

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

MODELO TERMODINÂMICO PARA O FORNO WAEZ

Bruno Henrique Reis

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2015

Bruno Henrique Reis

MODELO TERMODINÂMICO PARA O FORNO WAEELZ

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Prof^a. Dr^a. Rejane Maria Candiota Tubino – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nestor Cezar Heck, por orientar e incentivar a dissertação, contribuindo muito positivamente com o trabalho, e também por apoiar e abrir caminho para viabilizar o estágio internacional realizado durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Klaus Hack, pela grande amizade e por conceder uma oportunidade única de estágio em sua empresa, GTT-Technologies, em Aachen, na Alemanha, que foi primordial para a obtenção do conhecimento aplicado nesta dissertação através do *software* SimuSage, desenvolvido pela GTT-Technologies.

Ao supervisor de estágio, Dr. Stephan Petersen, e ao colega de trabalho, Me. Wajahat Khan, pela amizade, pelos ensinamentos e pela parceria durante e após o período de estágio na GTT-Technologies.

À Eng. Lívia Mello, da Votorantim Metais, por indicar materiais de referência e apoiar o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Leonardo Barboza Trindade, por conceder acesso à licença dos *software* FactSage e SimuSage, pertencente à sua empresa, STE – Science, Technology & Engineering, e também pela amizade e incentivo na realização dessa dissertação.

À minha namorada, Raquel, pela parceria, pela paciência, e pelo apoio incondicional.

Aos meus familiares, pelo apoio, pelas risadas e por estarem sempre presentes.

Ao CNPq, pela bolsa de Mestrado Acadêmico concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	10
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PROCESSO WAEZ	16
2.1.1 O Forno Waelz na cadeia produtiva.....	16
2.1.2 Importância do processo no Brasil e no Mundo.....	16
2.1.3 Características e funcionamento	17
2.1.4 Termodinâmica do processo.....	19
2.2 FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL.....	21
2.2.1 Condições para o equilíbrio	21
2.2.2 Busca pelo estado de equilíbrio termodinâmico	22
2.2.3 Modelos termodinâmicos de compostos e soluções.....	26
2.2.4 Cinética de reações.....	28
2.2.5 Simulação termodinâmica de processos e SimuSage.....	29
2.3 MODELOS PARA REATORES COM FLUXO EM CONTRA-CORRENTE.....	32
2.3.1 Modelos com divisão em estágios.....	32
2.3.1.1 Forno Waelz no FactSage.....	32
2.3.1.2 Forno Waelz no ChemSheet.....	34
2.3.2 Modelos com discretização axial.....	35
2.3.2.1 Exemplo do SimuSage.....	36
2.3.2.2 Forno a arco elétrico para obtenção de Silício.....	38
2.3.2.3 KilnSimu.....	40
2.3.2.4 Forno rotativo para queima do clínquer	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1 DADOS TERMODINÂMICOS.....	50
3.1.1 Critério 1 – Fases encontradas na prática industrial	51
3.1.2 Critério 2 – Fases que demandam baixo número de iterações	54
3.2 MODELAGEM	57

3.3	SIMULAÇÕES	63
3.3.1	Composições utilizadas para as matérias primas.....	63
3.3.2	Aferição dos coeficientes de reação e de perda	65
3.3.3	Simulação e avaliação do caso aferido – Resultado Definitivo ...	67
3.3.4	Influência da proporção da matéria prima	67
3.3.5	Cálculo isotérmico	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1	RESULTADOS PRELIMINARES.....	70
4.1.1	Ajuste manual de ϕ_{CO} , ϕ_G e ϕ_C constantes – casos A1 a A6	70
4.1.2	Ajuste manual de ϕ_{CO} , ϕ_G e ϕ_C variáveis – casos B1 a B5.....	76
4.1.3	Ajuste manual de θ_C e θ_W – casos C1 a C5.....	81
4.2	RESULTADO DEFINITIVO – CASO AFERIDO.....	85
4.3	INFLUÊNCIA DA MATÉRIA PRIMA	90
4.4	CÁLCULO ISOTÉRMICO	92
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
	REFERÊNCIAS.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama simplificado do forno Waelz. Fonte: Mager et al., 2003, adaptado.	18
Figura 2 – CO e CO ₂ em equilíbrio na redução de ZnO _(s) para Zn _(l) ($a_{\text{Zn}(l)} = 1,0$ e $0,1$), assim como para Zn _(g) ($P_{\text{Zn}} = 0,1; 0,5; 1,0; \text{ e } 10\text{atm}$). Fonte: Rosenqvist, 2004, adaptado.	19
Figura 3 – Curvas de equilíbrio para a redução do ZnO e do FeO. Fonte: Sinclair, 2005, adaptado.	20
Figura 4 – Esquema dos fundamentos da simulação termodinâmica de processos.	21
Figura 5 – Todas as contribuições à energia de Gibbs de uma solução binária para 1 mol da fase líquida. Fonte: Hack, 2008, adaptado.	27
Figura 6 – Fluxograma do modelo desenvolvido para o forno Waelz com o software FactSage. Fonte: Suetens et al., 2014.	33
Figura 7 – Fluxograma do modelo desenvolvido para o forno Waelz com o software ChemSheet. Fonte: Korb, 2003, adaptado.	35
Figura 8 – Exemplo de projeto para um reator vertical com fluxo em contracorrente no SimuSage. Fonte: <i>Software SimuSage 1.12.7</i> (2015), adaptado.	36
Figura 9 – Esquema do forno a arco elétrico para obtenção de silício. Fonte: Johansson e Eriksson, 1984, adaptado.	38
Figura 10 – Representação dos coeficientes de distribuição entre as células de um reator com fluxo em contracorrente. Fonte: Hack (2011), adaptado.	39
Figura 11 – Projeto criado no SimuSage para a simulação de um forno a arco elétrico para a obtenção de silício. Fonte: Arquivos de instalação do <i>software FactSage 6.4</i> , adaptado.	39
Figura 12 – Esquema da divisão em células do modelo KilnSimu. Fonte: Koukkari, 2009, adaptado.	41
Figura 13 – Fluxo de calor radial e geometria da carga no forno rotativo. Fonte: Koukkari, 2009.	41
Figura 14 – Fluxo de calor radial e geometria da carga no forno rotativo. Fonte: Koukkari, 2009.	42
Figura 15 – Esquema do processo de queima do clínquer, mostrando as regiões consideradas no modelo global. Fonte: Emler (2008), adaptado.	46
Figura 16 – Fluxograma do fluxo de materiais para uma célula do modelo. Fonte: Emler (2008), adaptado.	48
Figura 17 – Resultados da simulação. Fonte: Emler (2008), adaptado.	49
Figura 18 – Diagrama de equilíbrio de auxílio à escolha das fases. Fonte: <i>Software FactSage 6.4</i> (2013), adaptado.	55

Figura 19 – Fluxo de materiais e calor entre as células e as quatro regiões de equilíbrio.....	57
Figura 20 – Janela de edição das matérias primas no modelo.	62
Figura 21 – Fluxograma da aferição dos coeficientes de reação e de perda.	66
Figura 22 – Temperaturas relatadas por Tan e Vix (2005) e utilizadas para o caso E1. Fonte: Tan e Vix (2005), adaptado.	69
Figura 23 – Perfil das temperaturas para os casos: A1 (a), A2 (b) e A3 (c).	71
Figura 24 – Perfil das temperaturas para os casos: A4 (a), A5 (b) e A6 (c).	74
Figura 25 – Curvas mostrando a taxa de reação. Fonte: Clay e Schoonraad (1976) adaptado.	76
Figura 26 – Perfil das temperaturas e proporção PCO/PCO ₂ para os casos: B1 (a), B2 (b), B3 (c), B4 (d) e B5 (e).	78
Figura 27 – Perfil das temperaturas e proporção PCO/PCO ₂ para os casos: C1 (a), C2 (b), C3 (c), C4 (d) e C5 (e).	83
Figura 28 – Perfil das temperaturas para o caso aferido, C5.	85
Figura 29 – Perfil da composição e da temperatura do óxido Waelz para o caso aferido, C5.	86
Figura 30 – Perfil da composição e da temperatura do gás para o caso aferido, C5.	87
Figura 31 – Perfil da composição e da temperatura do condensado para o caso aferido, C5.	88
Figura 32 – Variação da função log(CO/CO ₂) para os casos D7 a D14.	91
Figura 33 – Perfil das temperaturas e log(CO/CO ₂) para os casos D14 e C5.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Funções de estado que têm um extremo no equilíbrio quando as variáveis de estado características são mantidas constantes.	22
Tabela 2 – Componentes disponíveis na biblioteca SimuSage.....	31
O movimento radial da carga condensada depende do ângulo de inclinação do forno, da velocidade de rotação e das propriedades da carga, como porosidade, densidade e viscosidade. A Figura 13 apresenta um esquema do corte transversal do tambor (para significado dos símbolos, ver Tabela 3,	41
Tabela 3 – Símbolos aplicados nas equações do KilnSimu.	43
Tabela 4 – Subscritos e sobrescritos aplicados nas equações do KilnSimu.	44
Tabela 5 – Símbolos gregos aplicados nas equações do KilnSimu.	44
Tabela 6 – Constituintes dos produtos do forno Waelz da TSU, Taiwan. Valores expressos em % de massa.	51
Tabela 7 – Fases encontradas nas amostras do forno Waelz da Votorantim, Juiz de Fora. Valores expressos em % de área.	52
Tabela 8 – Fases possíveis de serem consideradas a partir dos bancos FToxid e FactPS.	53
Tabela 9 – Compostos com atividade próxima ou superior à unidade mapeados no FactSage.....	54
Tabela 10 – Fases selecionadas a partir dos bancos FToxid e FactPS.....	56
Tabela 11 – Símbolos empregados para os fluxos de materiais e calor.	58
Tabela 12 – Símbolos e significados dos parâmetros do modelo.	61
Tabela 13 – Composições no modo ácido.	64
Tabela 14 – Parâmetros utilizados para o caso aferido (C5).....	67
Tabela 15 – Proporção da carga utilizada nos casos D1 a D14.....	68
Tabela 16 – Temperaturas fixas para o caso E1.....	68
Tabela 17 – Coeficientes de reação utilizados para os casos A1 a A6.	71
Tabela 18 – Fase gasosa na célula 2 do caso A1 antes e após o equilíbrio (EQ). ...	72
Valores para percentual em massa.....	72
Tabela 19 – Fases presentes na interface para a célula 4 do caso A2 antes e após o equilíbrio (EQ). Valores para percentual em massa.....	73
Tabela 20 – Recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de A1 a A6. Valores para percentual em massa.	75
Tabela 21 – Coeficientes de reação utilizados para os casos de B1 a B5.	77
Tabela 22 – Recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de B1 a B5. Valores para percentual em massa.	79

Tabela 23 – Coeficientes de perda utilizados para os casos de C1 a C5.	82
Tabela 24 – Composição do óxido Waelz, recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de C1 a C5. Valores para percentual em massa (%).	82
Tabela 25 – Comparação da composição final da escória Waelz. Valores para percentual em massa (%).	89
Tabela 26 – Resultados obtidos com variação na proporção da carga para os casos D1 a D14 e C5. Valores para percentual em massa (%).	90
Tabela 27 – Composição do óxido Waelz, recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de E1 e C5. Valores para percentual em massa (%).	93
Tabela 28 – Comparação da composição final da escória Waelz para os casos E1 e C5. Valores para percentual em massa (%).	93

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Nota: as Tabelas 3, 4, 5, 11 e 12 complementam esta lista.

S	Entropia
U	Energia interna
V	Volume
n_i	Número de mols da espécie i
Ψ	Função de Massieu
T	Temperatura
Φ	Função de Planck
H	Entalpia
p	Pressão
F	Energia livre de Helmholtz
G	Energia de Gibbs
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar da espécie i
ΔG	Varição da energia de Gibbs
ΔG°	Varição da energia de Gibbs no estado padrão
μ_i	Potencial químico da espécie i
μ_i°	Potencial químico da espécie i no estado padrão
ν_i	Coefficiente estequiométrico de i
ξ	Avanço de reação
a_i	Atividade da espécie i
R	Constante universal dos gases
K	Constante de equilíbrio
N^ϕ	Número de mols da fase ϕ
G_m^ϕ	Energia de Gibbs integral molar da fase ϕ
b_j	Número de mol dos componentes j
M_j	Potencial químico dos componentes no equilíbrio
C_V	Capacidade térmica à volume constante
C_P	Capacidade térmica à pressão constante
t	Tempo

k	Constante da taxa de reação
$C_{A,B,C,D}$	Concentração da fase A, B, C, ou D
$n_{A,B,C,D}$	Ordem da reação com relação à fase A, B, C, ou D

RESUMO

O pó de aciaria elétrica é um importante subproduto da indústria siderúrgica devido ao seu alto teor de zinco. Assim, tecnologias vêm sendo desenvolvidas visando seu aproveitamento, sendo o forno Waelz a mais difundida delas atualmente. No entanto, sua operação, por contar com um forno rotativo de grandes dimensões que abriga uma infinidade de fenômenos físico-químicos, apresenta difícil previsibilidade *ab initio*. Por essa razão, este trabalho faz uso de uma ferramenta avançada da termodinâmica computacional, destinada à modelagem de processos, chamada SimuSage, a fim de modelar o seu comportamento. Para a criação do modelo utilizou-se também uma base de dados termodinâmicos advinda do *software* FactSage e a plataforma de desenvolvimento Lazarus. Com base em dados e resultados operacionais da literatura, foi possível realizar simulações nos modos adiabático e isotérmico, comparando os resultados com os da prática industrial. Constatou-se uma grande capacidade do modelo de reproduzir os resultados da literatura, mesmo quando não há muita informação para aferição dos parâmetros, gerando boa concordância com a composição química relatada dos produtos Óxido Waelz e Escória Waelz.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional. Forno Waelz. Pó de aciaria elétrica. SimuSage. FactSage.

