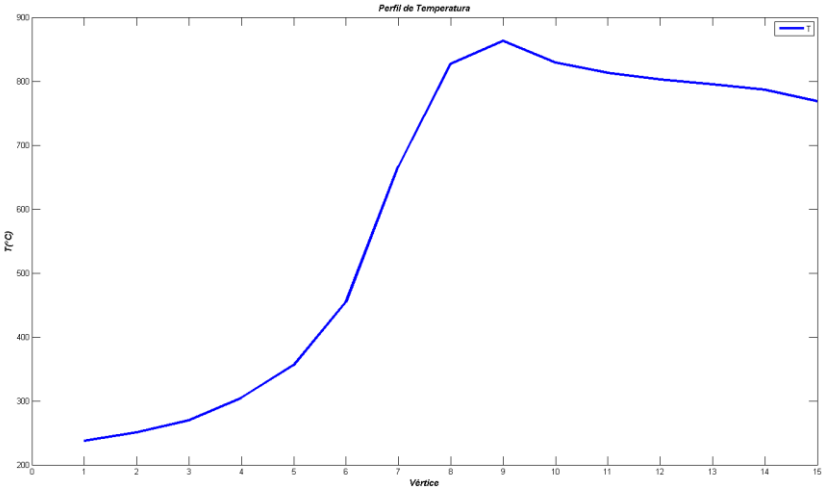


Figura 5-41: Perfil de temperatura – Caso 2.

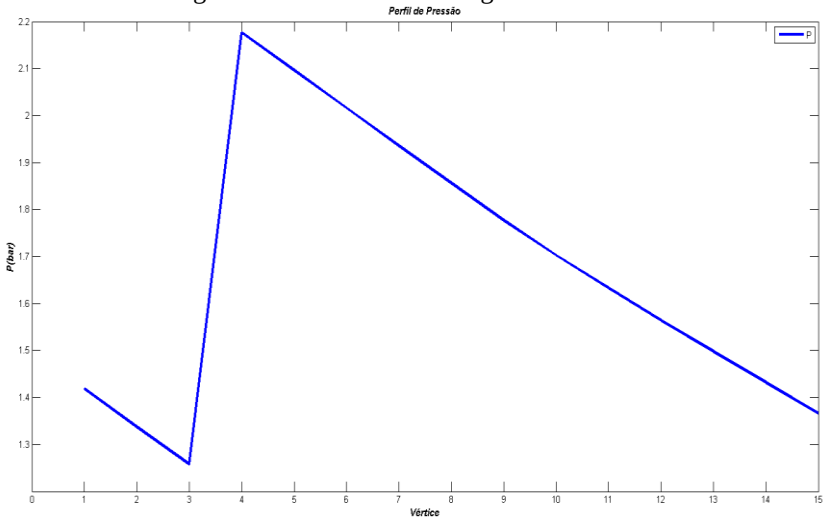


Figura 5-42: Perfil de pressão – Caso 2.

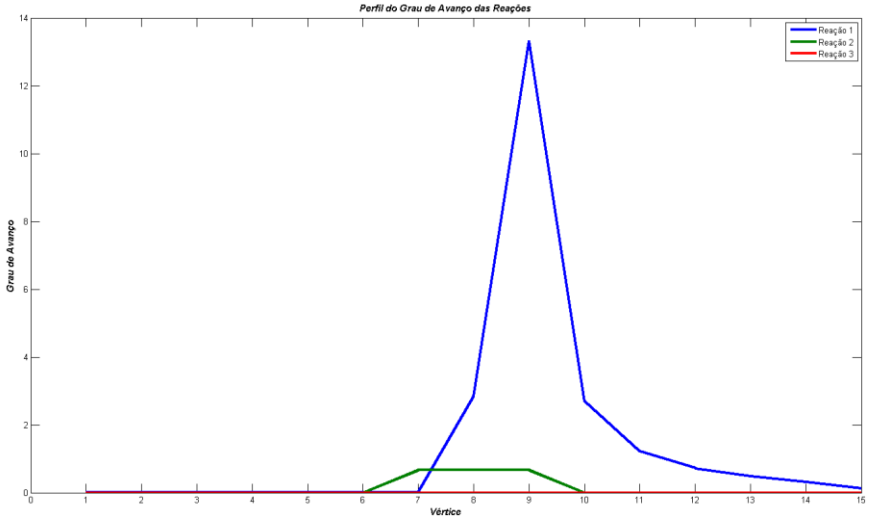


Figura 5-43: Perfil do grau de avanço das reações – Caso 2.

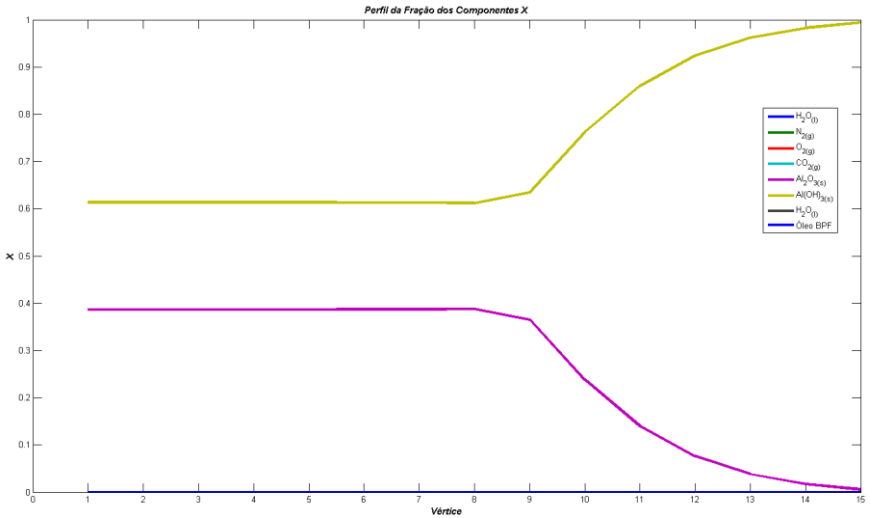


Figura 5-44: Perfil da fração molar X – Caso 2

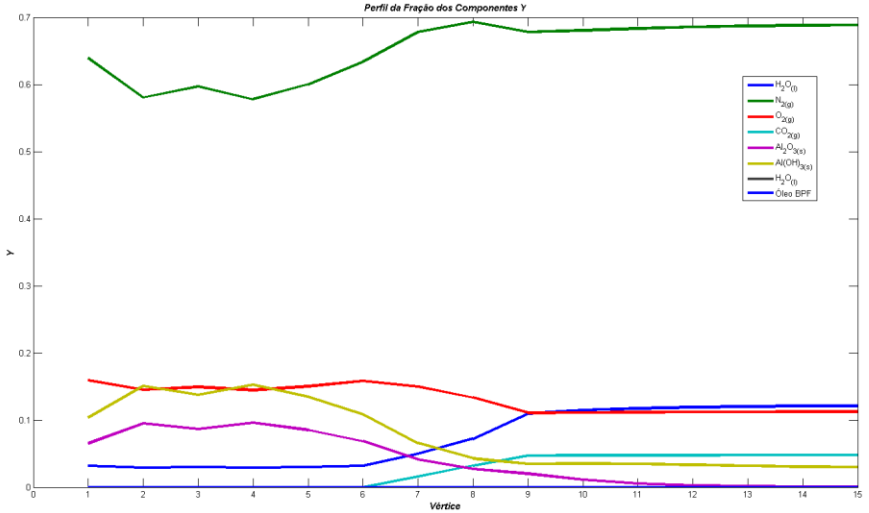


Figura 5-45: Perfil da fração molar Y – Caso 2.

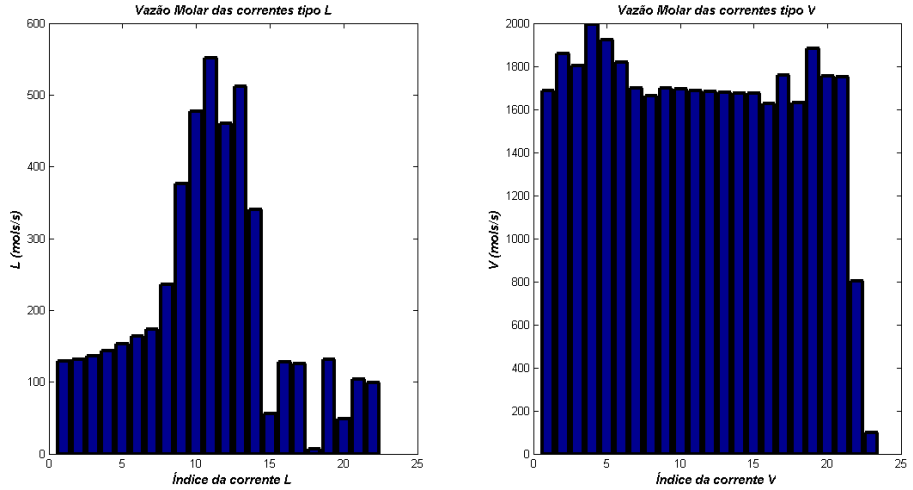


Figura 5-46: Vazão molar das correntes de processo – Caso 2.

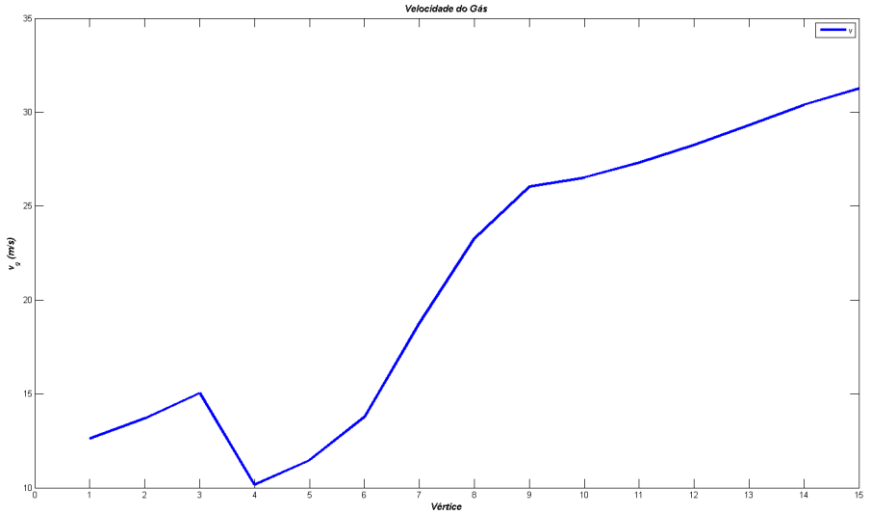


Figura 5-47: Perfil de velocidade do gás – Caso 2.