ABSTRACT

The electric arc furnace dust is an important by-product of the steel industry due to its high content of zinc. Thus, technologies have been developed aiming for its use, and the Waelz Kiln is the most widespread of them today. However, counting on a very large rotary kiln that houses an infinity of physico-chemical phenomena, its operation is difficult to predict *ab initio*. For this reason, in order to model its behaviour this work uses an advanced tool of computational thermodynamics designed to process modelling, called SimuSage. To create the model, a thermodynamic database, provided by the FactSage software, as well as a development platform, Lazarus IDE, were also used. Based on operational data and results from the literature, it was possible to perform simulations on both adiabatic and isothermal modes comparing its results with the industrial practice. A great capability of the model to reproduce results from the literature was found, even when there is not much information for the parameters calibration, generating good agreement regarding the reported chemical composition for the products, Waelz Oxide and Waelz Slag.

Keywords: Computational thermodynamics. Waelz Kiln. Electric arc furnace dust. SimuSage. FactSage.

1 INTRODUÇÃO

O uso da termodinâmica computacional como ferramenta de apoio à indústria vem crescendo nas últimas décadas ao redor do mundo. Isso é resultado de diversos fatores, como: uma fundamentação extensivamente consolidada; praticidade de uso; e baixo investimento necessário. Mas, principalmente, o sucesso da termodinâmica computacional está no ganho competitivo daqueles que a adotam como forma de aumentar o número de informações de apoio a seus processos. Ainda assim, no Brasil há uma concentração do conhecimento acerca deste tema nas universidades e institutos de pesquisa, de maneira que se nota inclusive certo pessimismo relativo à sua confiabilidade por parte de alguns profissionais não acadêmicos. Neste contexto, dá-se a motivação para este trabalho, já que urge a necessidade de se difundir as ferramentas disponíveis para além do mundo acadêmico a fim de contribuir com a evolução tecnológica e competitiva da indústria nacional.

Um dos processos em que se verifica um grande potencial de aplicação da termodinâmica computacional é o processo Waelz. O processo Waelz é uma tecnologia predominante utilizada para a recuperação do zinco contido no pó de aciaria elétrica (PAE). Basicamente, um forno rotativo é alimentado com uma mistura de PAE, coque e escorificante (cal ou sílica) com ar em contracorrente a fim de carrear um óxido rico em zinco que pode ser reciclado. Existem queimadores auxiliares acoplados ao forno, mas esses servem apenas para dar início ao processo ou para situações de emergência, sendo que a operação normal conta apenas com a energia resultante da exotermia das reações internas, que atingem até cerca de 1300°C. Dessa maneira, o controle do processo está fundamentalmente na composição da carga e, como o sistema compreende uma infinidade de espécies de óxidos, há sempre o risco da formação de eutéticos que se fundem ao refratário causando incrustações. Por essas razões, o processo Waelz se torna um ótimo exemplo de aplicação para ferramentas de simulação termodinâmica, ou mais especificamente para o software SimuSage.

Embora existam diversos programas que permitam a realização de cálculos de equilíbrio através da minimização da energia de Gibbs, poucos são aqueles destinados a modelagem e simulação de processos em cadeia, ou que permitam a criação de um programa completamente independente da plataforma de criação. O

SimuSage apresenta todas essas características e é integrado aos ambientes de desenvolvimento Delphi e Lazarus, através da linguagem de programação *Object Pascal*. Para a modelagem, ele dispõe das funções termodinâmicas acopladas a módulos de operações unitárias e fluxos de materiais, com os quais é possível a elaboração de fluxogramas que simulam processos. Dessa maneira, a criação de soluções é ilimitada e o maior ganho está na facilidade de uso. Após o modelo ser criado, ele é compilado em um executável que pode ser instalado em qualquer computador que rode o sistema Windows. Portanto, a interface para a simulação pode ser bem adaptada às necessidades dos operadores do processo, sem a necessidade de aferição de todos os parâmetros da termodinâmica computacional. É possível criar um programa em que apenas a composição química das matérias primas precisa ser informada, por exemplo.

Assim, o objetivo geral deste trabalho é criar um modelo termodinâmico para o forno rotativo do processo Waelz, através da ferramenta SimuSage, que seja capaz de reproduzir os resultados disponíveis na literatura obtidos a partir de uma planta industrial. Em seus objetivos específicos estão:

- compreender os princípios de funcionamento do forno Waelz;
- aplicar os princípios de funcionamento do forno Waelz em um fluxograma que permita a modelagem do processo;
- gerar um modelo que funcione tanto no modo isotérmico quanto no adiabático;
- e gerar um programa executável que permita a simulação do forno Waelz.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são abordados os temas relevantes ao entendimento do processo Waelz e da termodinâmica computacional. Além disso, são comentados os modelos termodinâmicos já desenvolvidos para reatores com fluxo em contracorrente.

2.1 PROCESSO WAE LZ

Esta seção situa o processo Waelz na cadeia produtiva, comenta sobre a sua importância no Brasil e no mundo, e, em seguida, apresenta as suas características e o seu funcionamento. Por fim, alguns pontos principais da termodinâmica do processo são revisados.

2.1.1 O Forno Waelz na cadeia produtiva

Com o crescimento da produção de aços galvanizados, aciarias elétricas passaram a utilizar na carga sucatas mais ricas em zinco. Por consequência, esse elemento de baixo ponto de fusão passou a fazer parte da composição normal do pó de aciaria elétrica (PAE) a partir de fatores como: vaporização seguida de condensação em partículas ejetadas; oxidação na presença de CO₂; e ejeção de partículas do espinélio ZnFe₂O₄ ou (Mn,Zn)Fe₂O₄-Fe₃O₄ a partir da escória (SILVA, 2006; TELLES, 2010). Por causa disso, o PAE tornou-se um importante subproduto rico em zinco, e, assim, diversos processos já foram desenvolvidos a fim de reciclá-lo. Dentre eles, o mais bem sucedido, e amplamente utilizado até o momento, é o forno Waelz.

2.1.2 Importância do processo no Brasil e no Mundo

O processo Waelz recebeu a nota de Melhor Tecnologia Disponível (*BAT*) no Documento de Referência para as Melhores Técnicas Disponíveis (*BREFs*) da comunidade europeia (MOMBELLI *et al.*, 2014; SUETENS *et al.*, 2014). Em 2009, da

quantidade total de PAE reciclada no mundo, de 2.558 kton, 2.046 kton o foram através do forno Waelz – ou seja, cerca de 80% deste resíduo (SUETENS *et al.*, 2014). Hoje há, no Brasil, uma única planta, em Juiz de Fora, MG, operada pela empresa Votorantim Metais. Além do PAE, essa planta se destina a reciclar o zinco a partir de outros resíduos da indústria metalúrgica e da sucata de obsolescência (GESTÃO DE COPRODUTOS, 2008).

2.1.3 Características e funcionamento

O forno deste processo é do tipo rotativo, com comprimentos relatados de 38,5 a 75 m e diâmetros de 2,5 a 4,5 m, possuindo uma leve inclinação a fim de garantir o fluxo da carga à medida que mantém uma rotação constante, entre 0,5 e 1,6 rpm (MAGER; MEURER; WIRLING, 2003; CLAY; SCHOONRAAD, 1976; MAGER; MEURER, 2000; ARAÚJO, 2014). Para compor a carga, o PAE é pelotizado com um agente carbonífero redutor, geralmente coque, e um agente escorificante, cal ou sílica (MOMBELLI *et al.*, 2014; SUETENS *et al.*, 2014; MAGER; MEURER; WIRLING, 2003; HUNG *et al.*, 2012). A opção pela cal determina o modo de operação do forno como *básico*; neste caso, a relação PAE/COQUE/CAL é de aproximadamente 85%/6%/9% em massa. Já no modo *ácido*, tem-se uma relação de PAE/COQUE/SÍLICA de aproximadamente 50%/30%/20% em massa (HUNG *et al.*, 2012). Oxigênio (ar atmosférico) é injetado em contracorrente para contribuir com a volatilização e oxidação do zinco e do chumbo. Como o reator é autógeno, é suficiente uma proporção COQUE/O₂ subestequiométrica (MAGER; MEURER; WIRLING, 2003). Assim, os produtos do forno são: o óxido Waelz, material particulado rico em zinco, carregado pelos gases efluentes no lado de admissão da carga sólida e, também, a escória Waelz, rica em ferro, que é descarregada pelo lado oposto, conforme a Figura 1.

Mombeli *et al.* (2014) sugerem a divisão do forno Waelz em 3 zonas distintas: a primeira localiza-se na extremidade de saída dos gases, onde as temperaturas atingem 600°C e a remoção da umidade é iniciada. A segunda é uma zona central, com temperaturas perto de 1100°C, sendo responsável por volatilizar cloretos e decompor óxidos de ferro e zinco. E a última, na extremidade de admissão de ar, atinge até 1300°C, na qual são reduzidos fortemente os óxidos de zinco e ferro. Nesta descrição, os autores explicam que a extração dos vapores de zinco é feita por um

exaustor e que a sua oxidação ocorre subsequentemente, quando eles entram em contato com o oxigênio atmosférico.

Matthes, Waibel, Keller (2011), no entanto, relatam que a temperatura máxima dos sólidos atinge 1250°C e a redução da zincita, ZnO, já começa a 800°C, através da reação da Equação 1.

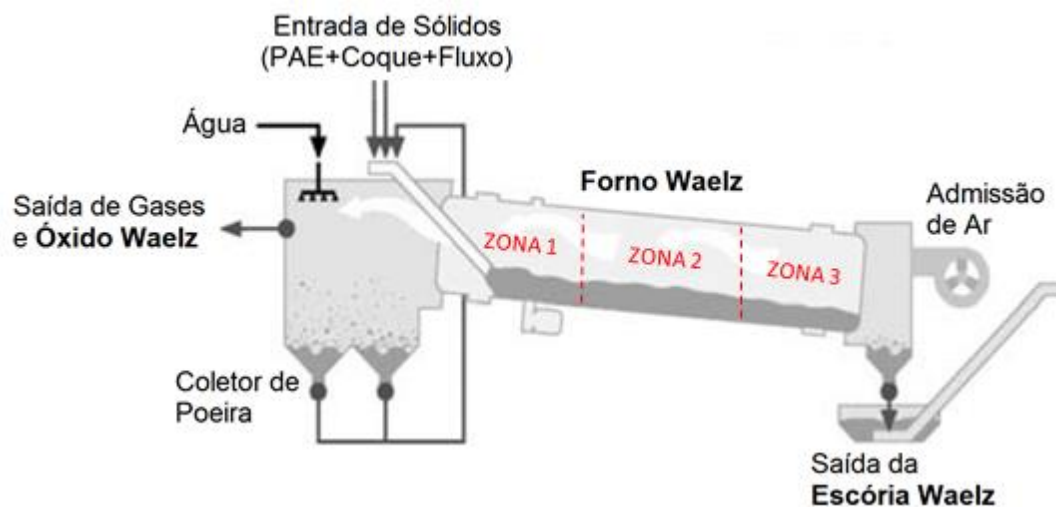
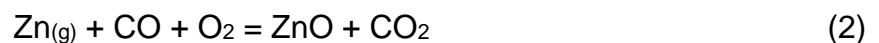


Figura 1 – Diagrama simplificado do forno Waelz. Fonte: Mager et al., 2003, adaptado.

Após, o zinco volatilizado é reoxidado (ainda dentro do forno) na zona gasosa, conforme a reação da Equação 2 (MATTHES; WAIBEL; KELLER, 2011).



Na sequência, o óxido é transportado como poeira sólida com o fluxo de ar em contracorrente até um coletor de poeira.

Suetens *et al.* (2014) ainda narram temperaturas de 1200°C durante a redução e de 850°C na reoxidação, também dentro do forno. De maneira geral, as temperaturas relatadas pelas diferentes fontes estão próximas àquelas encontradas em resultados operacionais de uma planta industrial do forno Waelz (CLAY; SCHOONRAAD, 1976).

2.1.4 Termodinâmica do processo

A afirmação de que a reoxidação dos vapores de zinco ocorre ainda dentro do forno tem maior relevância quando o sistema Zn-O-C é avaliado termodinamicamente. Rosenqvist (2004) estudou a estabilidade do ZnO como função do logaritmo de P_{CO_2}/P_{CO} e do inverso da temperatura, conforme a Figura 2. Nesta figura, a reação de Boudouard é representada pelas linhas sólidas ascendentes e, a reação da Equação 3, pelas descendentes.



A estabilidade do zinco reduzido, no gráfico da Figura 2, está para regiões abaixo das suas curvas. É possível notar que à medida que a temperatura é reduzida, a estabilidade do ZnO aumenta, independente da pressão parcial de zinco e ou da razão P_{CO_2}/P_{CO} . Como há grande redução de temperatura dentro do forno Waelz, há grande probabilidade de que a fase ZnO seja obtida na atmosfera interna do forno após a vaporização do zinco.

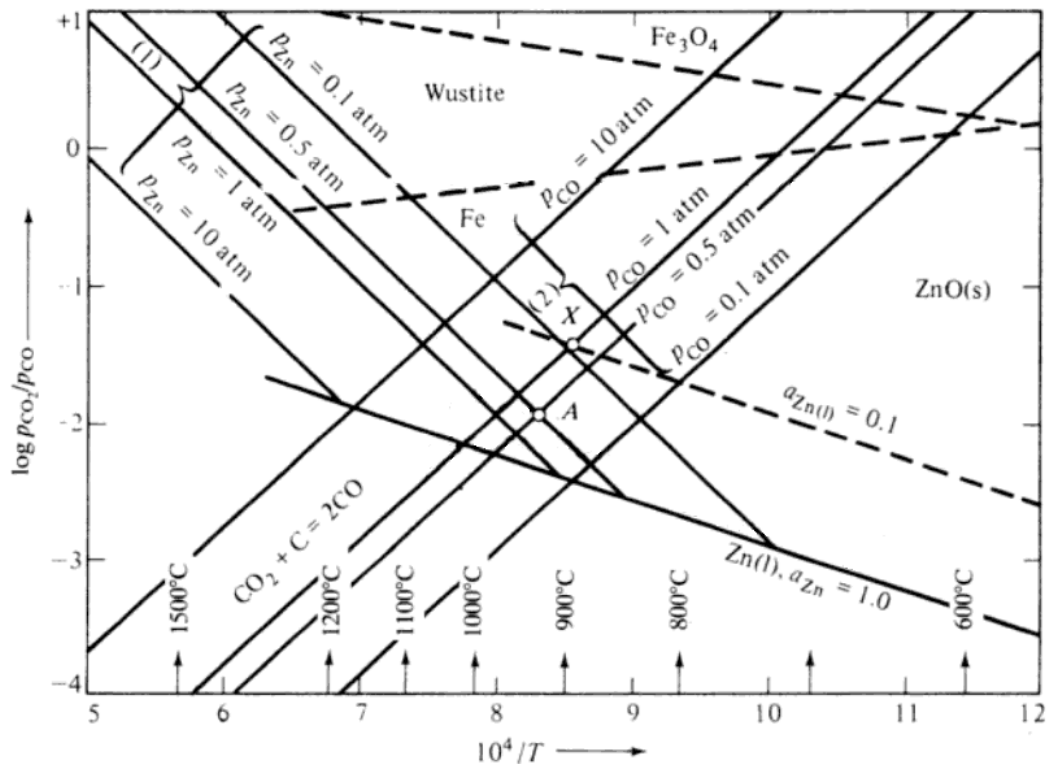


Figura 2 – CO e CO₂ em equilíbrio na redução de ZnO_(s) para Zn_(l) ($a_{Zn(l)} = 1,0$ e $0,1$), assim como para Zn_(g) ($P_{Zn} = 0,1; 0,5; 1,0; \text{ e } 10\text{atm}$). Fonte: Rosenqvist, 2004, adaptado.

Há ainda que se considerar a competição pela redução entre o óxido de ferro e o óxido de zinco, já que ambos estão presentes no pó de aciaria. Tradicionalmente, o ferro é mais nobre do que o zinco e, por essa razão, poderia impedir a obtenção do óxido Waelz. Essa competição pode ser ilustrada através de razões de CO/CO₂ em equilíbrio com os metais em função da temperatura. A Figura 3 apresenta essas curvas de equilíbrio para o ferro e o óxido de ferro, assim como para o zinco e o óxido de zinco. As curvas foram geradas considerando escórias com 2,5 e 7% de zinco, assim como 15 e 45% de óxido de ferro, de acordo com as legendas (SINCLAIR, 2005).

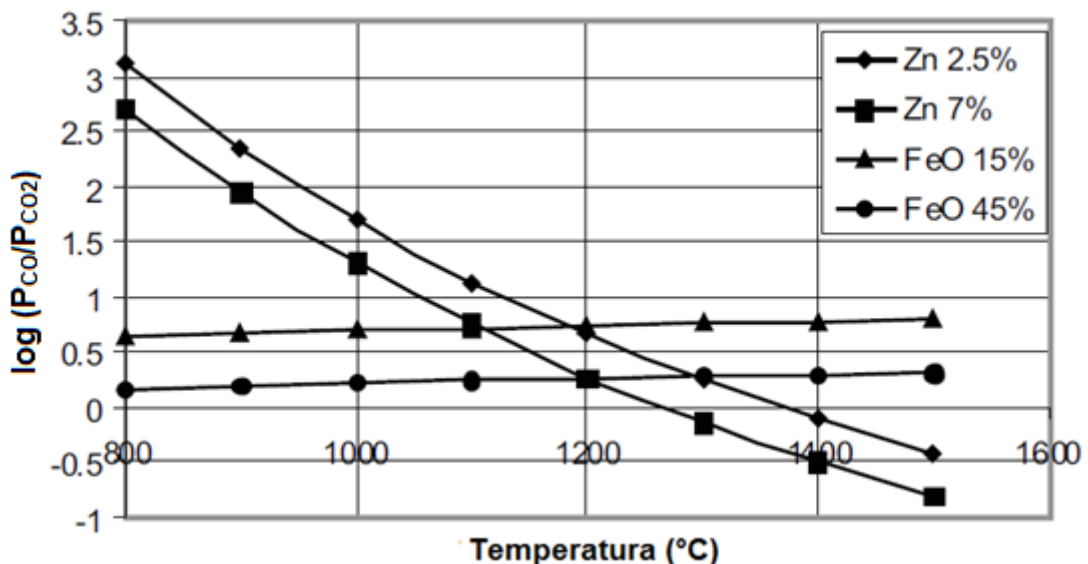


Figura 3 – Curvas de equilíbrio para a redução do ZnO e do FeO. Fonte: Sinclair, 2005, adaptado.

A redução vai ocorrer para razões de pressão parcial CO/CO₂ nas regiões acima das curvas de equilíbrio (Figura 3). Para regiões acima de todas as curvas, tanto ZnO quanto FeO serão reduzidos, formando zinco e ferro. Para regiões a altas temperaturas (maiores do que 1200°C) acima das curvas de equilíbrio do zinco e abaixo das curvas do ferro, ZnO será reduzido sem a formação de ferro metálico. Aumentando o conteúdo de zinco ou reduzindo o conteúdo de ferro irá estender essa região de não formação de ferro para temperaturas mais baixas de operação (SINCLAIR, 2005). De fato, tipicamente o pó de aciaria apresenta conteúdo de zinco superior aos 7%, Suetens *et al.*, 2014. Portanto, no forno Waelz, a redução do ZnO a partir do condensado é favorecida para temperaturas ainda menores do que 1200°C.

2.2 FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Esta seção tem a finalidade de revisar os fundamentos da termodinâmica a fim de encontrar as suas relações com os programas de simulação termodinâmica de processos. A Figura 4 se trata de um esquema que apresenta de forma resumida essas relações, as quais são revisadas na sequência.

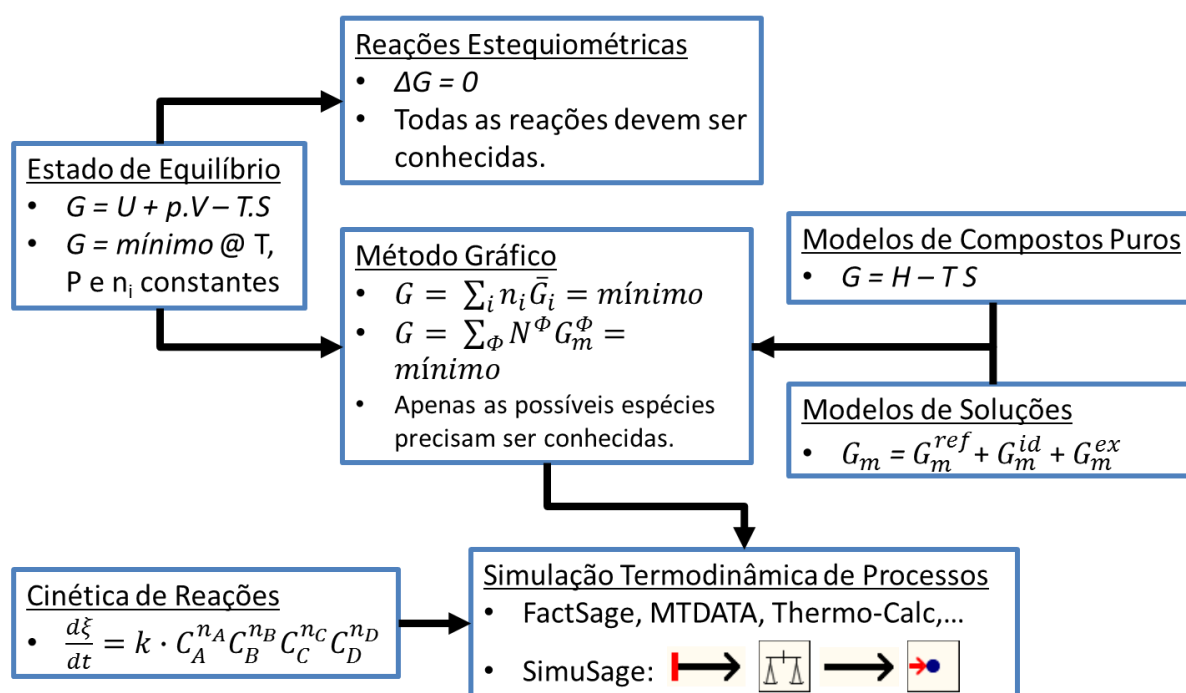


Figura 4 – Esquema dos fundamentos da simulação termodinâmica de processos.

2.2.1 Condições para o equilíbrio

Um processo, ocorrendo em um sistema fechado, adiabático e de volume constante irá proceder irreversivelmente com a consequente produção de entropia até que ela seja maximizada. A obtenção de entropia máxima determina o equilíbrio. Então, a entropia em um sistema adiabático nunca poderá decrescer; ela aumenta como resultado de um processo irreversível e se mantém constante, no seu valor máximo, durante um processo reversível. No entanto, esses fundamentos são difíceis de serem aplicados na prática porque um “sistema fechado” verdadeiro requer energia interna constante, volume constante e quantidade de componentes também constante (GASKELL, 2003; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

Em outras condições (sistemas abertos), uma ou mais variáveis intensivas podem ser mantidas constantes a fim de se encontrar um máximo ou mínimo que determina o equilíbrio. Na prática, uma série de funções de estado, começando pela energia interna U , é preferida. Para U , a condição para o equilíbrio é formulada da seguinte maneira: *sob valores constantes de entropia, volume e quantidade de componentes, o equilíbrio é caracterizado por um mínimo da energia interna*. As variáveis de estado que devem ser mantidas constantes na procura pelo equilíbrio são chamadas de *variáveis de estado características* e estão relacionadas na última coluna da Tabela 1. A Tabela 1 apresenta as funções de estado que têm um extremo no equilíbrio (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

Tabela 1 – Funções de estado que têm um extremo no equilíbrio quando as variáveis de estado características são mantidas constantes.

Nome	Símbolo ou definição	Variáveis de estado características		
Entropia	S	U	V	n_i
Função de Massieu	$\psi = S - U/T$	$1/T$	V	n_i
Função de Planck	$\phi = S - U/T - p.V/T$	$1/T$	p/T	n_i
Energia interna	U	S	V	n_i
Entalpia	$H = U + p.V$	S	$-p$	n_i
Energia livre de Helmholtz	$F = U - T.S$	T	V	n_i
Energia de Gibbs	$G = U + p.V - T.S$	T	$-p$	n_i
<i>Grand potential</i>	$-p.V = U - T.S - \sum_i \mu_i \cdot n_i$	T	V	μ_i
Equação de Gibbs-Duhem	$0 = G - \sum_i \mu_i \cdot n_i$	T	p	μ_i

Fonte: Lukas, Fries e Sundman, 2007.

A função mais comumente adotada entre aquelas da Tabela 1 é a energia de Gibbs, G , e a partir dela as condições para o equilíbrio são explicitamente especificadas: *em um sistema isotérmico e isobárico com quantidades constantes de todos os componentes, o equilíbrio é atingido quando a energia de Gibbs atinge o seu valor mínimo* (GASKELL, 2003; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

2.2.2 Busca pelo estado de equilíbrio termodinâmico

Como o equilíbrio em um sistema pode ser determinado em função da temperatura, pressão e composição (N_i), as fases em equilíbrio são também função

dessas variáveis e caracterizam o estado de equilíbrio. Especial interesse existe, então, em se quantificar essas fases e, para isso, duas rotas diferentes são possíveis: a rota histórica das reações estequiométricas e a rota que faz uso do método gráfico, através dos diagramas de energia de Gibbs (HACK, 2008).

Para uma reação estequiométrica, as variações no número de mols de cada substância (dn_i) são dadas através dos coeficientes estequiométricos (v_i) e da variação no avanço de reação ($d\xi$), conforme a Equação 4.

$$dn_i = v_i d\xi \quad (4)$$

Portanto, sendo v positivo para os produtos e negativo para os reagentes, a dissociação da amônia (Equação 5) ocorre em função do avanço de reação, conforme a Equação 6,



$$dn_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 - 2d\xi \quad (6)$$

onde $n_{\text{NH}_3}^0$ é o número de mols inicial de amônia.

Além disso, para condições isobáricas e isotérmicas, a equação de Gibbs-Duhem estabelece a Equação 7, na qual μ_i se refere ao potencial químico da espécie i (HACK, 2008).