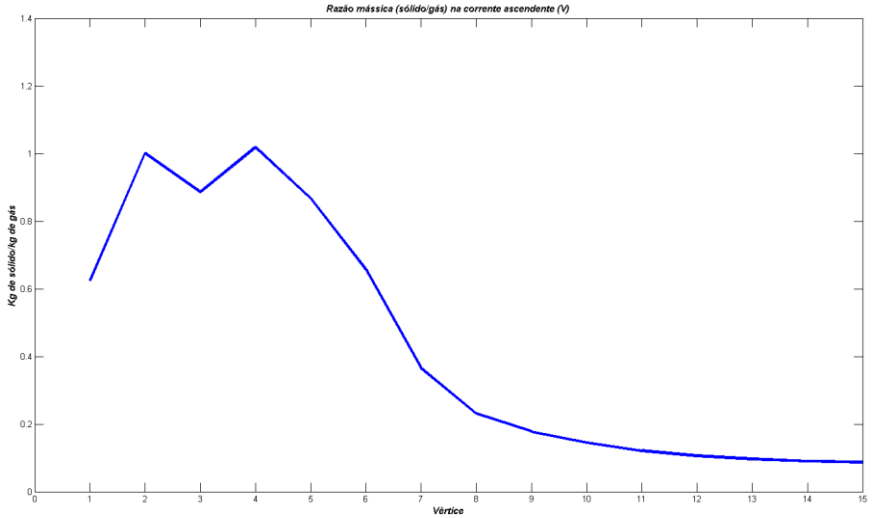


Figura 5-48: Razão mássica da corrente gasosa – Caso 2.

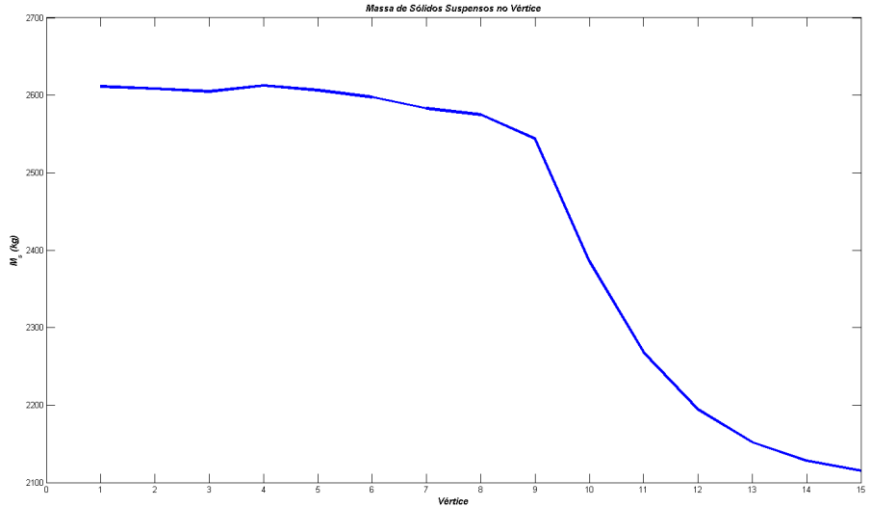


Figura 5-49: Massa de sólidos suspensos – Caso 2.

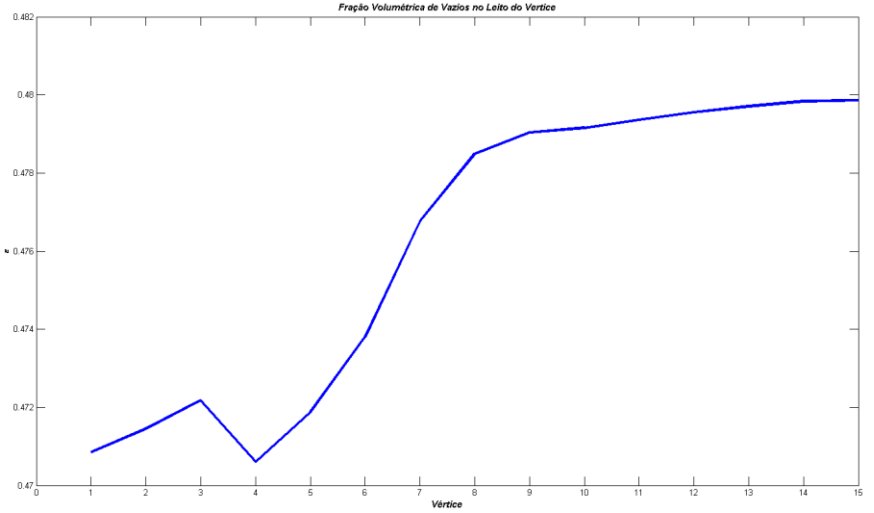


Figura 5-50: Porosidade do leito – Caso 2.

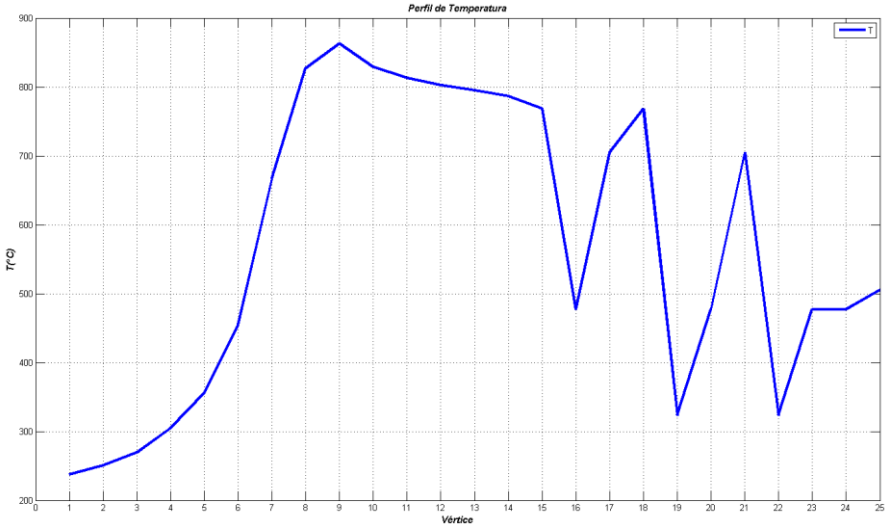


Figura 5-51: Temperatura da unidade de calcinação – Caso 2.

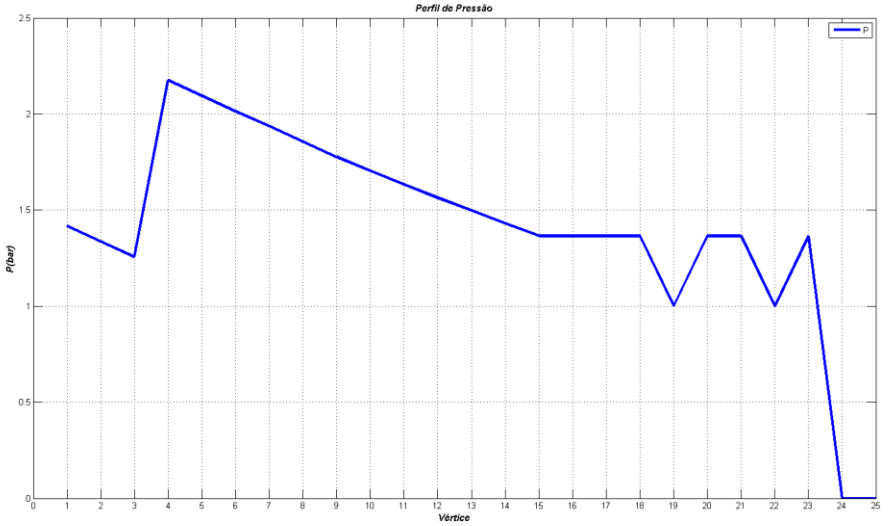


Figura 5-52: Pressão da unidade de calcinação – Caso 2.

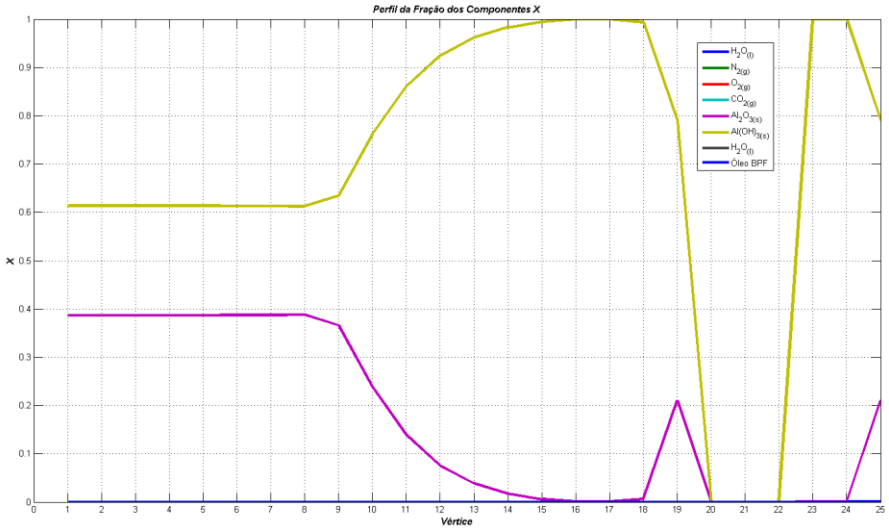


Figura 5-53: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso 2.

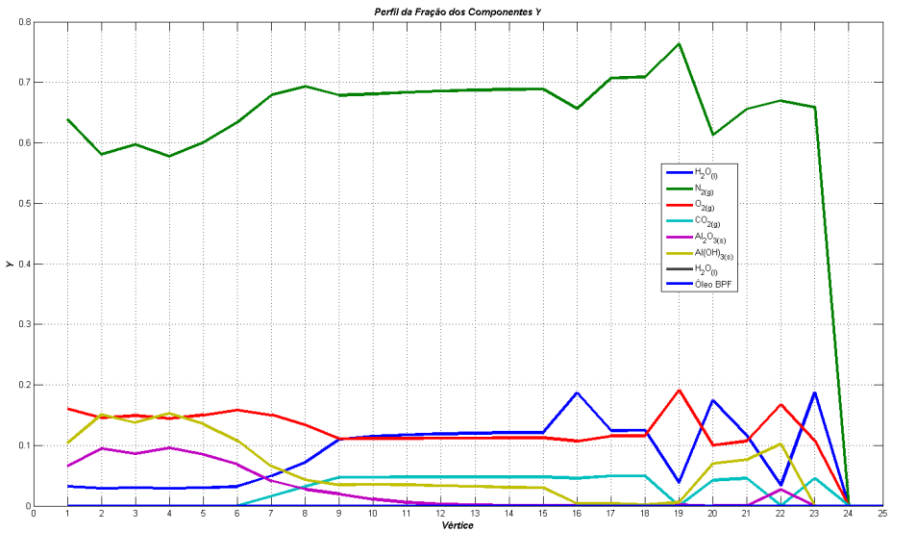


Figura 5-54: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso 2.

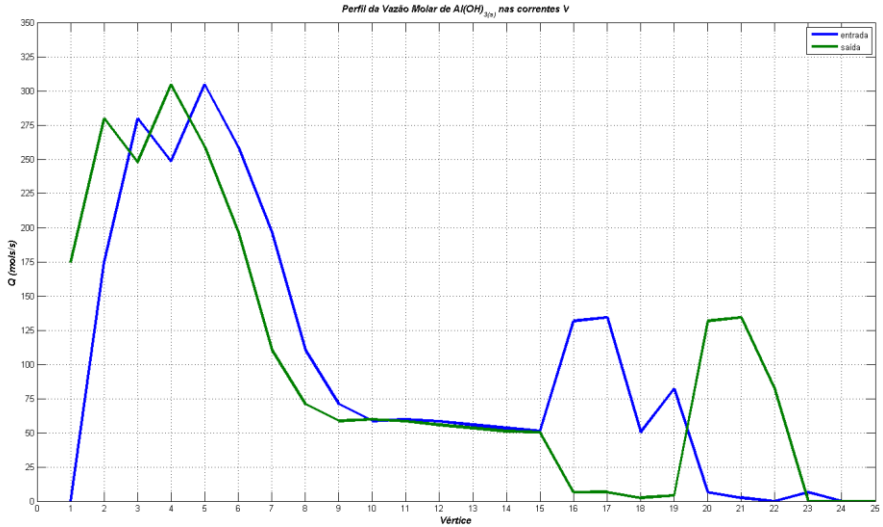


Figura 5-55: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso 2.