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

Ou seja, para o equilíbrio, tem-se a Equação 8.

$$dG = \sum_i \mu_i v_i d\xi_i = 0 \quad (8)$$

E, sendo a energia livre padrão de uma reação definida pela Equação 9, se obtém a Equação 10.

$$\Delta G = \frac{dG}{d\xi} \quad (9)$$

$$\Delta G = \sum_i \mu_i v_i = 0 \quad (10)$$

Portanto, contando com o conceito de potencial químico padrão (μ_i°) e atividade de uma substância (a_i), na Equação 11, é possível definir a energia livre padrão de uma reação, Equação 12. A Equação 12 é aplicável para uma reação cujos reagentes e produtos estejam no estado padrão, sendo que K é a constante de equilíbrio, R , a constante universal dos gases e T , a temperatura (HACK, 2008; HECK, 2013; GASKELL, 2003).

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \sum_i \mu_i^\circ v_i = -RT \ln(\prod a_i^{v_i}) = -RT \ln K \quad (12)$$

No entanto, a obtenção do equilíbrio através das reações estequiométricas está sujeita à interpretação do analista que monta o problema, de maneira que o conhecimento prévio das possíveis reações de um sistema é necessário para se obter conclusões confiáveis. Caso não seja possível uma análise experimental prévia, é normal que se adote simplificações nem sempre razoáveis. Isso é fato especialmente para o caso das fases misturas, onde coeficientes de atividade e parâmetros de interação entre solutos entram em questão, por exemplo. Portanto, a menos que as constantes de equilíbrio sejam definidas para todas as possíveis reações estequiométricas e que o sistema se trate de uma solução gasosa ideal, um verdadeiro cálculo de equilíbrio não pode ser realizado. No caso de uma reação com 50 substâncias presentes por exemplo, o número de reações possíveis é massivo (HECK, 2013; HACK, 2008; SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998).

O método gráfico, no entanto, através dos diagramas de energia de Gibbs, é capaz de fornecer o verdadeiro estado de equilíbrio. Seu princípio está em considerar a curva de energia de Gibbs de cada substância (pura ou mistura) possível de ser formada no sistema e, a partir do conjunto de curvas, minimizar a energia total do sistema para definir as fases estáveis e suas composições no equilíbrio (HECK, 2013).

Nessas circunstâncias, G pode ser calculado tanto a partir do conhecimento do potencial químico, \bar{G}_i , do componente i , por

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = \text{mínimo} \quad (13)$$

onde n_i é a quantidade do componente i , quanto por

$$G = \sum_{\phi} N^{\phi} G_m^{\phi} = \text{mínimo} \quad (14)$$

onde N^{ϕ} é o número de mols da fase ϕ e G_m^{ϕ} é a sua energia de Gibbs. Na Equação 13, os potenciais químicos são referidos ao conjunto completo de espécies químicas no sistema, não importando se elas são, por exemplo, espécies gasosas ou aquosas e, por consequência, parte de alguma fase em particular ou se são substâncias estequiométricas condensadas e, por consequência, uma fase cada. Já na Equação 14, a ênfase é dada para as fases do sistema. Assim, o número de informações desconhecidas é consideravelmente reduzido em comparação com a abordagem das reações estequiométricas, pois não é mais necessário conhecer todas as possíveis reações do sistema, apenas as possíveis fases a serem formadas (SAUNDERS; MIODOWNNIK, 1998; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007; HACK, 2008).

As equações de balanço de massa:

$$\sum n_i v_{ij} = b_j \quad \text{com } j \geq 1 \text{ e } j \leq m \quad (15)$$

são condições suporte e, com a introdução dos multiplicadores de Lagrange M_j , pode-se obter no equilíbrio a simples relação:

$$G = \sum b_j M_j \quad (16)$$

Neste conjunto de equações (15 e 16), v_{ij} são os coeficientes estequiométricos das n espécies i com relação aos m componentes independentes j do sistema (normalmente, mas não necessariamente, os elementos), enquanto b_j são os números de mol dos componentes j , e M_j são os potenciais químicos dos componentes no

equilíbrio. Frequentemente, o sistema tem muito mais espécies i do que componentes j , logo, n é muito menor do que m (HACK, 2008).

Para que a energia molar integral de Gibbs, G_m^ϕ , de cada fase possa ser contabilizada, modelos termodinâmicos para descrever as curvas de Gibbs devem ser adotados. Eles são fundamentais para o método CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, em tradução livre, Acoplamento Computacional de Diagramas de Fase e Termoquímica), porque não apenas permitem o cálculo de equilíbrio através da minimização da energia de Gibbs total por métodos computacionais, mas também permitem a obtenção de todas as propriedades termodinâmicas das fases e do sistema, como: S , H , U , F , V , C_V , C_P , μ .

Na modelagem, dois casos podem ocorrer: ou a fase é tratada como uma substância pura estequiométrica (composto), por exemplo, alumina com a fórmula Al_2O_3 ; ou a fase é uma solução (mistura) com quantidade variável de seus componentes, por exemplo, uma liga ferro-cromo de estrutura cúbica de corpo centrado, $\{Fe, Cr\}_{bcc}$ (HACK, 2008).

2.2.3 Modelos termodinâmicos de compostos e soluções

Mesmo que a energia de Gibbs seja a função central, ainda é costume armazenar e aplicar os dados de substâncias puras estequiométricas, os compostos, na forma da entalpia de formação e entropia nas condições padrão ($T = 298,15$ K e $P_{tot} = 1$ bar), assim como a capacidade térmica em função da temperatura. Esta última é integrada sobre a temperatura para gerar a dependência da temperatura de H e S (HACK, 2008):

$$H = H^{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_P dT \quad (17)$$

e

$$S = S^{ref} + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_P}{T} dT \quad (18)$$

A energia de Gibbs é então obtida a partir da relação de Gibbs-Helmholtz:

$$G = H - TS \quad (19)$$

No caso das fases em solução, a energia de Gibbs é dada pela fórmula geral:

$$G_m = G_m^{ref} + G_m^{id} + G_m^{ex} \quad (20)$$

na qual G_m^{ref} é a contribuição dos componentes puros da fase, G_m^{id} é a contribuição relativa à mistura ideal e G_m^{ex} é a contribuição devido a interações não-ideais entre os componentes, também conhecida como a energia de Gibbs de excesso da mistura. A Figura 5 apresenta a contribuição de cada termo para a energia de Gibbs de uma solução líquida A-B (SAUNDERS; MIODOWNNIK, 1998; HACK, 2008).

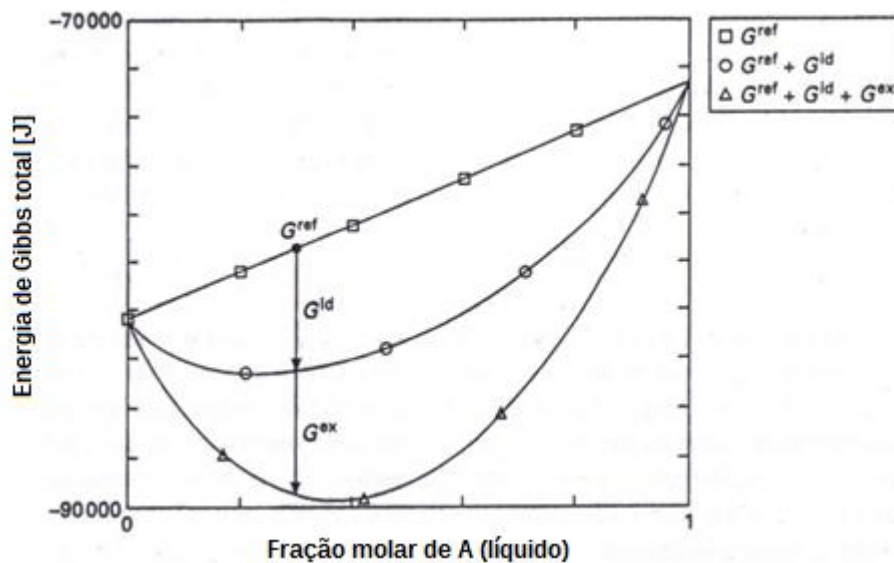


Figura 5 – Todas as contribuições à energia de Gibbs de uma solução binária para 1 mol da fase líquida. Fonte: Hack, 2008, adaptado.

A Figura 5 ilustra o comportamento da energia de Gibbs para uma solução líquida onde a energia de excesso é negativa. Esse caso foi considerado por motivos didáticos, mas a contribuição positiva de G^{ex} é possível. Isso ocorre especialmente em sistemas exibindo *gaps* de miscibilidade, que devem apresentar energia de Gibbs de excesso positiva para gerar dois mínimos locais.

Desde que o termo “solução regular” foi introduzido, em 1929, para descrever interações de diferentes elementos em uma solução, uma série de modelos vem

sendo proposta para fases que sofrem um desvio dessa regularidade (isto é, apresentam uma forte variação das propriedades termodinâmicas com a composição) para descrever a energia de Gibbs de excesso. Por exemplo, o modelo iônico ou o associado, entre outros, vêm sendo propostos para fases líquidas. Para fases sólidas ordenadas, o conceito de defeitos em uma rede cristalina foi adotado a fim de descrever desvios da estequiometria. Uma descrição da transformação ordem/desordem foi proposta por Bragg e Williams (BRAGG; WILLIAMS, 1935). Desde então, muitos outros modelos têm sido propostos, que (em ordem crescente de complexidade) são para:

- compostos puros estequiométricos;
- soluções regulares de fases desordenadas;
- soluções com ordenamento de curto alcance (*short range ordering*);
- soluções ordenadas com uma ou mais subredes (*sublattices*), tendo um intervalo de solubilidade ou exibindo transformação ordem/desordem.

Hoje, os modelos relacionados acima são os mais comumente utilizados (KATTNER, 1997; SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007; HACK, 2008).

2.2.4 Cinética de reações

Considerando a reação química generalizada da Equação 21, onde A, B, C e D são fórmulas químicas e 1, 2, 3, e 4 são coeficientes estequiométricos, sabe-se que quando a mesma atinge o equilíbrio, a Equação 10 é válida, isto é, a variação da energia de Gibbs é zero.



No entanto, uma reação não procede necessariamente na forma como é escrita, no nível molecular. A reação da Equação 21 tomada literalmente indica que uma molécula de A reage com duas moléculas de B e, naquele instante, três moléculas de C e quatro moléculas de D são formadas. Mas, se considerada a improbabilidade de três moléculas (A + 2B) se encontrarem em um ponto único, é provável que isso não aconteça assim. Uma reação escrita pode representar um resultado total de uma série de reações elementares. Então, na verdade A e B podem

reagir formando uma série de espécies intermediárias, que então reagem umas com as outras, ou com A e B, para formar C e D. Na termodinâmica, a existência de tais espécies intermediárias não é importante para a obtenção do equilíbrio químico, desde que as condições finais para o equilíbrio sejam estabelecidas. Mas em cinética, essas espécies intermediárias contribuem para a taxa de reação total da reação e podem inclusive ser controladoras da taxa, mesmo que suas concentrações sejam pequenas (ANDERSON, 2005).

A taxa de reação para a reação da Equação 21 pode ser determinada pela Equação 22,

$$\text{taxa de reação} = \frac{d\xi}{dt} = k \cdot C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_C^{n_C} C_D^{n_D} \quad (22)$$

onde a taxa é a variação do avanço de reação ($d\xi$) pelo tempo (dt) e a constante de proporcionalidade, k , é chamada de constante de taxa. Dadas as concentrações C (em quantidade por volume), os expoentes $n_A \dots n_D$ são normalmente número inteiros, mas podem ser frações ou números decimais, que definem a ordem da reação. Se n_A é 2, a reação é dita de segunda ordem em A. A soma dos expoentes dá a ordem total da reação (ANDERSON, 2005).

Assim, a cinética, através de suas leis para reações químicas, estuda as expressões que melhor descrevem dados experimentais, e a ordem da reação é a soma dos expoentes determinados experimentalmente.

Dessa maneira, a termodinâmica e a cinética são relacionadas, porém, diferentes. E embora seja possível determinar com elevada exatidão o estado de equilíbrio de um sistema, não caberá à termodinâmica estabelecer os meios que o garantem.

2.2.5 Simulação termodinâmica de processos e SimuSage

À medida que os fundamentos da termodinâmica computacional foram sendo explorados, as últimas décadas trouxeram o desenvolvimento de ferramentas computacionais poderosas, capazes de aplicar a minimização da energia de Gibbs a extensos bancos de dados termodinâmicos de soluções e compostos puros. Com isso, cientistas e engenheiros foram capacitados a analisar reações químicas e

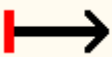
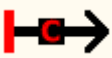
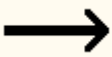















equilíbrios simultâneos em variadas aplicações, como: desenvolvimento de ligas, produção de metais, desenvolvimento de materiais eletrônicos e cerâmicos, descarte de resíduos tóxicos e nucleares, deposição de vapores químicos, corrosão aquosa ou à quente, fenômenos geoquímicos, entre outros (ERIKSSON; HACK, 1990). Dentre as ferramentas comerciais disponíveis mais utilizadas, destacam-se os softwares: FactSage, MTDATA e Thermo-Calc.

No entanto, a maioria das ferramentas de termodinâmica computacional possibilita a obtenção do equilíbrio de um sistema complexo por vez, tendo interfaces voltadas à interação por demanda do usuário. Dessa forma, processos termoquímicos de grande escala, que sofrem forte influência das transferências de calor e massa, não podem desfrutar das funcionalidades desses softwares, já que não podem ser simulados confiavelmente com apenas um cálculo de equilíbrio. Ainda que seja possível ao usuário realizar dezenas de cálculos de equilíbrio um a um, interagindo com as ferramentas, muitos processos industriais podem necessitar de milhares (ou até mais) de resultados de equilíbrio termoquímico para que o modelo represente a realidade com alguma confiança.

Nesse contexto, surgiu a ferramenta SimuSage, que se trata de uma biblioteca de componentes visuais e não visuais voltada à modelagem e simulação termodinâmica de processos. Com ela, o usuário é capaz de montar uma rede de “fluxo de materiais” e “operações unitárias” em um fluxograma, possibilitando a realização de infinitos cálculos de equilíbrio em sequência. E, como está disponível para os ambientes integrados de desenvolvimento (IDEs, na sigla em inglês) Embarcadero Delphi e Lazarus, é possível a integração de todas as funcionalidades da linguagem Object Pascal. Isso significa que é possível inclusive o desenvolvimento de um programa executável para aplicações específicas, com interface amigável e completamente independente das ferramentas de desenvolvimento (FactSage, SimuSage e Delphi ou Lazarus) (SIMUSAGE V1 USER'S MANUAL, 2015).

A Tabela 2 apresenta uma descrição dos componentes disponíveis na biblioteca SimuSage, versão 1.12.7.

Tabela 2 – Componentes disponíveis na biblioteca SimuSage.

Componente	Símbolo	Breve descrição
TPbInputStream		Material de entrada em um fluxograma (a coexistência de diversas fases é possível).
TPbCoallInputStream		Combustível de entrada em um fluxograma.
TPbStream		Transfere materiais de uma operação unitária à outra.
TPbCoalStream		Transfere combustíveis de uma operação unitária à outra.
TPbGttBalance		Operação unitária de um reator padrão para o cálculo de equilíbrio; suporta mais de um material de entrada.
TPbHeatExch		Operação unitária para aquecer ou resfriar um material.
TPbMixer		Operação unitária de um misturador não-isotérmico.
TPbIsoMixer		Operação unitária de um misturador isotérmico.
TPbPhaseSplitter		Operação unitária de um divisor de material em fases.
TPbSplitter2		Operação unitária de um divisor de material em quantidades.
TPbRecycleIteator		Permite fluxogramas com ciclos iterativos internos entre operações unitárias, para a reciclagem de materiais.
TPbInStreamIteator		Permite processos iterativos com satisfação de critérios.
TPbOutputUnit		Unidade que forma o fim lógico de um fluxograma (cada fluxograma deve ter uma destas).
TPbInspector		Realiza testes para garantir que todos os componentes estejam devidamente configurados.
TPbRun		Botão que serve para executar o processo modelado.
TPbLogger		Caixa texto que apresenta informações sobre os cálculos durante a simulação.
TPbFloatEdit		Caixa texto para armazenagem e/ou edição de número decimal, que pode ser usado como variável.
TPbFloatGrid		Grade de células para armazenagem e/ou edição de números decimais, que podem ser usados como variáveis.

Fonte: Simusage V1 User's Manual, 2015, adaptado.

O SimuSage é baseado na biblioteca de programação ChemApp, da GTT-Technologies, que disponibiliza um conjunto de sub-rotinas capazes de realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico de fases, através do método gráfico. Dados

termodinâmicos devem ser fornecidos na forma de arquivos compatíveis com o formato ChemSage/ChemApp, sendo possível, por exemplo, importa-los a partir do software FactSage, que pertence à mesma família de produtos. E é por isso que cálculos de equilíbrio químico complexos, multicomponente e multifásico, assim como o balanço das propriedades extensivas associadas, podem ser integrados ao fluxograma que modela o processo. Essa integração ocorre primariamente através do componente de operação unitária *TPbGttBalance* (Tabela 2) (SIMUSAGE V1 USER'S MANUAL, 2015).

2.3 MODELOS PARA REATORES COM FLUXO EM CONTRA-CORRENTE

Uma revisão dos modelos já desenvolvidos para reatores com fluxo em contracorrente foi realizada, classificando-os em: aqueles com divisão em estágios; e aqueles que fazem uso da discretização axial.

2.3.1 Modelos com divisão em estágios

Os modelos deste item são distintos por simplificarem o reator dividindo-o em estágios principais, para os quais são realizados os cálculos de equilíbrio isotérmico. Essa simplificação é bastante útil, já que permite a obtenção de boas aproximações com relativa praticidade, pois apenas 4 ou 5 cálculos de equilíbrio complexo são necessários. No entanto, há limitações na quantidade de informação fornecida e os resultados podem não ser suficientes para determinadas otimizações industriais, dada a grande diferença na quantidade de variáveis de controle.

2.3.1.1 Forno Waelz no FactSage

O modelo de Suetens *et al.* (2014) destina-se ao estudo da exergia envolvida no forno Waelz e o seu fluxograma é apresentado na Figura 6.

A Figura 6 permite visualizar que o forno foi dividido em 5 estágios: *Redução Carbotérmica*, *Resfriamento 1*, *Resfriamento 2*, *Reoxidação da Escória* e *Reação de Mistura*. Ao lado de cada estágio (quadrados cinzas), encontram-se as temperaturas consideradas nos cálculos de equilíbrio, realizados através dos *softwares* FactSage 6.3.1 e ChemApp 6.1.4. Para iniciar os cálculos, partiu-se da composição das matérias

primas PAE, cal e coque (quadrados arredondados). As setas apresentam o destino dos produtos (elipses brancas) de cada estágio, de maneira que só houve adição de nova matéria no estágio *Reoxidação da Escória* através do ar (SUETENS et al., 2014).

Para os dados termodinâmicos, os bancos de dados FactPS e FToxid (6.3) foram selecionados, sendo que o modelo de gás ideal foi utilizado para a fase gasosa e o modelo líquido/vítreo *FToxid-SLAGA* foi utilizado para a escória. Para casos em que uma seleção tinha que ser feita a fim de manter o número total de espécies abaixo de 1500, uma limitação do FactSage 6.3.1, fases sólidas e líquidas foram escolhidas além da *SLAGA* e da fase gasosa (SUETENS et al., 2014).

Cada produto dos cálculos pode consistir de múltiplas fases. Por exemplo, para determinadas situações, o sólido pode ser formado pelas seguintes fases: MgO, CaO, Ca₂SiO₄, MnO, CaF₂, (MgO)(Cr₂O₃), Fe, Fe₃C, e Ni (SUETENS et al., 2014).

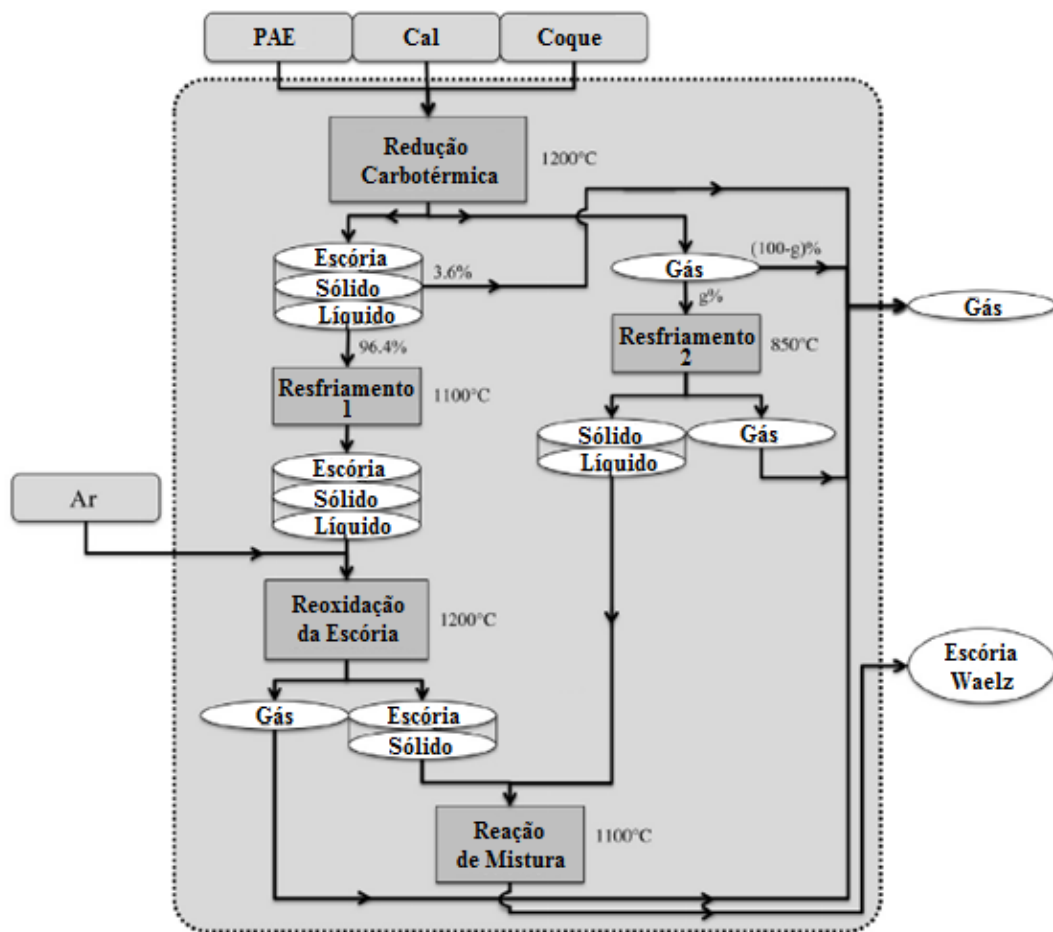


Figura 6 – Fluxograma do modelo desenvolvido para o forno Waelz com o software FactSage. Fonte: Suetens et al., 2014.

Durante o estágio *Redução Carbotérmica*, um fluxo de materiais interno do processo é formado juntamente com um fluxo de gases contendo todos os metais voláteis reduzidos e os halogênios (SUETENS et al., 2014).

O estágio *Resfriamento 1* representa o resfriamento dos materiais que ocorre dentro do forno rotativo. Depois deste resfriamento, ocorre a reação de reoxidação da escória, cujo calor liberado foi maximizado em função da quantidade de ar inserido (SUETENS et al., 2014).

Para simular a separação incompleta dos voláteis e da escória Waelz, uma fração (g%) do gás proveniente da redução carbotérmica é resfriada no *Resfriamento 2*, separando as espécies gasosas (CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂ e CH₄) das espécies metálicas volatéis. Para um dos casos simulados, por exemplo, g% é tomado como igual a 10%. A separação é realizada através da remoção de todas as espécies não-gasosas da fase gasosa a 850 °C, representando a temperatura do gás de saída na extremidade mais alta do forno Waelz (SUETENS et al., 2014).

2.3.1.2 Forno Waelz no ChemSheet

O modelo de Korb, 2003, faz uso do programa comercial ChemSheet, mais uma variação da família de *softwares* que fazem uso da biblioteca de programação ChemApp para realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico de fases. A diferença do ChemSheet é que ele é na verdade um complemento para o Microsoft Excel, o que permite a integração dos cálculos com células (definidas por colunas e linhas nas planilhas) para a atribuição e leitura de valores das variáveis (KOUKKARI *et al.*, 2000).

A Figura 7 foi gerada por uma planilha do Microsoft Excel e apresenta o fluxograma desenvolvido por Korb (2003) para o seu modelo. O objetivo desse trabalho foi promover uma redução na quantidade de coque através de estimativas para a temperatura de operação nos estágios de redução/volatilização (2º) e de oxidação do zinco (3º).

Como resultado, o modelo fornece a composição do gás e o rendimento de zinco e chumbo na fase vapor são calculados.

Infelizmente, há pouca informação a respeito da metodologia utilizada para esse modelo, já que foi desenvolvido por uma empresa para fins de comercialização e o material disponível trata-se de duas apresentações em *workshops* (KORB, 2003;

KOUKKARI; PAJARRE, 2012). Portanto, a Figura 7 é a maior fonte para inferências a respeito dele.

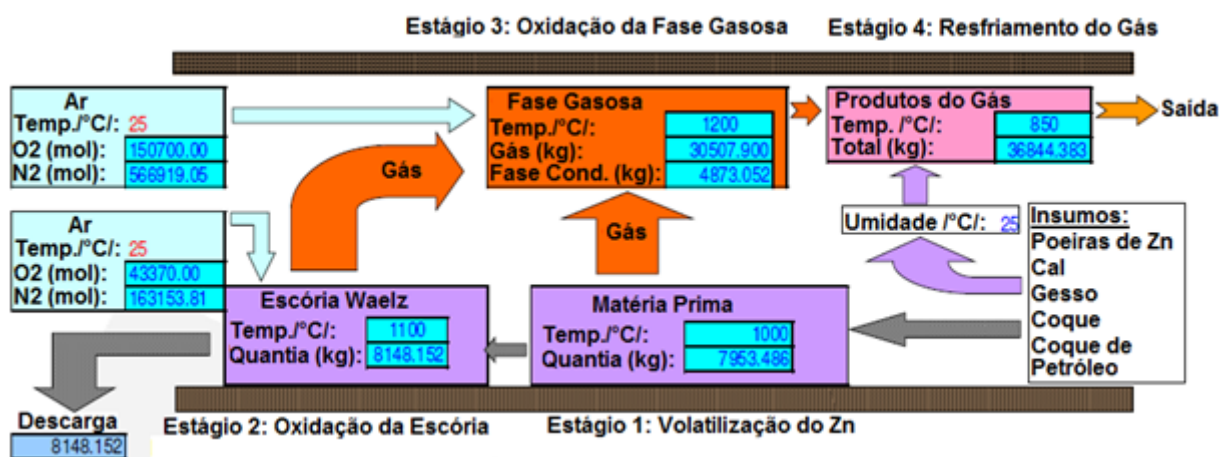


Figura 7 – Fluxograma do modelo desenvolvido para o forno Waelz com o software ChemSheet. Fonte: Korb, 2003, adaptado.