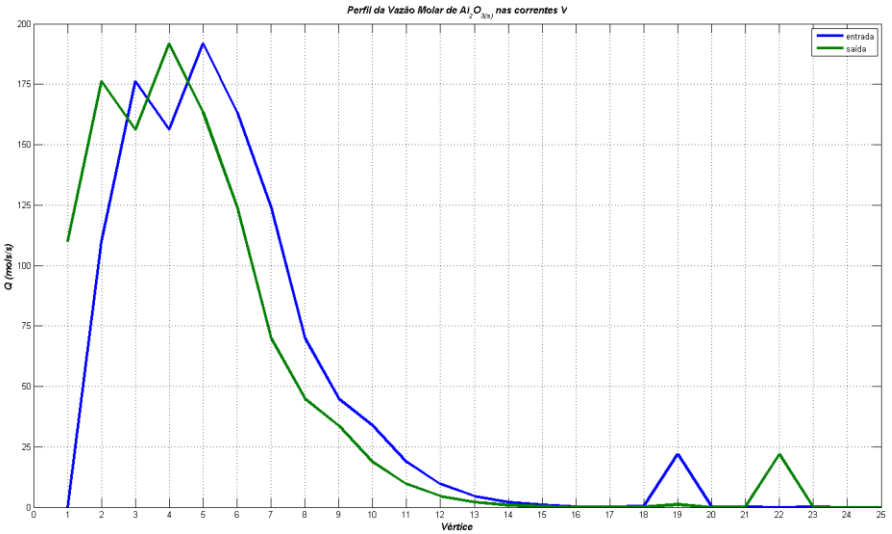


Figura 5-56: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso 2.

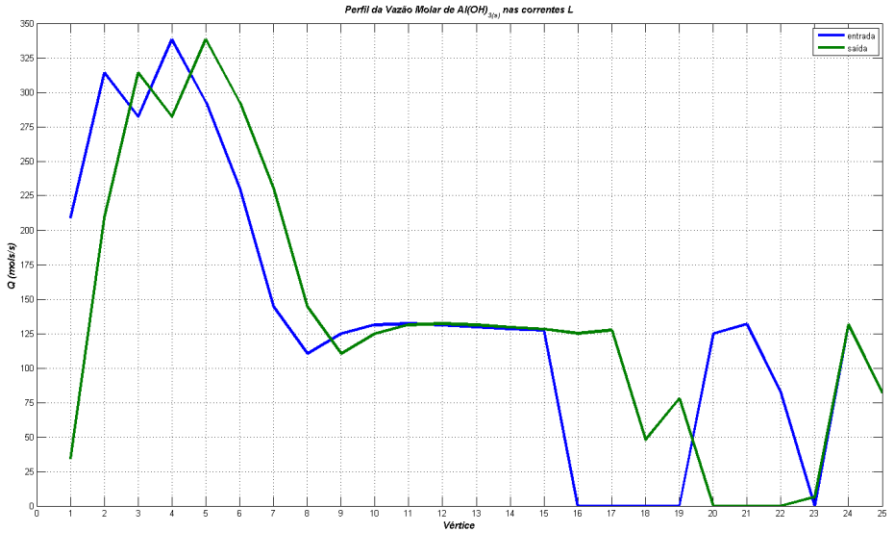


Figura 5-57: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso 2.

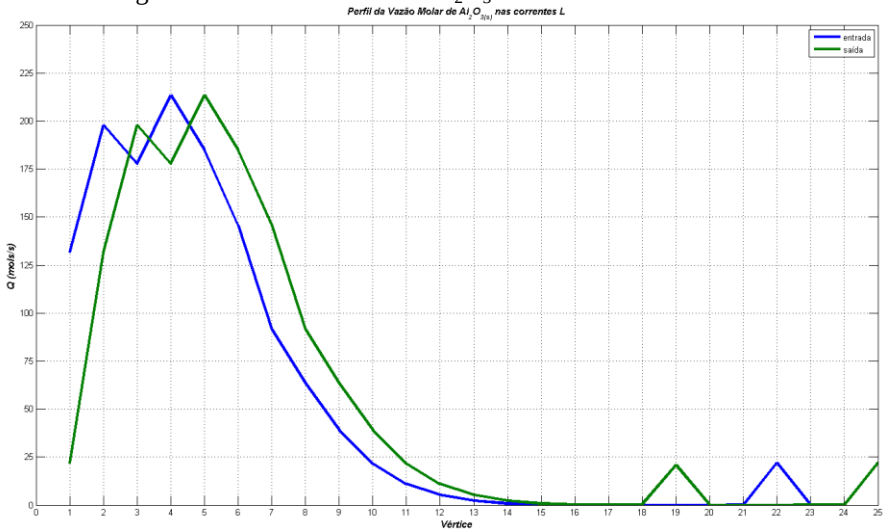


Figura 5-58: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso 2.

A primeira observação que pode ser tirada deste novo caso simulado é sobre a redução significativa da quantidade de iterações necessárias à convergência do problema. Comparando-se com os dois casos anteriormente simulados, caso base e caso 1, o presente modelo apresentou uma redução de cerca de 40% da quantidade de iterações.

Reduzir a carga de combustível implica diretamente na quantidade de energia disponível ao sistema para conversão do hidrato. Por isto, na Figura 5-41, é novamente observada uma redução na temperatura da zona de conversão que, segundo a Figura 5-43, ocorre entre os vértices 8 e 10.

Comparando-se os perfis do grau de avanço das reações (Figura 5-5 e Figura 4-43), nota-se que a reação 1, a qual no caso base tinha um valor máximo de 20mol/s de taxa de avanço, no caso em estudo não ultrapassa o valor de 13,5mol/s de avanço, ou seja, com a redução da queima do óleo BPF, a reação de combustão não gera entalpia suficiente para iniciar a cinética de reação da conversão do hidrato em alumina.

Com a redução da conversão do hidrato, pode-se observar na Figura 5-44 uma mudança na composição da corrente de sólidos que deixa o reator. Enquanto para o caso base a composição da corrente sólida no fundo do leito era de 100% de alumina (Figura 5-6), para o caso em estudo esta composição é de 61% de hidrato e 39% de alumina.

Analisando-se a Figura 5-53, pode-se concluir que a corrente de sólidos final da unidade é composta de 20% de alumina e 80% de hidrato não convertido, o que equivale em massa a um teor de 24,64% de alumina.

Assim, conhecida a composição de carga da unidade (125 mol/s de $Al(OH)_3$ e 125 mol/s de H_2O), e com o auxílio da Figura 5-57 para obtenção do número de mol/s de $Al(OH)_3$ que deixa o processo (76 mol/s), pode-se estimar que a taxa de conversão do hidrato foi de cerca de 40%.

Pela Figura 5-58, é estimada a produção de somente 19 mol/s de hidrato, resultando em uma relação de 13 moles de hidrato para cada 2 moles de alumina produzida.

5.4 CASO 3 – CARGA EXCESSIVA DE HIDRATO

O caso 3 consiste em variar a carga de hidrato no reator provocando um excesso do reagente no meio reacional. O estudo ajuda a mostrar a importância do controle na dosagem

de alimentação de sólidos, assim como os efeitos que uma possível sobrecarga pode provocar no sistema.

Para o caso simulado, foi considerado um aumento na vazão de entrada de sólidos de 100 mol/s, modificando a vazão de entrada do caso base (250 mol/s) para 350 mol/s.

5.4.1 Parâmetros de Carga

Carga de Óleo (W)

$$\underline{W} = \begin{bmatrix} 21 \\ 21 \\ 21 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_W} = \begin{bmatrix} 0{,}9524 & 0{,}9524 & 0{,}9524 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0{,}0476 & 0{,}0476 & 0{,}0476 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_W} = \begin{bmatrix} 1{,}0 \\ 1{,}0 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_W} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

Carga de Hidrato (F)

$$\underline{F} = [\mathbf{350}] \text{ (mol/s)}$$

$$\underline{X_F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_F} = [1{,}0] \text{ (bar)}$$

$$\underline{T_F} = [320] \text{ (K)}$$

Carga de ar (G)

$$\underline{G} = \begin{bmatrix} 1400 \\ 700 \end{bmatrix} \text{(mol/s)}$$

$$\underline{X_G} = \begin{bmatrix} 0{,}0384 & 0{,}0384 \\ 0{,}7923 & 0{,}7923 \\ 0{,}1923 & 0{,}1923 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{P_G} = \begin{bmatrix} 1{,}5 \\ 1{,}0 \end{bmatrix} \text{(bar)}$$

$$\underline{T_G} = \begin{bmatrix} 500 \\ 500 \end{bmatrix} \text{(K)}$$

5.4.2 Resultados de Simulação - Caso 3

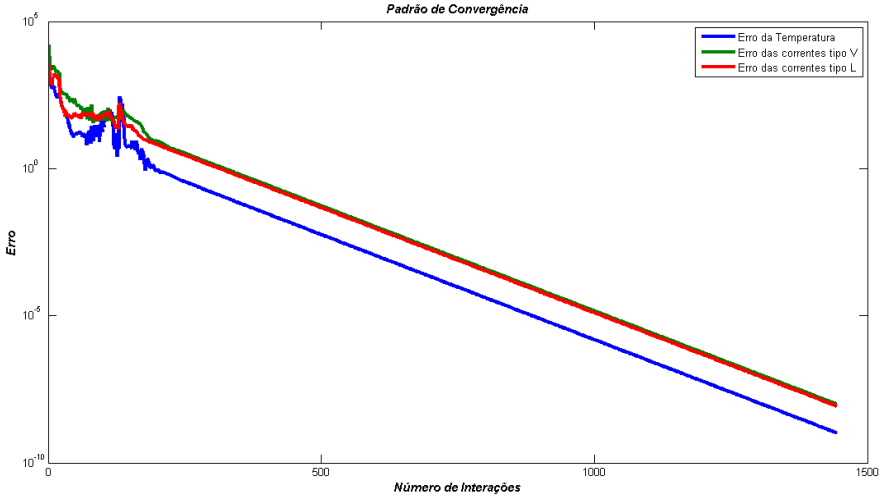


Figura 5-59: Perfil de convergência – Caso 3.

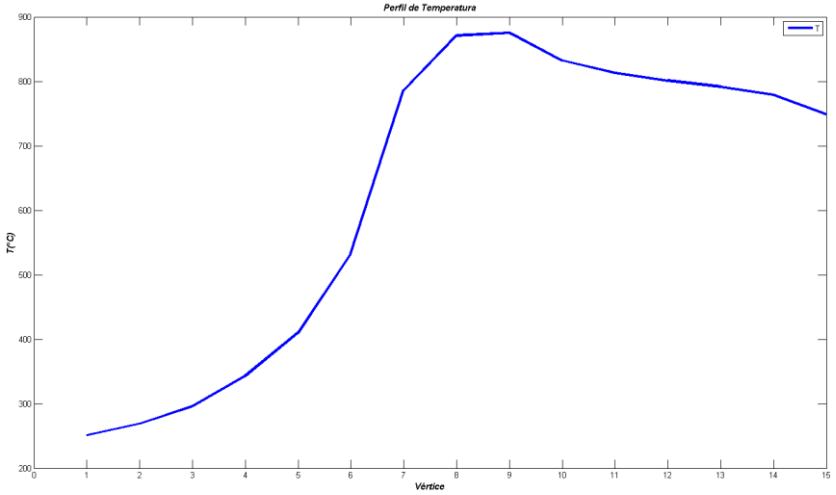


Figura 5-60: Perfil de temperatura – Caso 3.

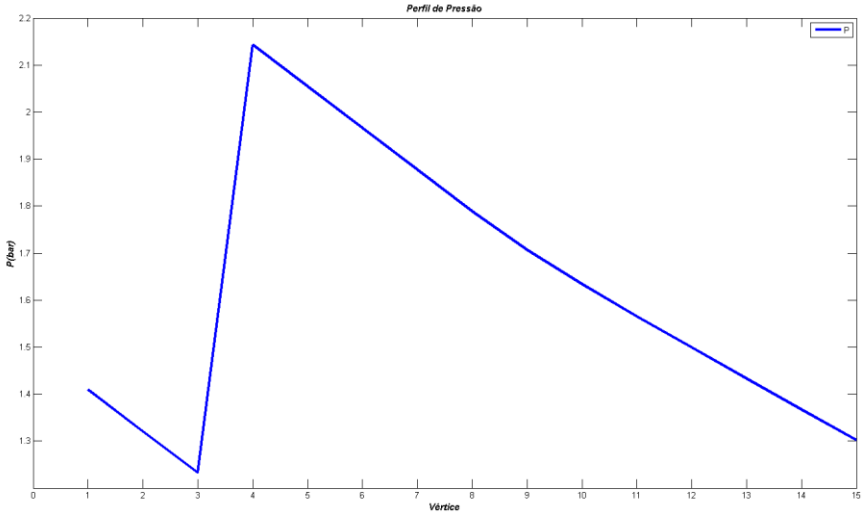


Figura 5-61: Perfil de pressão – Caso 3.

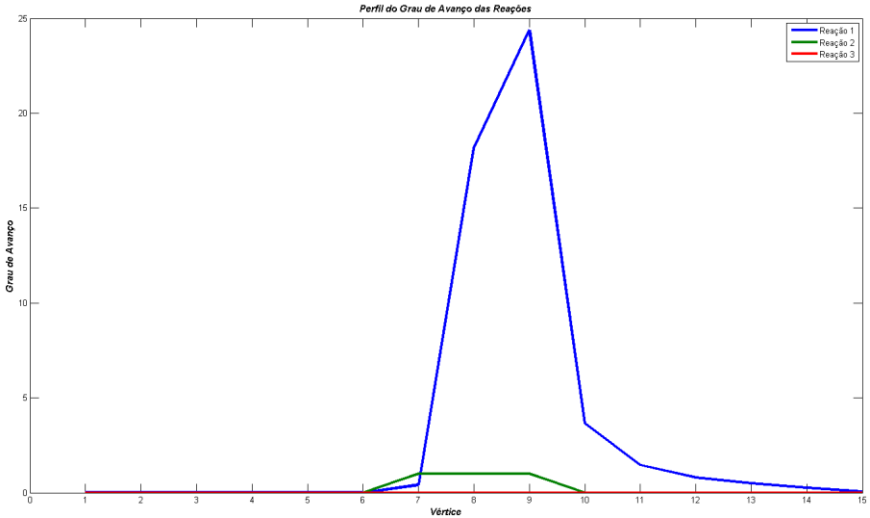


Figura 5-62: Perfil do grau de avanço das reações – Caso 3.

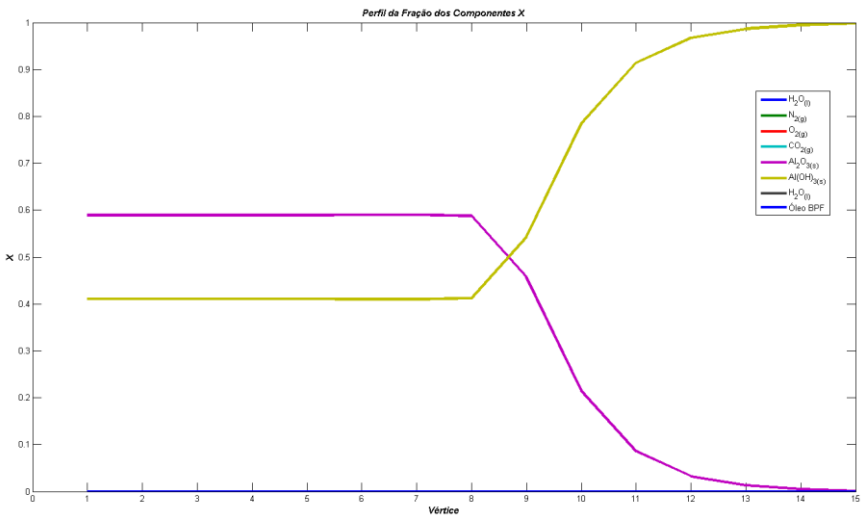


Figura 5-63: Perfil da fração molar X – Caso 3

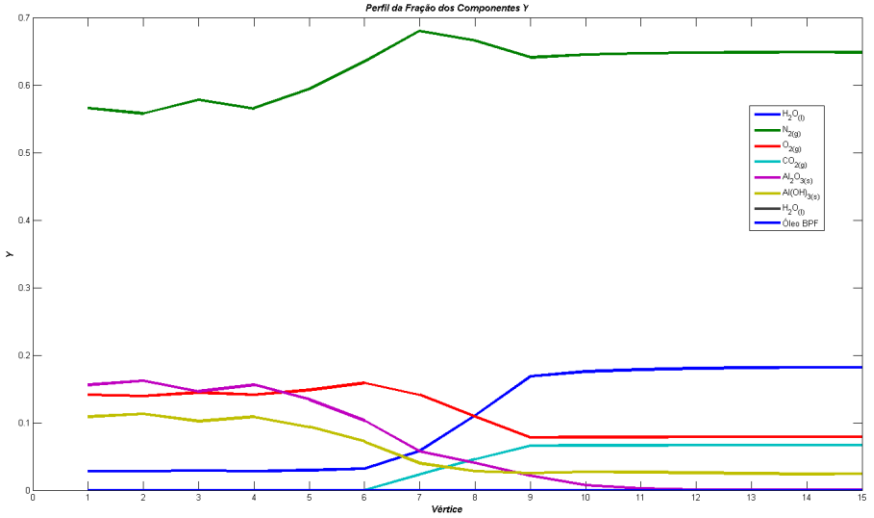


Figura 5-64: Perfil da fração molar Y – Caso 3.

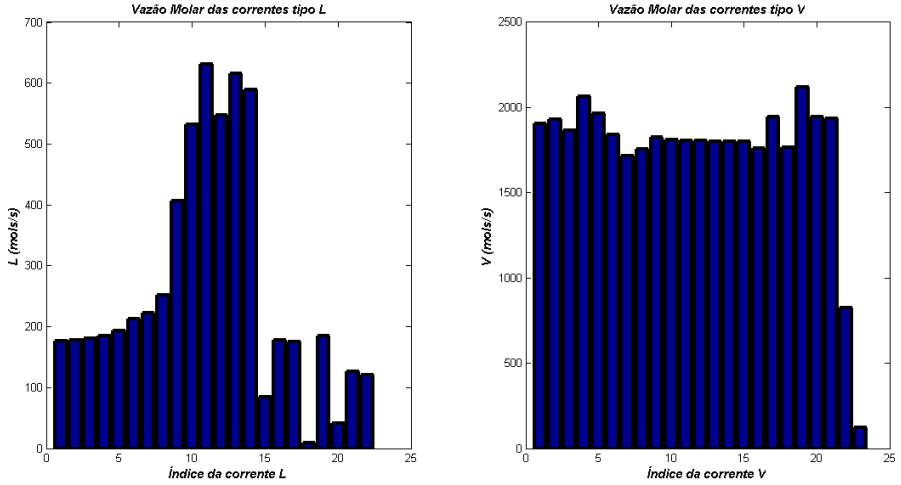


Figura 5-65: Vazão molar das correntes de processo – Caso 3.

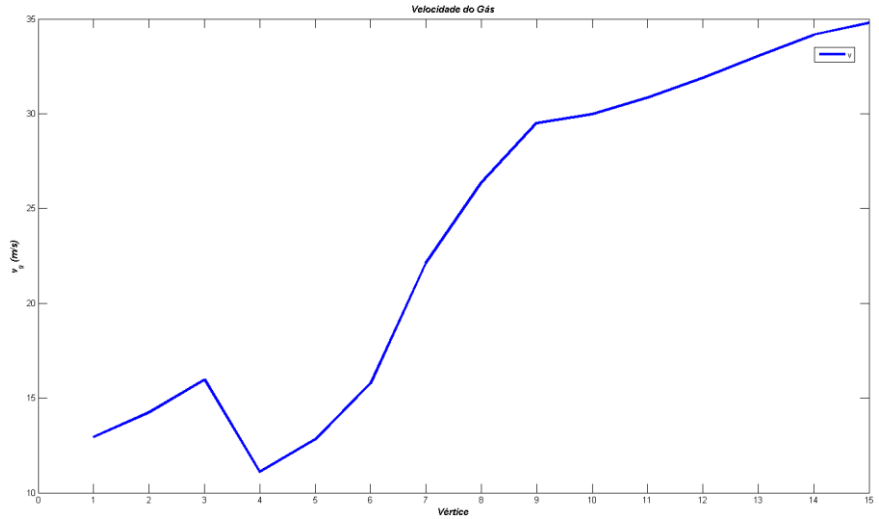


Figura 5-66: Perfil de velocidade do gás – Caso 3.

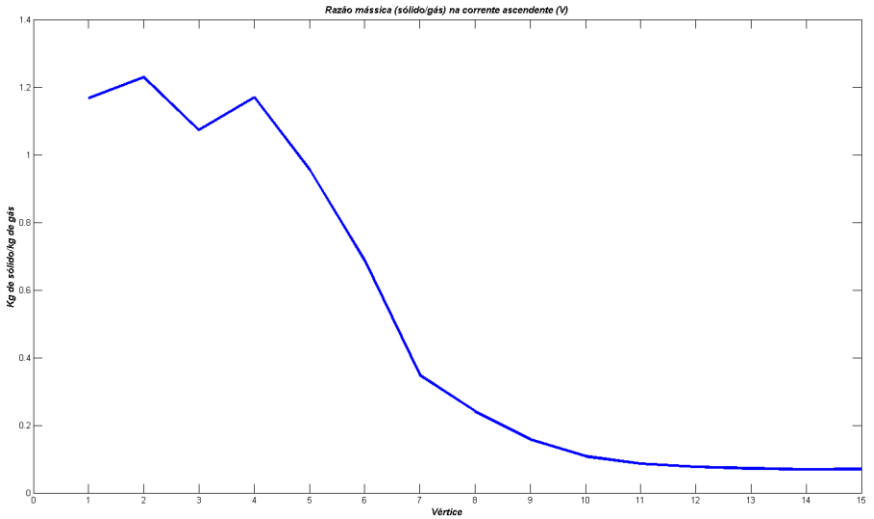


Figura 5-67: Razão mássica da corrente gasosa – Caso 3.