Em comparação com o modelo de Suetens *et al.* (2014) pode-se notar que o modelo de Korb (2003) não apresenta um estágio correspondente ao *Resfriamento 1* (Figura 6). Em contrapartida, este modelo apresenta o estágio 3 (*Oxidação da Fase Gasosa*), que não está presente no modelo que faz uso do FactSage/ChemApp. Isso pode indicar uma diferença conceitual entre os dois modelos, sendo que o primeiro não considera a ação do oxigênio proveniente do ar sobre os voláteis, enquanto o segundo considera. Por fim, outra diferença notável é que o modelo de Korb (2003) estabelece uma separação completa entre os voláteis e a escória Waelz, não havendo uma parcela de gás retornando à escória.

2.3.2 Modelos com discretização axial

Os modelos descritos a seguir se baseiam na discretização axial do forno rotativo. Nessa abordagem, cada célula “n” representa uma parcela axial do forno e pode apresentar diversos estágios para simular os equilíbrios termodinâmicos de cada subsistema, assim como impedimentos cinéticos e/ou energéticos. No caso mais simples, haverá apenas um estágio por célula, que será responsável por calcular o equilíbrio entre as fases gasosas e condensadas em contracorrente. Assim, cada célula “n” calculará o equilíbrio entre os gases da célula “n+1” e os sólidos e líquidos da célula “n-1”, fornecendo como resultado os produtos “n” (gasosos, sólidos e

líquidos). Já casos mais complexos podem incluir diversos estágios por célula, assim como equações de transferência de calor e cinética de reações. Nessas condições, métodos computacionais se tornam indispensáveis para a solução dos problemas e, por essa razão, boa parte dos exemplos a seguir adotam o SimuSage como ferramenta para a modelagem e simulação.

A abordagem com discretização axial tem maior potencial para aplicações industriais, já que pode gerar uma grande quantidade de informações. Quando isso é aliado à prática e à experiência, os resultados podem ser bastante satisfatórios.

Os exemplos abaixo foram ordenados em ordem crescente de complexidade.

2.3.2.1 Exemplo do SimuSage

A Figura 8 apresenta uma imagem do exemplo de projeto para um reator vertical com fluxo em contracorrente.

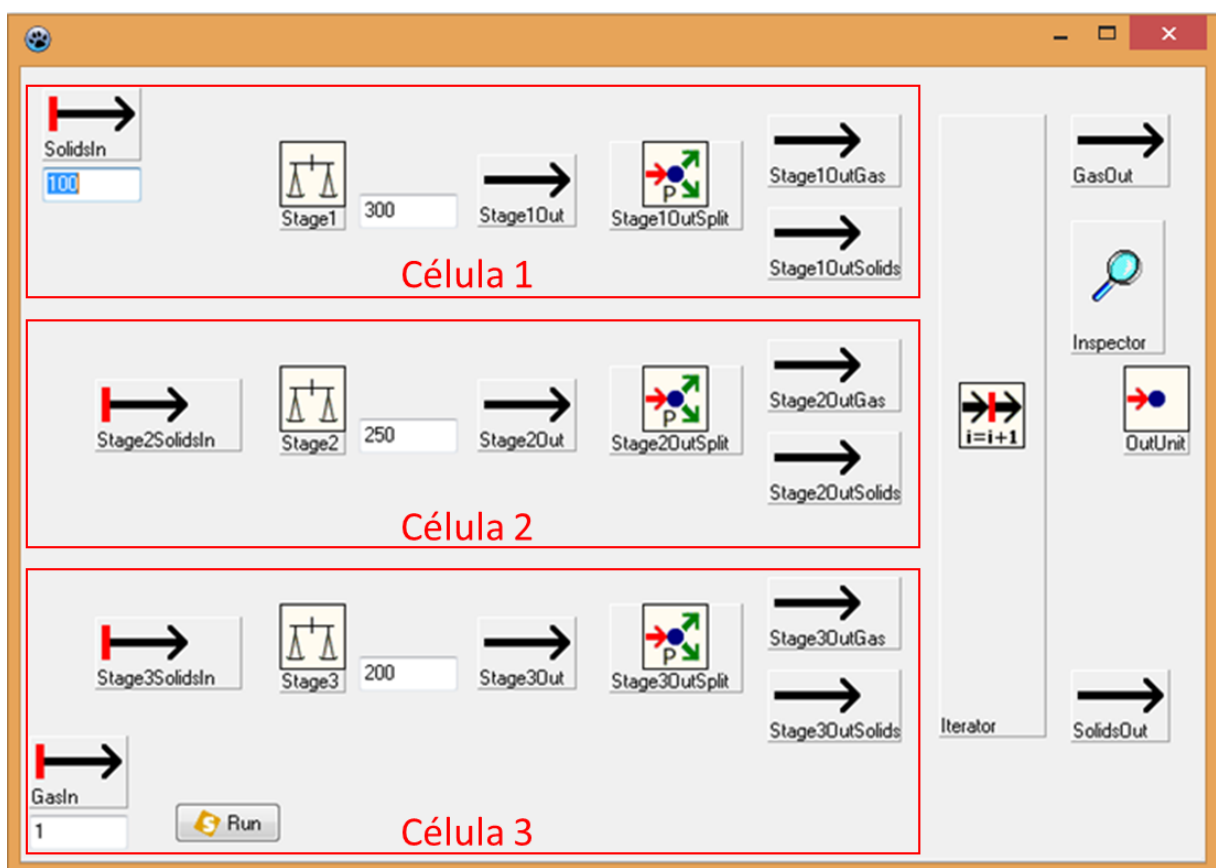


Figura 8 – Exemplo de projeto para um reator vertical com fluxo em contracorrente no SimuSage.
Fonte: Software SimuSage 1.12.7 (2015), adaptado.

Como auxílio a usuários iniciantes, o SimuSage traz alguns exemplos básicos de projetos para aplicações industriais, como aquele apresentado na Figura 8. Esses exemplos não têm a intenção de simular os processos com precisão, mas, sim, de possibilitar que o usuário tenha um ponto de partida ao unir todos os conceitos necessários para gerar um projeto capaz de simular um processo.

Na Figura 8, é possível visualizar os componentes utilizados para a geração do modelo, assim como a discretização do reator em 3 células distintas (delimitadas pelos retângulos vermelhos). Para referência sobre o tipo de cada componente, é possível associar os símbolos da Figura 8 com aqueles listados na Tabela 2. Assim, nota-se que o modelo é alimentado por sólidos no componente *SolidsIn*, célula 1, e por gases no componente *GasIn*, célula 3. O componente *Stage3SolidsIn* é uma cópia do componente *Stage2OutSolids* e o componente *Stage2SolidsIn* é uma cópia do componente *Stage1OutSolids*. Essas cópias são realizadas ao final de cada iteração, controlada pelo componente *Iterator*. Em cada iteração os componentes *Stage1*, *Stage2* e *Stage3* realizam o cálculo de equilíbrio isotérmico nas temperaturas 300, 250 e 200°C, respectivamente. Para os cálculos, *Stage1* é alimentado por *SolidsIn* e por *Stage2OutGas*, *Stage2* é alimentado por *Stage2SolidsIn* e por *Stage3OutGas*, e *Stage3* é alimentado por *Stage3SolidsIn* e por *GasIn*. Cada cálculo disponibiliza um fluxo de materiais que tem suas fases divididas entre gases e sólidos. Por exemplo, o fluxo de material *Stage1Out* é dividido pelo componente *Stage1OutSplit*, gerando o fluxo gasoso *Stage1OutGas* e o fluxo sólido *Stage1OutSolids*. Após a divisão de todos os fluxos, o componente *GasOut* copia os dados do componente *Stage1OutGas* e o componente *SolidsOut* copia os dados do componente *Stage3OutSolids*. As iterações ocorrem até que 3 condições sejam satisfeitas:

1. 2 iterações tenham sido realizadas;
2. A soma da raiz quadrada da diferença de massa, entre a iteração “n” e a iteração “n-1”, dos constituintes presentes em *SolidsOut* seja menor do que 1E-30;
3. A soma da raiz quadrada da diferença de massa, entre a iteração “n” e a iteração “n-1”, dos constituintes presentes em *GasOut* seja menor do que 1E-30.

Quando os cálculos chegam ao fim, os sólidos alimentados na célula 1 sofreram reações em todas as células com o gás alimentado na célula 3 e os produtos gerados são repetitivos, de maneira que o balanço de massa se torna estabelecido, com

precisão de $1E-30$ mol. Como resultados, tem-se a quantidade, a composição e a entalpia de cada constituinte das fases sólidas e gasosas em cada célula do forno. Portanto, os perfis químico e energético do forno são obtidos.

2.3.2.2 Forno a arco elétrico para obtenção de Silício

O modelo simula um forno de cuba a arco elétrico. No topo, sílica e carbono sólidos são alimentados. Em baixo, as matérias primas entram em contato com o arco que fornece energia para a redução da sílica. Como produtos, tem-se o silício líquido, que vaza, e os gases CO e SiO, que fluem em contracorrente com os sólidos e saem ao topo. A Figura 9 permite a visualização esquemática do forno.

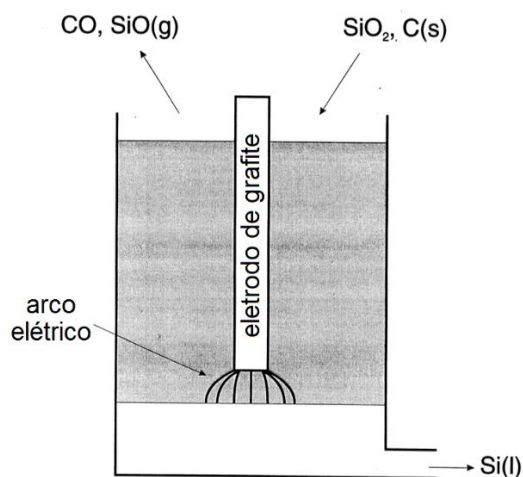


Figura 9 – Esquema do forno a arco elétrico para obtenção de silício. Fonte: Johansson e Eriksson, 1984, adaptado.

Neste modelo, a discretização é de 4 células e para considerar a cinética envolvida no processo o conceito de coeficientes de distribuição é adotado. Os coeficientes são constantes que evitam que o gás saindo de uma célula reaja inteiramente com a célula adjacente, simulando reações incompletas. Uma representação de uma possível distribuição de gás entre células adjacentes pode ser vista na Figura 10. As setas indicam a célula para qual a parcela é destinada e os percentuais são as constantes consideradas.

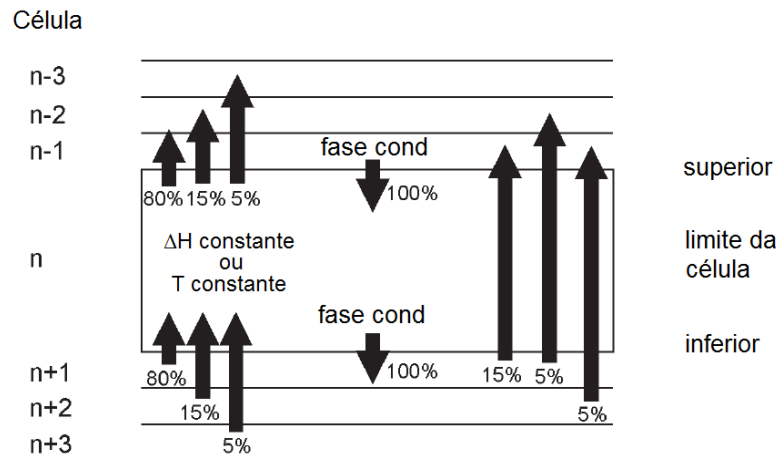


Figura 10 – Representação dos coeficientes de distribuição entre as células de um reator com fluxo em contracorrente. Fonte: Hack (2011), adaptado.

A Figura 11 mostra o projeto criado para o modelo, permitindo analisar o fluxograma adotado.