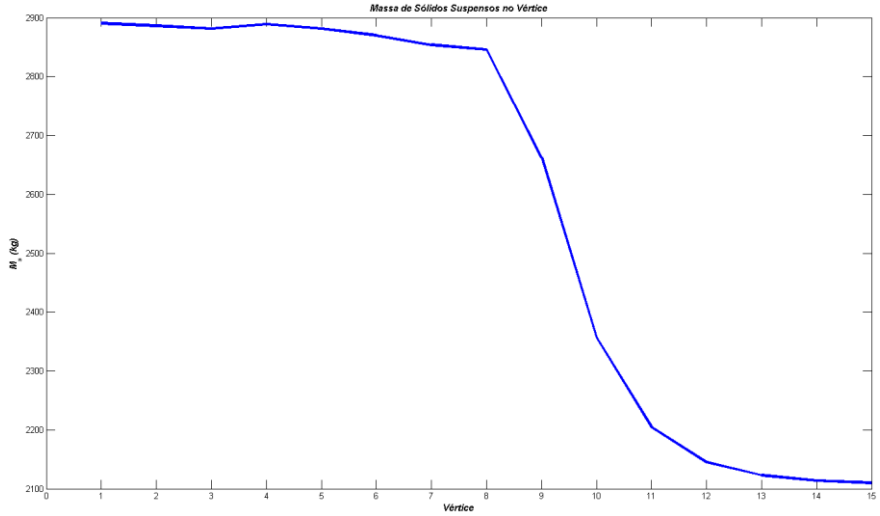


Figura 5-68: Massa de sólidos suspensos – Caso 3.

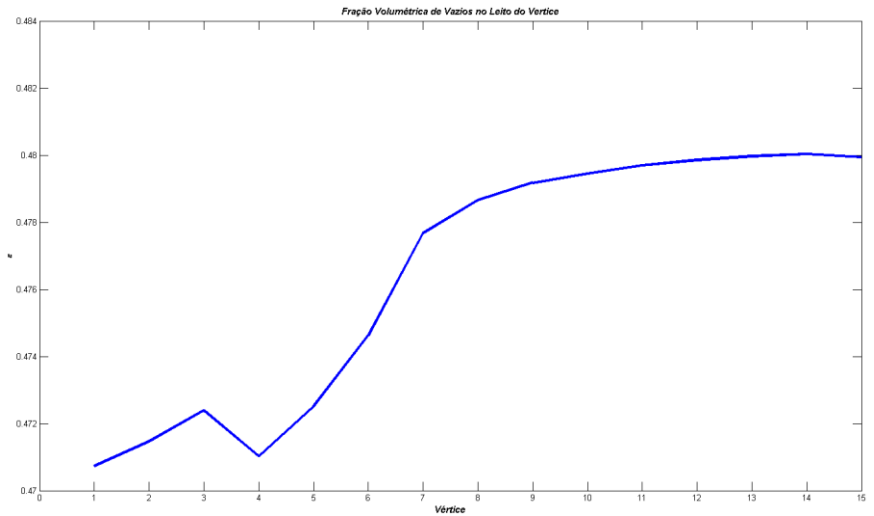


Figura 5-69: Porosidade do leito – Caso 3.

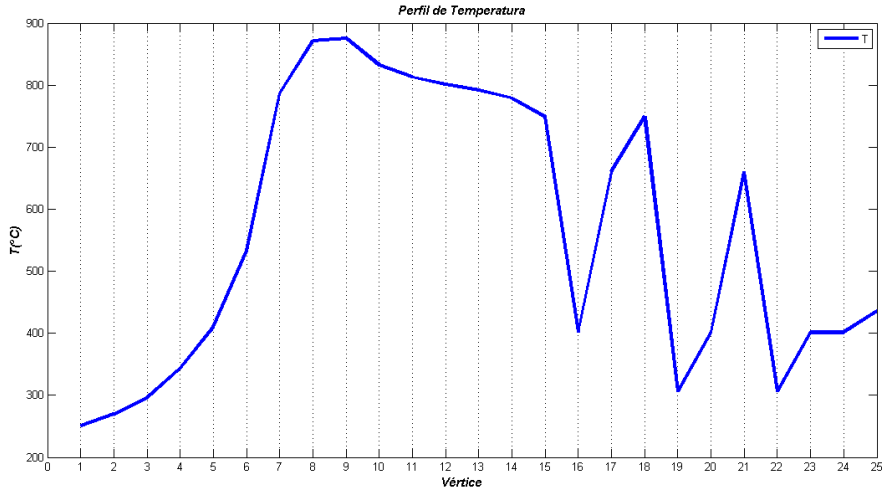


Figura 5-70: Temperatura da unidade de calcinação – Caso 3.

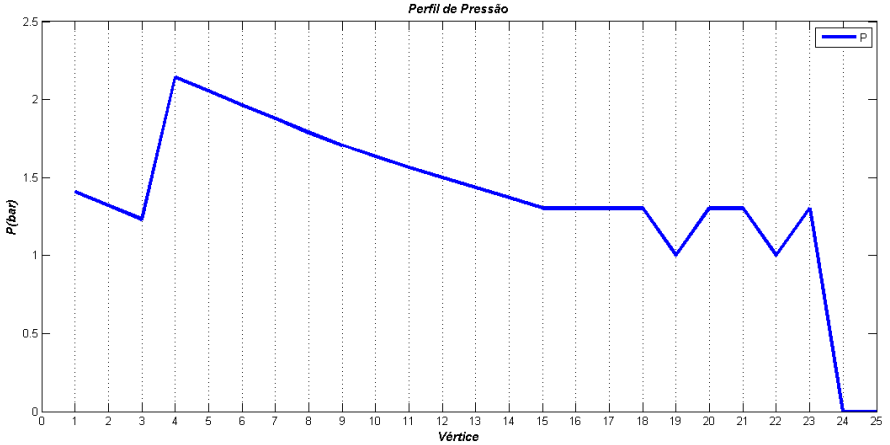


Figura 5-71: Pressão da unidade de calcinação – Caso 3.

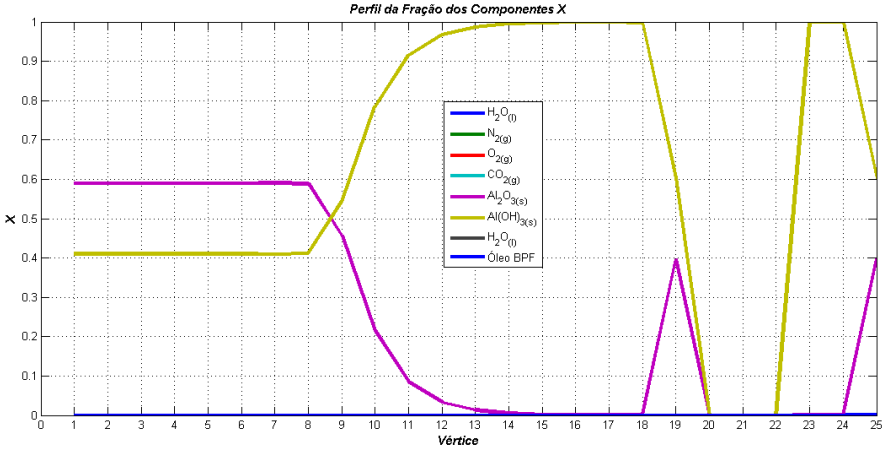


Figura 5-72: Fração molar X na unidade de calcinação – Caso 3.

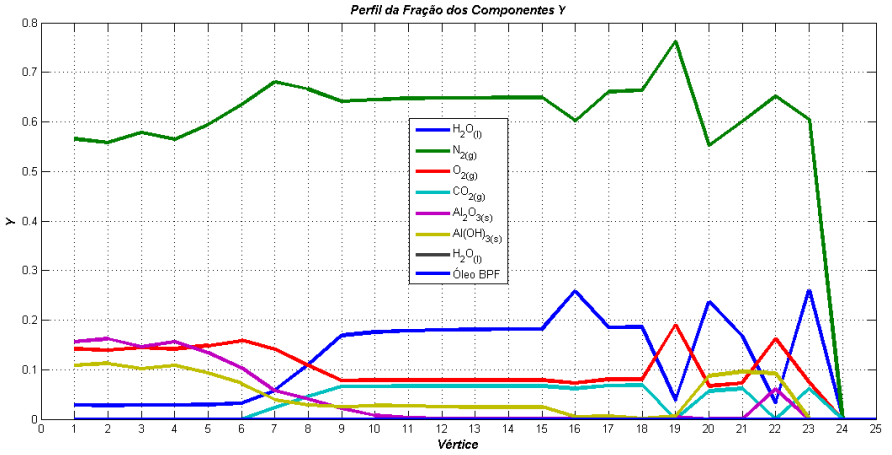


Figura 5-73: Fração molar Y na unidade de calcinação – Caso 3.

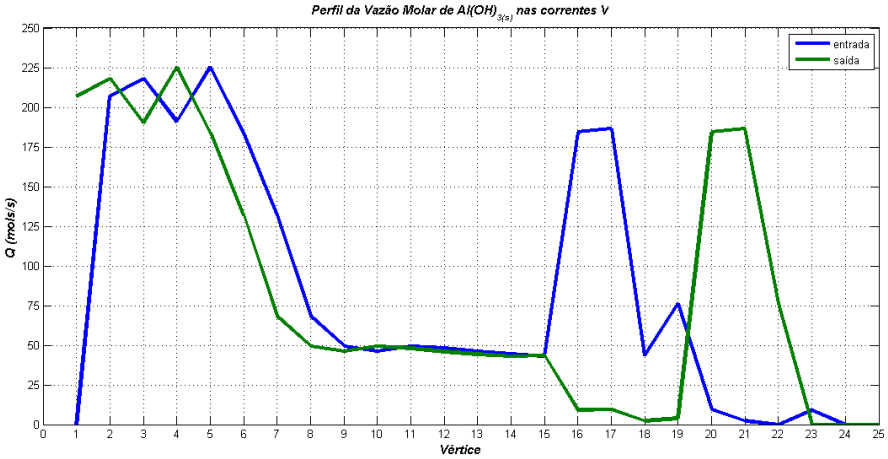


Figura 5-74: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes V – Caso 3.

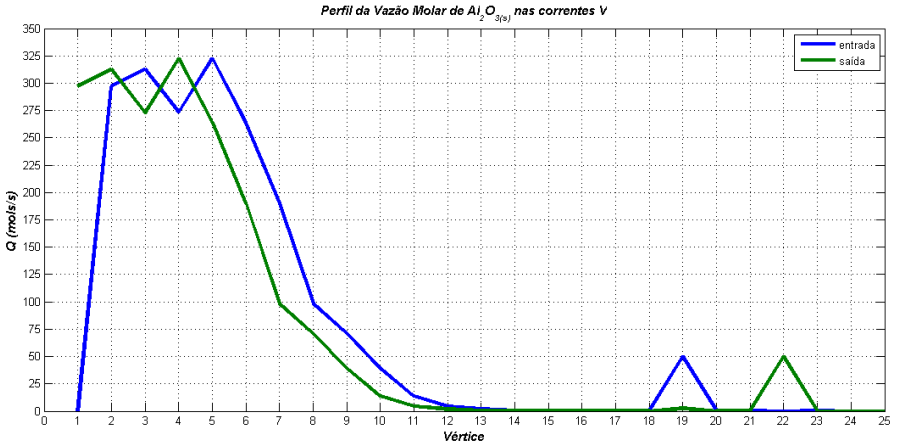


Figura 5-75: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes V – Caso 3.