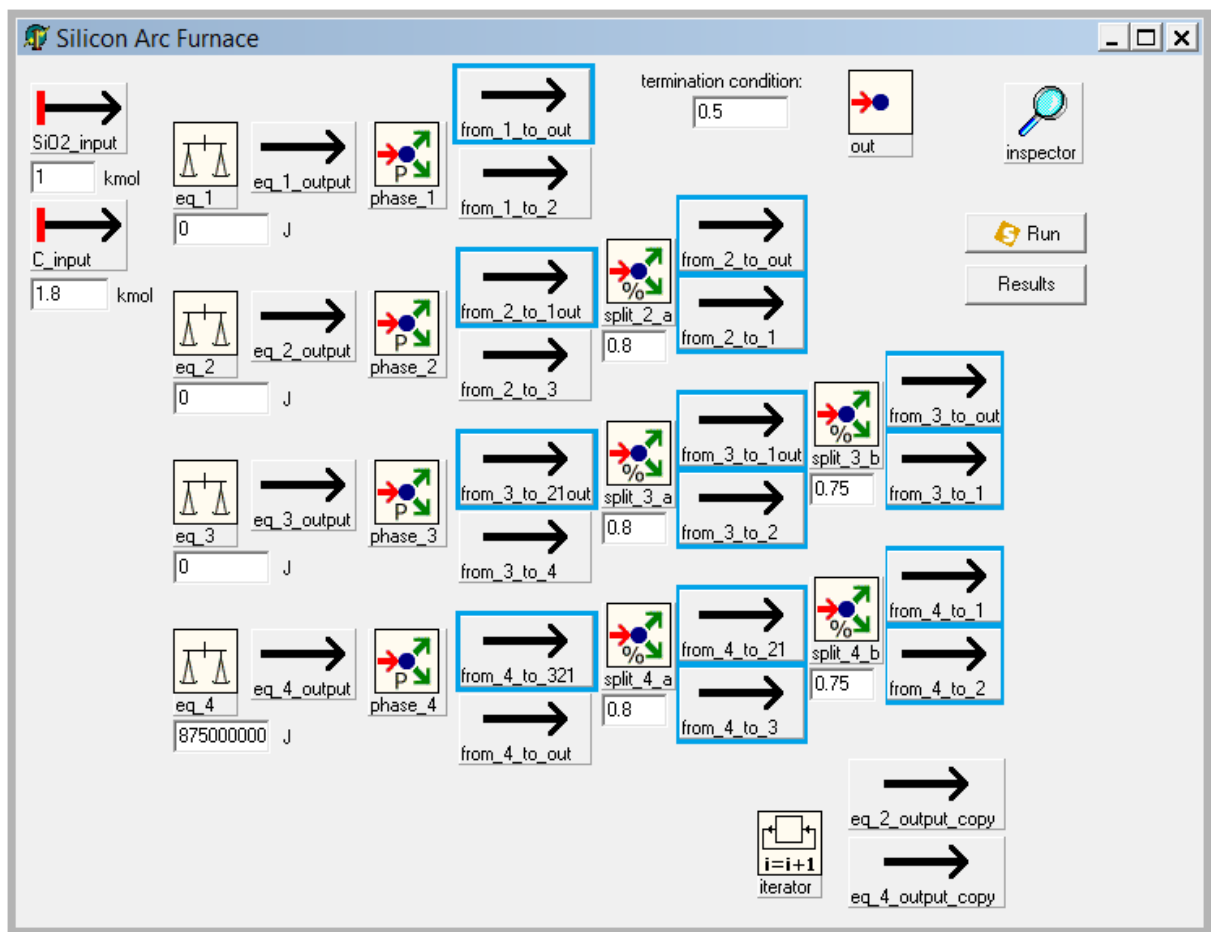


Figura 11 – Projeto criado no SimuSage para a simulação de um forno a arco elétrico para a obtenção de silício. Fonte: Arquivos de instalação do *software* FactSage 6.4, adaptado.

É possível notar semelhanças entre os projetos da Figura 8 e da Figura 11. Ambos apresentam células com um reator do tipo *TPbGttBalance* e um divisor do tipo *TPbPhaseSplitter* (símbolos de acordo com a Tabela 2), gerando um fluxo gasoso e um fluxo sólido. Na Figura 11, os fluxos gasosos são aqueles com contorno retangular azul. Porém, como o modelo do forno a arco elétrico inclui os coeficientes de distribuição para a fase gasosa, há mais componentes presentes para cada célula. No caso do componente *split_4_a*, este serve para dividir o fluxo gasoso *from_4_to_321* nos fluxos *from_4_to_21* (em 20%, destinado ao divisor *split_4_b*) e *from_4_to_3* (em 80%, destinado ao reator *eq_3*). O componente *from_4_to_21* é dividido ainda outra vez entre os componentes *from_4_to_1* (em 25%, destinado ao reator *eq_1*) e *from_4_to_2* (em 75%, destinado ao reator *eq_2*). Analogamente, são realizadas as divisões nos componentes *split_3_a*, *split_3_b*, e *split_2_a*. Há outras diferenças entre os dois modelos com discretização apresentados até aqui, mas os conceitos fundamentais permanecem os mesmos.

O uso de coeficientes de distribuição demanda medições experimentais ou equações de transferência de calor e massa. Quando as equações são utilizadas, a aplicabilidade do modelo pode ser expandida para casos de difícil medição experimental.

2.3.2.3 *KilnSimu*

O projeto *KilnSimu* foi desenvolvido através de uma parceria formada entre as empresas VTT, da Finlândia, e GTT-Technologies, Alemanha. O *software* criado permite rápido e fácil acesso à simulação de fornos rotativos, tendo sido aplicado com razoável exatidão para, por exemplo, fornos de cal, fornos de calcinação, fornos de cimento e vários fornos metalúrgicos. Operações com fluxo em contracorrente ou em paralelo com sistema multifásico e mecanismos de aquecimento direto ou indireto podem ser simulados (KOUKKARI, 2009).

O sistema químico é definido na forma multifásica e a composição termodinâmica é calculada através da minimização de energia de Gibbs, para a qual limitações de transferência de massa e calor podem ser consideradas. Há dois domínios na solução: o volume de gás e o volume da carga condensada. Os dois volumes são discretizados axialmente (representação na Figura 12).

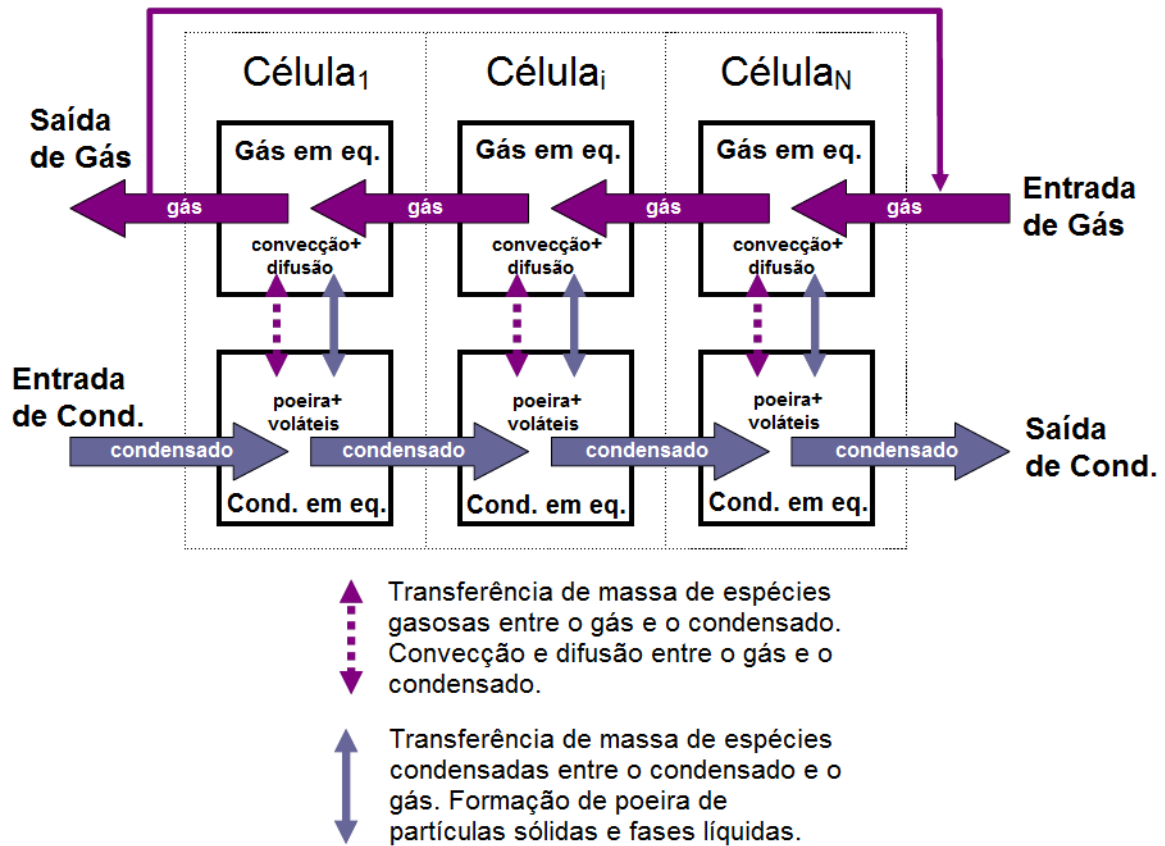


Figura 12 – Esquema da divisão em células do modelo KilnSimu. Fonte: Koukkari, 2009, adaptado.

O movimento radial da carga condensada depende do ângulo de inclinação do forno, da velocidade de rotação e das propriedades da carga, como porosidade, densidade e viscosidade. A Figura 13 apresenta um esquema do corte transversal do tambor (para significado dos símbolos, ver Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5).

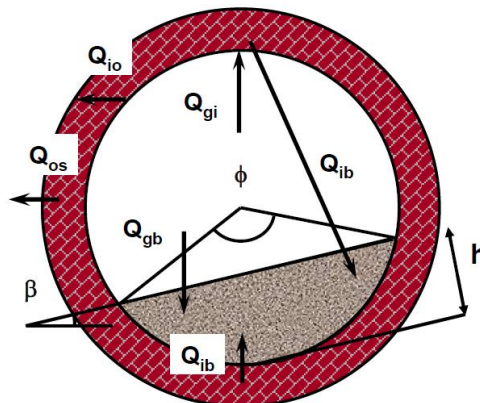


Figura 13 – Fluxo de calor radial e geometria da carga no forno rotativo. Fonte: Koukkari, 2009.

Para o balanço de massa e calor, os volumes de controle axiais (as células) têm as variáveis da Figura 14. Cada volume de controle consiste de uma fase condensada, uma fase gasosa, e as paredes interna e externa, para os quais são assumidos constantes os valores de temperatura e composição dos fluxos condensado e gasoso e temperaturas das paredes interna e externa.

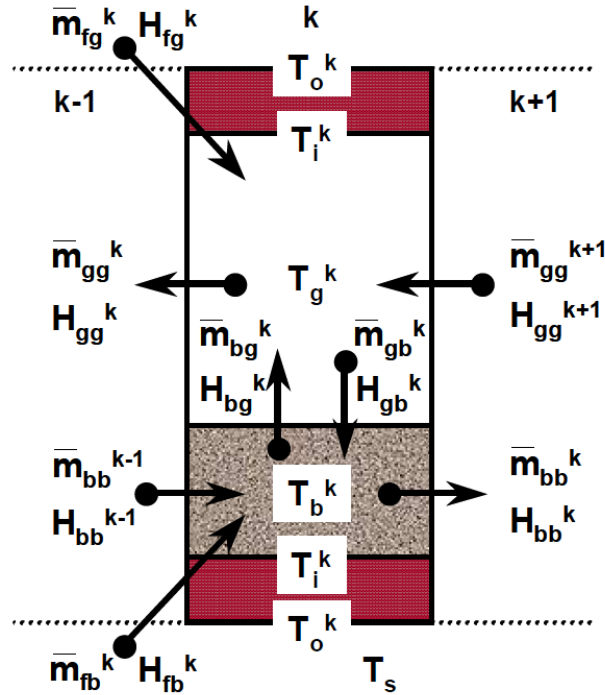


Figura 14 – Fluxo de calor radial e geometria da carga no forno rotativo. Fonte: Koukkari, 2009.

As equações diferenciais de massa e energia são também discretizadas (KOUKKARI, 2009). Em estado estacionário, os balanços de massa e energia para os fluxos condensado e gasoso para as paredes internas e externas no volume de controle k são dadas por:

$$\bar{m}_{bb}^{k-1} + \bar{m}_{gb}^k + \bar{m}_{fb}^k - \bar{m}_{bb}^k - \bar{m}_{bg}^k = 0 \quad (23)$$

$$\bar{m}_{gg}^{k-1} + \bar{m}_{bg}^k + \bar{m}_{fg}^k - \bar{m}_{gg}^k - \bar{m}_{gb}^k = 0 \quad (24)$$

$$H_{bb}^{k-1} + H_{fb}^k - H_{bb}^k + H_{gb}^k - H_{bg}^k + Q_{gb}^k + Q_{ib}^k = 0 \quad (25)$$

$$H_{gg}^{k-1} + H_{fg}^k - H_{gg}^k + H_{bg}^k - H_{gb}^k - Q_{gb}^k - Q_{gi}^k = 0 \quad (26)$$

$$Q_{gi}^k - Q_{bi}^k - Q_{io}^k = 0 \quad (27)$$

$$Q_{io}^k - Q_{os}^k = 0 \quad (28)$$

Tabela 3 – Símbolos aplicados nas equações do KilnSimu.

Símbolo	Unidade	Significado
A	m^2	Área de transferência de calor
\vec{A}_0	$1/s$	Vetor de fatores de frequência de constituintes de fase
D	m	Diâmetro
Δt	s	Tempo de residência (L/v)
\vec{E}_a	J/mol	Vetor de energia de ativação de constituintes de fase
G	J/mol	Energia de Gibbs
\vec{G}_{min}	kg/s	Função que retorna vetores de fluxo de massa de constituintes de fase em equilíbrio
\overline{GS}	m^2	Área de transferência total entre gás e superfície
h	W/m^2-K	Coefficiente de transferência de calor
H	W	Fluxo de entalpia
k	W/m^2-K	Condutividade térmica
K	$1/rad$	Constante de proporcionalidade
L	m	Comprimento
\vec{m}	kg/s	Vetor de fluxo de massa de constituintes de fase
P	Pa	Pressão
Q	W	Fluxo de calor
R	$m-K/W$	Resistividade térmica
R	$8,314472$ $J/mol-K$	Constante dos gases
\overline{SS}	m^2	Área de transferência total entre duas superfícies
T	K	Temperatura
v	m/s	Velocidade
\vec{X}	-	Vetor de fração mássica de constituintes de fase

Fonte: Koukkari, 2009, adaptado.

Tabela 4 – Subscritos e sobrescritos aplicados nas equações do KilnSimu.