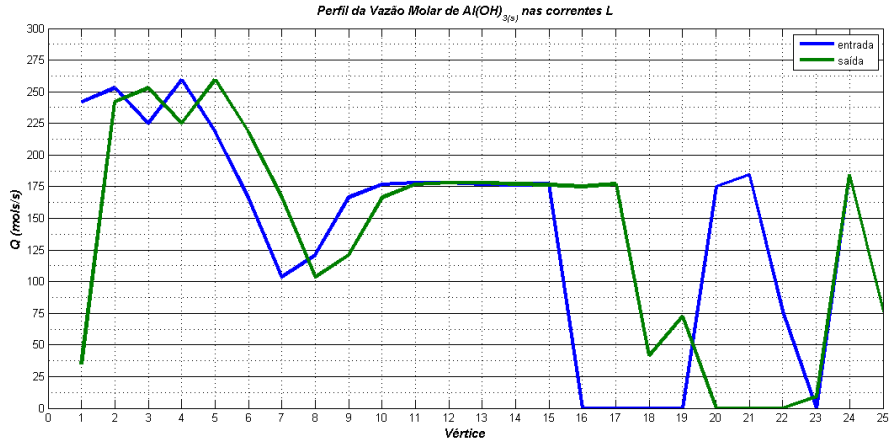


Figura 5-76: Vazão molar de $Al(OH)_3$ nas correntes L – Caso 3.

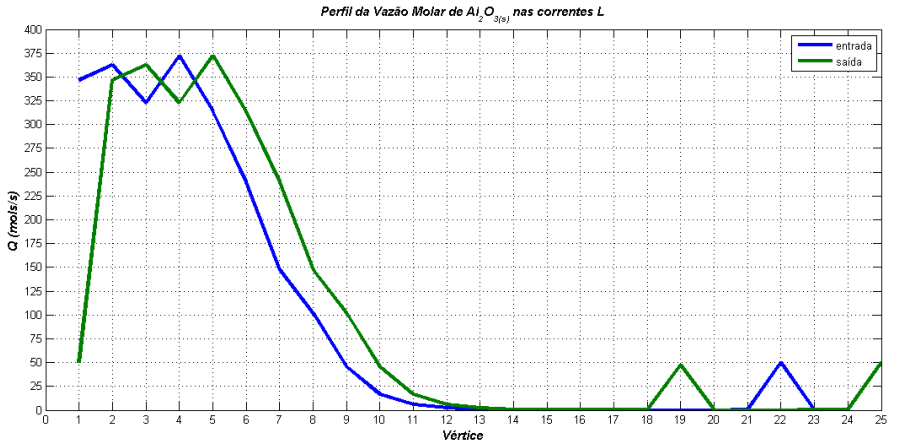


Figura 5-77: Vazão molar de Al_2O_3 nas correntes L – Caso 3.

Muitas vezes, um operador que não conhece a fundo o mecanismo envolvido em um processo de calcinação por reatores de leito fluidizado, pode imaginar que, aumentando a carga de sólidos, haverá uma maior produção de alumina.

O presente estudo serviu para mostrar que o excesso de sólidos no reator provoca um efeito contrário ao que poderia ser esperado. Devido à falta de entalpia disponível no sistema para conversão de todo o hidrato, parte desta energia é desperdiçada com o aquecimento desnecessário de uma massa de hidrato que simplesmente não é convertida.

Conforme a Figura 5-70, para o caso estudado não há somente uma nova redução da temperatura da zona de queima do reator, mas também uma diminuição na temperatura do ar exaurido da unidade pelo vértice 23. O ar que antes saía do processo a 500^{o}C, agora deixa o mesmo a 400^{o}C.

Esta redução da temperatura ocorre principalmente devido à transferência de calor do ar para as partículas que, por estarem associadas a uma maior massa de sólidos, intensificam a troca térmica com o ar.

A Figura 5-62 mostra um maior avanço da reação de conversão do hidrato, principalmente provocada pela maior quantidade deste reagente no meio.

Quanto à hidrodinâmica do processo, a Figura 5-66 apresenta uma redução da velocidade do gás ao longo do reator, assim como a Figura 5-68 ilustra uma menor quantidade de sólidos suspensos no leito. Estes resultados podem ser justificados com o fato de que uma maior massa de sólidos provoca uma maior transferência de momento do gás de fluidização para as partículas do leito.

Em termos de conversão, é observado na Figura 5-72 que a composição da corrente de sólidos que deixa o reator é a mesma que deixa a unidade pelo vértice 19. Assim, o produto sólido é composto de 40% de hidrato e 60% de alumina.

Considerando que 175 mol/s de hidrato entram no reator, segundo a Figura 5-76, no vértice 19 saem do processo 75 mol/s sem serem convertidos, ou seja, uma taxa de conversão de 57% do hidrato de entrada.

A Figura 5-77 apresenta nesta mesma corrente de saída (vértice 19) somente 50 mol/s de alumina que, em termos mássicos, corresponde a uma fração de 66,23% de Al_2O_3 na corrente final.

Embora o teor de alumina no produto final seja semelhante ao teor obtido no caso base, não se pode deixar de notar que, no caso base, foram utilizados 5 moles de hidrato para a produção de 2 moles de alumina, enquanto no caso em estudo, essa mesma proporção foi de 7 moles de $Al(OH)_3$ para cada 2 moles de Al_2O_3 produzido.

5.5 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Nos casos simulados, pode-se notar que os processos que exigiam uma menor conversão do hidrato em alumina apresentaram uma convergência mais rápida para a resolução numérica do modelo. Isto ocorreu nos casos 2 e 3.

Quanto ao perfil de temperatura apresentado em cada caso estudado, pode-se constatar que os problemas operacionais propostos reduziram a temperatura do calcinador como um todo (Figura 5-78), com destaque para a zona de combustão do leito, onde a redução de temperatura foi bastante significativa.

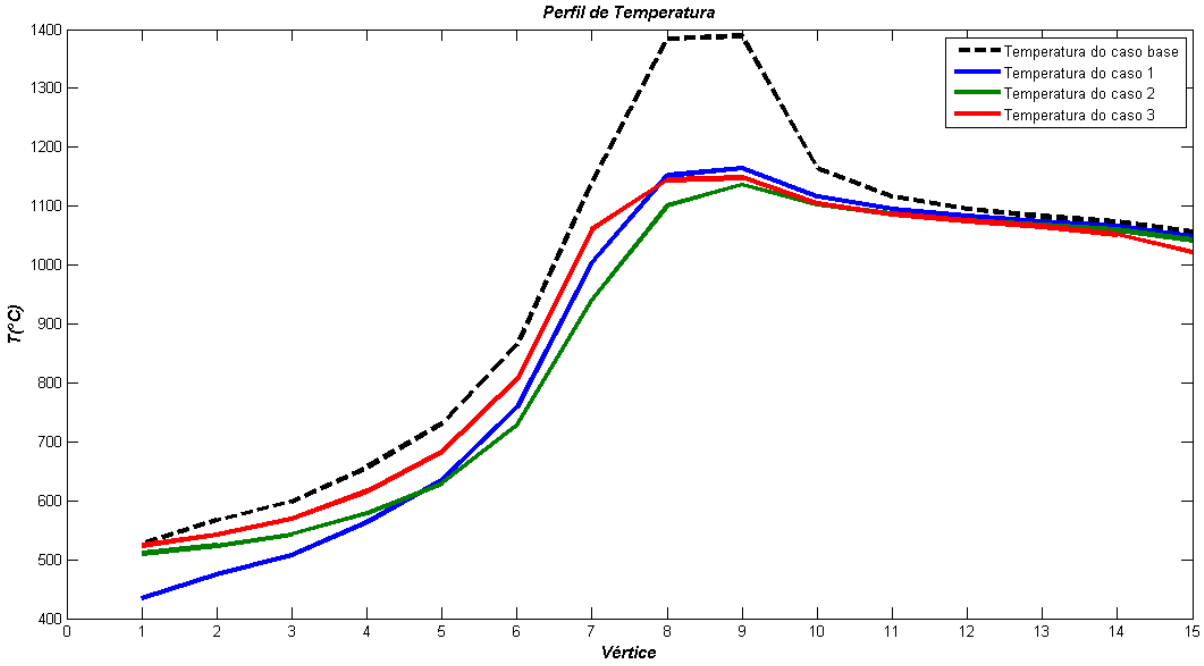


Figura 5-78: Comparativo do perfil de temperatura.

Assim como a temperatura, o perfil de pressão apresenta pouca variação entre os casos simulados, sendo que, para a pressão, os valores sofreram um pequeno aumento quando comparados com o caso base.

Pode-se observar na Figura 5-79 uma maior mudança no comportamento da pressão, entre os diferentes casos, após a entrada da corrente de ar quente que ocorre no vértice 4.

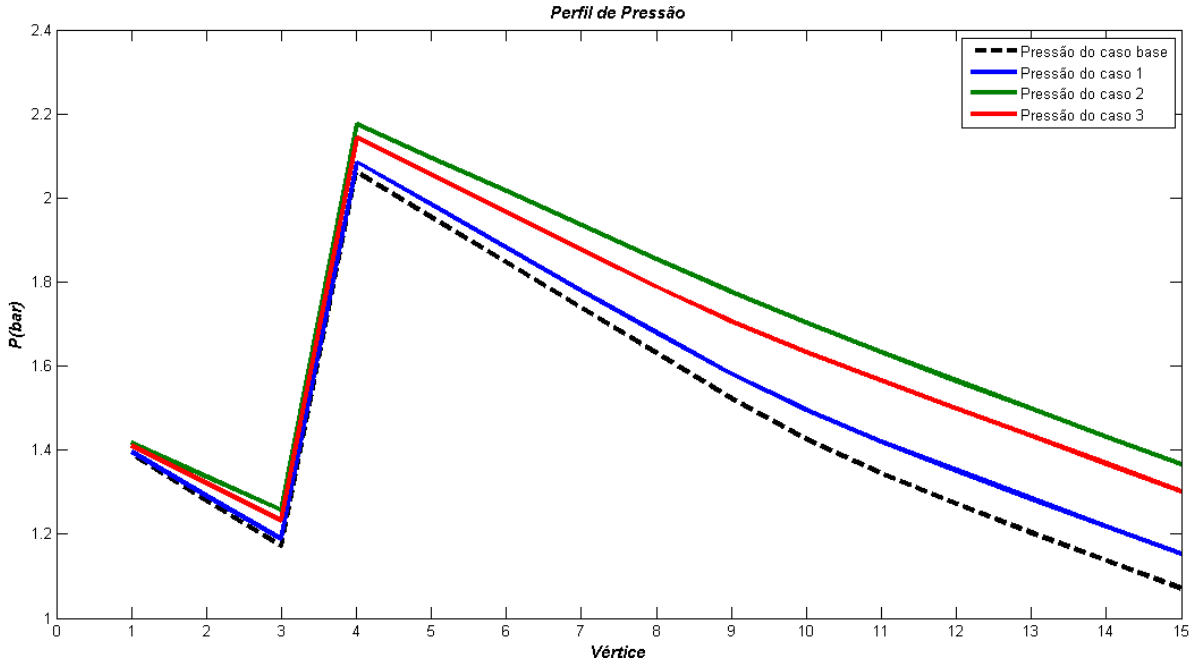


Figura 5-79: Comparativo do perfil de pressão.

Quanto ao rendimento dos casos simulados, embora não se possam comparar os resultados obtidos sem antes fazer uma análise de sensibilidade das variáveis de processo, para dimensionar a representatividade da ordem de grandeza das alterações feitas no resultado final, pode-se ao menos, constatar que houve em todos os casos uma redução no teor da alumina produzida, assim como na taxa de conversão do hidrato, conforme pode ser observado na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Taxa de conversão de hidrato e teor mássico de alumina no produto final para os diferentes casos simulados.

	Taxa de conversão de Hidrato	**Teor mássico de Alumina no produto final**
Caso Base	73,34%	66,23%
Caso 1	68,00%	56,66%
Caso 2	40,00%	24,64%
Caso 3	57,00%	66,23%

6 CONCLUSÕES & SUGESTÕES

O presente estudo propõe um modelo de simulação estacionária para calcinadores de hidróxido de alumínio em leito fluidizado. O modelo é construído com termodinâmica rigorosa, respeitando balanços de massa de componentes, balanços de energia e de momento nos vértices do calcinador descrito sob a forma de grafo orientado. Essa metodologia adotada é inédita para este tipo de operação unitária, em que o principal promotor das transformações endotérmicas pertinentes (reação de quebra de hidrato e evaporação de água) é o contato térmico sólido-gás.

A abordagem tem a meta de ser precisa em termos de temperaturas, graus de avanço e consumos energéticos, razões pelas quais utiliza cálculo rigoroso de propriedades termodinâmicas de alumina, hidróxido, combustível e espécies líquidas e gasosas pertinentes. Em consonância com isto, a caracterização termodinâmica do óleo combustível utilizou ingredientes de Modelagem Composicional de Frações de Petróleo via Método de Contribuição de Grupos de Joback-Reid e os dados de caracterização dos sólidos inorgânicos foram obtidos em fontes fidedignas e atualizadas (ver Cap. 3).

Outro ponto de destaque para o presente trabalho é a utilização de funções sigmoidais para “autorizar” ou “bloquear” transformações físico-químicas associadas às reações envolvidas no processo que são acionadas por forças motrizes expressas em termos de temperatura do meio reacional. As funções sigmoidais foram ajustadas para responder em função da temperatura dos vértices, liberando conversões das reações de quebra de hidrato e de evaporação de água em função da disponibilidade de energia no sistema e cortando as mesmas em face de déficit energético. Na prática o funcionamento de sigmoidais e seu efeito regulatório sobre a físico-química do sistema ocorrem da seguinte maneira: (i) após uma liberação de energia no meio reacional devido à queima de combustível, uma (ou mais) reação(ões) química(s) endotérmica(s) (e.g. a quebra do hidrato e/ou evaporação de água) é(são) autorizada(s) a ocorrer; (ii) à medida que a(s) reação(ões) ocorre(m), a subsequente absorção de entalpia forçará queda de temperatura do meio reacional, especialmente se não houver mais combustível a queimar; (iii) esta queda de temperatura forçará as sigmoidais atingidas a cortar o andamento das respectivas reações interrompendo a queda térmica e definindo um estado de equilíbrio químico que embora “emulado”, é perfeitamente representativo da realidade, especialmente se as sigmoidais envolvidas estiverem bem calibradas. As sigmoidais são estratégias de cálculo rápido e ágil que também têm a vantagem

de não apresentar descontinuidades (na função e derivadas) que poderiam desestabilizar a resolução numérica das simulações.

Em um primeiro momento foi desenvolvido a modelagem termoquímica e termodinâmica dos vértices de calcinação, totalmente rigorosa em termos de conservação de massa e energia, com a espontaneidade das transformações endotérmicas pautada por duas funções sigmoidais: uma para "autorizar/bloquear" a conversão de hidrato e outra para "autorizar/bloquear" a secagem de sólidos. A reação de queima do combustível é totalmente irreversível cessando apenas quando um ou todos os reagentes necessários são extintos.

Este resolvedor da termodinâmica de um vértice foi avaliado estudando-se a resposta de um mini-calcinador definido por um vértice apenas. Nesse protótipo buscou-se verificar o modelo termodinâmico proposto para vértices de calcinação, analisando-se o comportamento e robustez de convergência das funções criadas em MATLAB para uma ampla faixa de condições operacionais.

Em seguida, foi agregado o resolvedor do contexto hidrodinâmico de vértices de calcinadores do tipo leito fluidizado. Esse resolvedor entra em ação após a resolução termodinâmica-termoquímica dos vértices, tendo o objetivo de determinar: (i) a fração de sólido levantado pelo gás ascendente; (ii) a porosidade e *hold-up* de sólidos no vértice fluidizado; (iii) as demais correntes descendentes de sólido fluidizado; (iv) a perda de pressão do vértice. O resolvedor hidrodinâmico leva em consideração as equações de fluidização que regem a distribuição de massa no calcinador, o cumprimento de balanço de momento em vértices, a contribuição gravitacional de "roubo" de momento do vértice por sólidos suspensos em fluidização, bem como os termos de entrada/saída de momento pelas correntes que entram/deixam o vértice. A restrição de balanço de momento de um vértice é resolvida numericamente via método da secante aplicado à busca da variável razão mássica de sólido transportado por massa de gás ascendente.

A pré-análise tanto do resolvedor termoquímico-termodinâmico de vértices quanto do resolvedor hidrodinâmico de vértices, ambos constituintes do simulador de calcinação aqui desenvovido, foi feita utilizando estudos de caso com digrafos de três e dez vértices em cascata vertical. Foram obtidos resultados coerentes e satisfatórios para a certificação e consolidação do modelo.

Uma vez consolidadas as ferramentas de cálculo envolvidas no modelo de simulação, criaram-se três casos de processo para a simulação estacionária de uma unidade completa de calcinação de alumina, incluindo tanto o reator de leito fluidizado e seus equipamentos auxiliares de separação, captura e transporte de sólidos.

Nos exemplos estudados, o dígrafo foi resolvido por Substituição Sucessiva, um método não especialmente sofisticado, porém bastante conhecido, robusto e de fácil implementação numérica. O modelo de simulação de calcinadores com dezenas de vértices atingiu a convergência esperada, garantindo o sucesso da metodologia criada.

As simulações dos quatro casos de processo ampliado propostos – um caso base e três casos derivados alternativos – foi totalmente exposta em termos de recursos visuais por meio de perfis espaciais das principais variáveis de estado do processo como temperaturas, taxas de graus de avanço reativos, transporte ascensional de sólido e conversão de hidrato em alumina. Estes recursos de apresentação permitem verificar-se a coerência das respostas obtidas. Nos quatro processos ampliados simulados foram gerados resultados bastante compatíveis com o esperado teoricamente a partir de perturbações do quadro de cargas do processo como variações nas razões combustível-hidrato, combustível-ar e temperatura inicial do ar. Todavia, devido à escassez de informações públicas sobre a operação real deste tipo de unidade, não foi possível executar comparações com casos de plantas reais.

Em resumo, foi desenvolvida uma ferramenta de simulação estacionária de calcinadores de alumina de grande porte, não apenas capaz de gerar com precisão a resposta termoquímica e hidrodinâmica do processo – isso decorre da utilização de cálculo rigoroso das propriedades termodinâmicas, e de efeitos reativos bem como do poder calorífico do óleo combustível – mas que, principalmente, tem forte potencial como avaliador do consumo energético decorrentes de testagem de configurações de contato gás-sólido-combustível alternativas, especialmente no caso de testes de novas configurações envolvendo estratégias de recuperação de energia (i.e. procurando-se manter a energia térmica prisioneira do *loop* de reação, o que acarretará economia de combustível e melhora da resposta econômica do calcinador). A importância da otimização térmica de calcinadores de alumina é vital para a economia do Processo Bayer como um todo, porque essa operação é a mais intensiva em consumo de energia do Processo Bayer.

A seguir, são apresentadas algumas sugestões de expansão da presente abordagem em trabalhos futuros

a) Criação de um simulador do processo de calcinação, com base no modelo proposto nesta Dissertação, adotando conceitos de User Interface de modo a criar uma plataforma amigável para que operadores e engenheiros possam fazer acompanhamento do processo e prever a qualidade do produto final, assim como o

consumo de utilidades em face de sujeições da planta a eventos indesejáveis como variações na qualidade da bauxita, características do óleo combustível, etc.

b) Implementação de recursos para cálculo de exergia de correntes de modo a permitir análise exergética do processo e, assim, acessar novas métricas de eficiência termodinâmica do processo visando configurações alternativas para obtenção de um consumo ótimo de energia na planta.

c) Desenvolvimento e implementação de recursos numéricos para otimização não linear de objetivos econômicos, energéticos e exergéticos, em termos de variável de projeto aplicáveis.

d) Síntese de estruturas de controle e estudo de malhas de controle e da controlabilidade do calcinador para minimizar os efeitos das variações de cargas na especificação do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCOA. *Alumina & Produtos Químicos, Processo de Produção*. Aluminum Company of America - ALCOA [S.I.], 2011. Disponível em: <http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/mercados_alumina_processo.asp>. Acesso em: 28 maio 2011.

ALCOA AUSTRÁLIA. *Environmental Review and Management Programme*. Wagerup Unit Three Project Environment & Health Manager, Alcoa World Alumina Australia. Austrália: ENVIRON, 2005. pp. 53 - 69.

ALUNORTE. *Fluxograma Processo Bayer-Alunorte*. Alumina do Norte do Brasil S.A. Pará: [2011?]. Disponível em: <http://www.alunorte.net/alunorte/media/processo_int2.jpg>. Acesso em: 20 mar. 2011.

ALUNORTE. *Relatório Anual - 2010*. Alumina do Norte do Brasil S.A. Pará: 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. *O Alumínio*. São Paulo: ABALa. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/introducao.asp>. Acesso em: 30 abr. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. *O Alumínio: Alumínio Primário*. São Paulo: ABALb. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/producao_alupri.asp>. Acesso em: 8 abr. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. *Desenvolvimento Sustentável: Obtenção do Alumínio.* São Paulo: ABALc. Disponível em: <http://www.abal.org.br/desenvsust/processo_mineracao.asp>. Acesso em: 10 abr. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. *Anúario Estatístico*. São Paulo: ABAL, 2008.

BARBOSA, L. *Uma Abordagem de Equilíbrio para Absorção de CO_2 e H_2S com Misturas Aquosas de Etanolaminas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro: s.n., 2004.

CAPES, C. E NAKAMURA, K. *Vertical Pneumatic Conveying: an Experimental Study With Particles in the Intermediate and Turbulent Flow Regimes*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. v. 51, p. 31-38, 1973.

CHAVES, A. *Teoria e Prática do Tratamento de Minérios*. 3 edição. São Paulo: Signus, 2006. Vol. I.

CONSTANTINO, V., *et al. Preparação de Compostos de Alumínio a partir da Bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático*. Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo: Química Nova, 2001, Vol. vol.5, no.3.

CORÁ, R. *Aspectos Técnicos e Ambientais do uso do Carvão Mineral em Caldeiras*. Universidade Federal de Itajubá. Dissertação de Mestrado. Itajubá: s.n., 2006.

CUNHA, E. J. *Análise da Influência das Variáveis da Caldeira de Recuperação Química no Sistema de Abate do Material Particulado da Indústria de Celulose & Papel*. Universidade Federal de Itajubá. Dissertação de Mestrado. Itajubá: s.n., 2005.

ECONOMOPOULOU, A. e ECONOMOPOULOS, A. *Rapid Performance Evaluation and Optimal Sizing of Dry Cyclone Separators*. s.l.: JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, 2002. pp. 275 - 285.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2011. *APTI 413: Cyclones; Student Manual.* 5ª. 2011.

FELDMAN, S. e MUSIELLO, V. 2010. *Relatório de Sustentabilidade Indústria Brasileira do Alumínio - 2010.* Associação Brasileira do Alumínio - ABAL. São Paulo: Teran Comunicação, 2010.

GIMBUN, J., *et al. Prediction of the Effect of Dimension, Particle Density, Temperature, and Inlet Velocity on Cyclone Collection Efficiency*. 2004.

GRACE, J., AVIDAN, A e KNOWLTON, T. *Circulating Fluidized Beds.* Blackie Academic & Professional. Londres: s.n., 1997. Vol.1, 1ª edição. pág. 585.

GREEN, J. *Aluminum Recycling and Processing for Energy Conservation and Sustainability*. Ohio: ASM International®, 2007.

HAKOLA, S. *Calcination of Aluminum Hydroxide over Pressure and Residence Time. Department of Chemical Technology*, LAPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Dissertação de mestrado. Finland: 2008.

HARRIS, W. *HowStuffWorks - Como Funciona o Alumínio*. HowStuffWorks Brasil, 29 set. 2008. Disponível em: <http://ciencia.hsw.uol.com.br/aluminio2.htm>. Acesso em: 10 maio 2011.

HECK, N. *Calcinação*. Capítulo 2. Notas de Aula do curso ENG06632-Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A. Rio Grande do Sul, Brasil: DEMET / UFRGS.

HOCKING, M. *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. 3ª edição. Victoria: Elsevier, 2005.

INSTITUTO OBSERVATÓRIO SOCIAL. *Estudo sobre a Cadeia Produtiva do Alumínio na Região Norte do Brasil*. São Paulo: s.n., 2008.

JAKOBSEN, H. *Chemical Reactor Modeling - Multiphase Reactive Flows*. s.l.: Springer, 2008.

KOCH, W. e LICHT, W. 1977. *New Design Approach Boots Cyclone Efficiency*. s.l.: CHEMICAL ENGINEERING, 7 nov. 1977. pp. 80 - 87.

LEVA, M. *Fluidization*. Nova York: McGraw-Hill, 1959.

LIENHARD, J. *Engines of our Ingenuity: Aluminum*. Disponível em: <http://www.uh.edu/engines/epi1087.htm>. Acesso em: 04 jun. 2011.

LIMA, M. *Perspectivas para a Indústria do Alumínio Primário no Brasil*. São Paulo: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2004.

LOPES, C. S. *Influência do Alimentador de Sólidos na Fluidodinâmica do Transporte Pneumático*. Universidade Federal de São Carlos. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: s.n., 2007.

LORA, E. *Controle da Poluição do Ar na Indústria Açucareira* . Itajubá: Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 2000.

MARCUS, R. D., *et al. Pneumatic Conveying of Solids*. Londres: Chapman and Hall, 1990. p. 575 p.

MÁRTIRES, R. *Balanço Mineral Brasileiro*. Pará: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001.

McCORMICK, P., PÍCARO, T. e SMITH, P. *Mechanochemical Treatment of High Silica Bauxite with Lime.* Minerals Engineering. nov. 2001, Vol. 15, pp. 211 - 214.

MISSALLA, M., *et al. Significant Improvement of Energy Efficiency at Alunorte's Calcination Facility*. Oberursel: TMS - The Minerals, Metals & Materials Society, 2011.

MOURA, A., *et al. Processo de Obtenção do Alumínio*. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará. Belém: s.n., 2008.

NASA. *Thermo Build*. Glenn Research Center. Disponível em: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>. Acesso em: 20 dez. 2011.

OGAWA, A. *Separation of Particles from Air and Gases*. s.l.: CRC Press, 1987. Vol. II.

OKA, S. *Fluidized Bed Combustion*. NEW YORK: MARCEL DEKKER, INC., 2004.

OUTOTEC. *Alumina and Aluminum Technologies*. Disponível em: <http://www.outotec.com/36972.epibrw>. Acesso em: 26 fev. 2011.

OZAWA, M. *Determinação Experimental da Resistividade Ôhmica de Cinzas Volantes para Projeto de Precipitadores Eletrostáticos*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.: s.n., 2003.

PAREX. *Construção e Gerenciamento de Projetos Industriais*. Disponível em: <http://www.parex.com.br/o_mep.htm>. Acesso em: 20 jun. 2011.

PASSOS, C. N. *Processos de Separação por Adsorção gás-sólido em Estruturas de Contato em Contracorrente com Multiconexão*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro: s.n., 2002.

PELL, M., DUNSON, J. e KNOWLTON, T. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Seção 17 - Gas-Solid Operations and Equipment. 8ª ed. s.l.: McGraw-Hill, 2008.

PERRY, R. H. *Chemical Engineers' Handbook*. 7ª. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1999.

PINTO, L. *O sucesso da Alunorte Beneficia mesmo o Pará?* 10 jan. 2011. Disponível em: <http://www.adital.org.br/site/noticia_imp.asp?lang=PT&img=N&cod=53395>. Acesso em: 20 jun. 2011.

QUARESMA, L. *Perfil da Mineração de Bauxita.* Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - SGM, Ministério de Minas e Energia - MME. s.l.: J. Mendo Consultoria, 2009.

RANADE, V. *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. s.l.: ACADEMIC PRESS, 2002. Vol. 5.

SAMPAIO, J., ANDRADE, M. e DUTRA, A. *Bauxita*. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: s.n., 2005. Capítulo 13.

SENO JUNIOR, R., *et al. Otimização da Área Vermelha da Refinaria da Votorantim Metais*. CBA, [2009?].

SCHERER, C., CAVALCANTE, D. e SANEH, G. *Mapa da Empresa*. Florianópolis: Observatório Social, 2003.

SERBEL. *Meio Ambiente - O que é o óleo BPF?* Serviços e Beneficiamento de Óleos Ltda. São Vicente, SP. Disponível em: <http://www.serbeloleos.com.br/meio_ambiente_oleo.htm>. Acesso em: 03 jan. 2012.

SERMATEC. ZANINI. Sertãozinho, SP.: 2006. Disponível em: <http://www.sermatec.com.br/por/galeria_sub.php?cat=25&pag=Z2FsZXJpYSBkZSBmb3Rvcw==>. Acesso em: 3 jun. 2011.

SERMATEC. ZANINI. Sertãozinho, SP.: 14 out. 2010. Disponível em: <http://picasaweb.google.com/sermatec.mkt/ImageBook#5527881945952782482>. Acesso em: 4 jun. 2011.

SILVA, E. M. V. *Desenvolvimento e Análise Fluidodinâmica de um Sistema de Transporte Pneumático Vertical com Alimentadores tipo Jorro e Parafuso Rosca sem fim*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP.: s.n., 1997. p. 144 p.

SILVA, M. *Estudo de Modelagem Numérica Tridimensional de Ciclones do Tipo Lapple para Separação Gás-Sólido*. Universidade Federal de Santa Catarina - Centro Tecnológico. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2006.

SOUSA, R. C. *Estudo Fluidodinâmico e Térmico no Transportador Pneumático com Alimentador tipo Jorro*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Carlos. São Carlos, SP.: s.n., 2009.

SOUZA, A. e JACOBI, P. *A Indústria do Alúminio no Brasil e suas Hidrelétricas sob a Perspectiva da Modernização Ecológica*. IX ENGEMA - Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. nov. 2007.

TANNOUS, K. e ROCHA, S. *Escoamento em meios porosos*. Operações Unitárias I. Notas de aula - EQ651. Campinas: Unicamp, 2009.

TANNOUS, K., *et al. Tecnologia da Fluidização*. Disponível em: <http://www.fluidizacao.com.br/pt/home.php?pgi=classif.html>. Acesso em: 05 jun. 2011.

USIMINAS. *Mineração e Não-Ferrosos.* Disponível em: <http://www.usiminas.com/irj/servlet/prt/portal/prtroot/pcd!3aportal_content!2fusiminas!2fcomum!2fconteudo!2fiviews!2fbr.com.su.i.iview.JAI_iView_Publica_do_KM/prtl_hs/UsiminasMecanica/pt/CatalogoProdutos/equipamentosmineracao.html>. Acesso em: 12 jun. 2011.

VOGT, E. G. e WHITE, R. R. *Friction in the Flow of Suspensions*. s.l.: Ind. Eng. Chem., 1948. p. 1731. Vol. 40.

WIKIPEDIA. *Joback method*. Wikipedia.org, 2011a. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Joback_method>. Acesso em: 05 jan. 2012.

WIKIPEDIA. *Tenacidade*. Wikipedia.org, 2011b. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Tenacidade>. Acesso em: 02 jun. 2011.

WIKIPEDIA. *Calcination*. Wikipedia.org, 2011c. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Calcination>. Acesso em: 02 de Jun 2011.

WISCHNEWSKI, R., *et al. Alunorte Global Energy Efficiency*. 2011. Light Metals 2011.

XAVIER, C. *Perspectivas do Investimento em Insumos Básicos*. Institutos de Economia da UNICAMP e UFRJ. 2009.

YANG, W. *Fluidization, Solids Handling, and Processing - Industrial Applications*. New Jersey: NOYES PUBLICATIONS, 1998. ISBN: 0-8155-1427-1.

APÊNDICE A

MATRIZES DE INCIDÊNCIA PARA MODELAGEM DO REATOR COM DEZ VÉRTICES EM CASCATA.

Matriz de Incidência das arestas V

$$\underline{\underline{M_V^E}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência das arestas L

$$\underline{\underline{M_L^E}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{M_V^S}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{M_L^S}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{M_V}} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\underline{\underline{M_L}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência das cargas G

$$\underline{\underline{M_G}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência das cargas W

$$\underline{\underline{M_W}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência das cargas F

$$\underline{\underline{M_F}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

MATRIZES DE INCIDÊNCIA PARA MODELAGEM DA UNIDADE DE CALCINAÇÃO.

Matriz de Incidência para entrada das arestas do tipo V

$$\underline{\underline{M}}_V^E = \begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para saída das arestas do tipo V

$$\underline{\underline{M}}_V^S = \begin{bmatrix}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para arestas do tipo V

$$\underline{\underline{M_V}} = \begin{bmatrix}
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para entrada das arestas do tipo L

$$\underline{\underline{M}}_L^E = \begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para saída das arestas do tipo V

$$\underline{\underline{M_L^S}} = \begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para arestas do tipo L

$$\underline{\underline{M_L}} = \begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0
\end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para Cargas de Gás (G)

$$\underline{\underline{M_G}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para Cargas de Óleo (W)

$$\underline{\underline{M_W}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Matriz de Incidência para Cargas de Hidrato (F)

$$\underline{\underline{M_F}} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$