Símbolo	Significado
<i>b</i>	Carga condensada
<i>f</i>	Material de entrada
<i>g</i>	Gás
<i>i</i>	Parede interna
<i>o</i>	Parede externa
<i>s</i>	Vizinhança, superfície
<i>k</i>	Volume de controle
<i>l</i>	Camada de parede

Fonte: Koukkari, 2009, adaptado.

Tabela 5 – Símbolos gregos aplicados nas equações do KilnSimu.

Símbolo	Unidade	Significado
α	m ² /s	Difusividade térmica
β	rad	Ângulo de repouso
ϕ	rad	Ângulo de preenchimento
σ	5,67032E-8 W/m ² -K ⁴	Constante de Stefan-Boltzmann
τ	s	Tempo de contato (β/ω)
ω	rad/s	Velocidade Angular
ψ	rad	Ângulo de inclinação

Fonte: Koukkari, 2009, adaptado.

O KilnSimu utiliza a biblioteca de programação ChemApp para calcular a minimização da energia de Gibbs e também as entalpias e capacidades térmicas da carga condensada e dos fluxos de gases. A composição do fluxo condensado é calculada através da combinação do equilíbrio e da cinética das partículas dependentes de tempo. As fases condensadas são divididas em subsistemas reativos e inertes, calculando as taxas de reação das fases (KOUKKARI, 2009). O equilíbrio é então calculado apenas para os constituintes do fluxo de massa reativo, que respeita as equações 29 a 32.

$$\vec{x}_b^k = \vec{A}_0 \exp(-\vec{E}_a/RT_b^k) \Delta t^k \quad (29)$$

$$\bar{m}_b^k = \vec{G}_{min} \left(T_b^k, P_b^k, \vec{x}_b^k (\bar{m}_{bb}^{k-1} + \bar{m}_{fb}^k + \bar{m}_{gb}^k) \right) + (1 - \vec{x}_b^k) (\bar{m}_{bb}^{k-1} + \bar{m}_{fb}^k + \bar{m}_{gb}^k) \quad (30)$$

$$\bar{m}_{bg}^k = \vec{x}_{bg}^k \bar{m}_b^k \quad (31)$$

$$\bar{m}_{bb}^k = (1 - \vec{x}_{bg}^k) \bar{m}_b^k \quad (32)$$

onde \vec{x}_b^k são as frações mássicas dos constituintes de fase reativa calculados com equações de taxa de reação de primeira ordem. A composição do fluxo de gás é calculada da mesma forma.

Os fluxos de transferência de calor no volume de controle k são calculados da seguinte forma:

$$Q_{gb}^k = h_{gb}^k A_{gb}^k (T_g^k - T_b^k) + \overline{GS}_b^k \sigma (T_g^{k4} - T_b^{k4}) \quad (33)$$

$$Q_{gi}^k = h_{gi}^k A_{gi}^k (T_g^k - T_i^k) + \overline{GS}_i^k \sigma (T_g^{k4} - T_i^{k4}) \quad (34)$$

$$Q_{ib}^k = h_{ib}^k A_{ib}^k (T_i^k - T_b^k) + \overline{S}_i \overline{S}_b^k \sigma (T_i^{k4} - T_b^{k4}) \quad (35)$$

$$Q_{io}^k = 2\pi L^k R^k (T_i^k - T_o^k) \quad (36)$$

$$Q_{os}^k = h_{os}^k A_{os}^k (T_o^k - T_s^k) + \overline{S}_o \overline{S}_s^k \sigma (T_o^{k4} - T_s^{k4}) \quad (37)$$

As simulações geram perfis de temperatura axial para as fases condensada e gasosa e para as paredes interna e externa com discretização livre, tipicamente 40 a 80 células. Ainda, a composição axial de fases para o condensado e para o gás é calculada. Os resultados podem ser utilizados para otimizar o consumo de combustíveis com diferentes matérias primas e para estudar o efeito do uso de vários combustíveis.

No caso de cimentos, o modelo do KilnSimu foi utilizado com sucesso para prever a formação de cristais de *clinker*, assim como para estimar a circulação de sulfatos e cloro no pré-calcinador e no forno rotativo. Os resultados podem ser

utilizados também para fazer uma correlação entre a taxa de dano de tijolos e o comportamento de sulfatos e cloretos (KOUKKARI, 2009).

2.3.2.4 Forno rotativo para queima do clínquer

O modelo criado por Emler (2008) é destinado à simulação de um forno rotativo para a obtenção do clínquer de cimento. Também utilizando a discretização axial, sua abordagem se diferencia das demais pela consideração de equilíbrios parciais e pelo uso da programação dinâmica.

A Figura 15 apresenta o esquema do processo de queima do clínquer com todos os reatores simulados. Além do forno rotativo, as etapas de pré-aquecimento, calcinação e resfriamento também foram incluídas no modelo global.

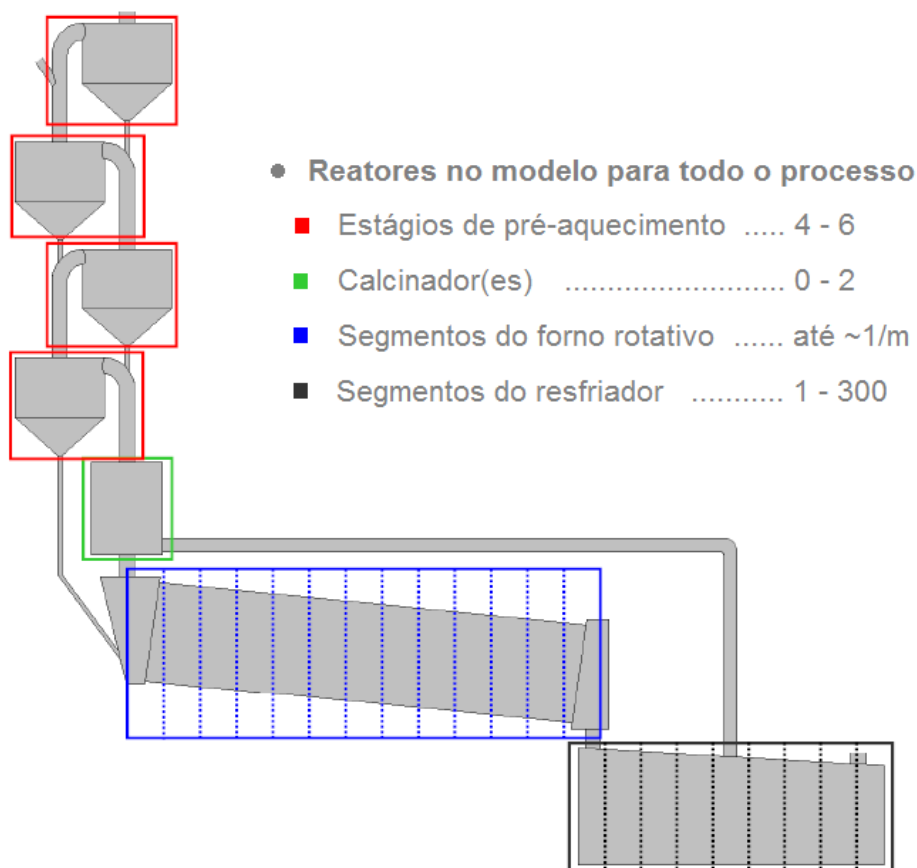


Figura 15 – Esquema do processo de queima do clínquer, mostrando as regiões consideradas no modelo global. Fonte: Emler (2008), adaptado.

No forno rotativo, a matéria prima condensada, em parte proveniente da torre de pré-aquecimento, é alimentada na extremidade mais alta. No outro lado, combustível e ar são injetados para fornecer a energia necessária para a sinterização do clínquer, que é destinado ao resfriador. O comprimento total do forno é de 56 metros, por onde circulam as fases gasosa e condensada em contracorrente (EMLER, 2008).

O fluxograma da Figura 16 mostra os componentes considerados para uma célula do modelo. O grande número de componentes para o subsistema significa um tratamento bastante detalhado para o equilíbrio em cada célula. O fluxo de condensados segue as linhas vermelhas, e o fluxo gasoso, as linhas cinzas. O equilíbrio é determinado para a combustão (*Combustão*), para os produtos da combustão (*EQ_GP*), para o gás (*EQ_Gás*) e para a região próxima à superfície dos condensados (*EQ_Sup*); enquanto o equilíbrio parcial é determinado para os condensados provenientes da célula adjacente (*AQ_Desv_EQ_Sól*), para uma parcela dos condensados próxima a parede (*AQ_Desv_EQ_Parede*), e para duas alturas diferentes de condensados (*AQ_Desv_EQ_Méd_1* e *AQ_Desv_EQ_Méd_2*). Os componentes com o prefixo “Desv” foram usados para simular o efeito da cinética no processo, permitindo que parcelas de fluxos não entrem em equilíbrio e passem diretamente a células adjacentes (EMLER, 2008). Esse recurso é semelhante àquele dos coeficientes de distribuição, apresentado no modelo do subitem 2.3.2.2. Porém, no modelo de Emler (2008), o transporte de matéria foi determinado pelas equações de Kramers e Croockewit (1952). É importante destacar também que o modelo faz uso de equações para considerar a transferência de calor, permitindo simular a perda de calor para as paredes. Essas equações são baseadas no trabalho de Frisch e Jeschar (1983), *apud* Emler (2008).

A programação dinâmica permite a criação de componentes durante a execução do programa. Este modelo utilizou esse artifício para criar os componentes das células apenas quando estas são calculadas. Com essa abordagem, a modelagem fica facilitada, já que é necessário criar apenas o fluxo de materiais para uma célula modelo (Figura 16). Assim, considerando 35 células, o programa gerado foi capaz de utilizar algo em torno de 4.000 componentes do SimuSage e realizar cerca de 250.000 cálculos de equilíbrio complexo, durante uma simulação do forno (EMLER, 2008). Esses números dificilmente seriam atingidos sem a programação dinâmica.

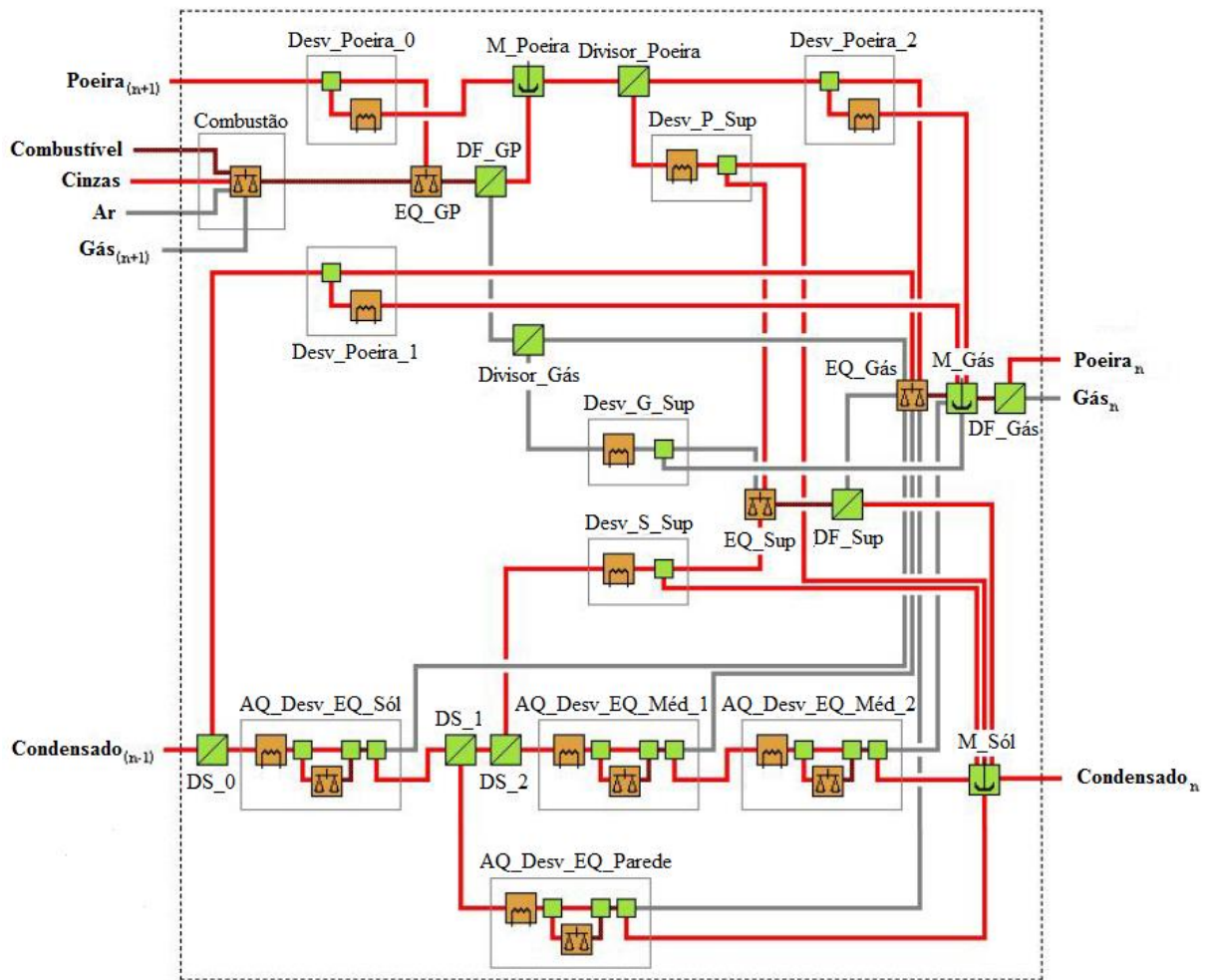


Figura 16 – Fluxograma do fluxo de materiais para uma célula do modelo. Fonte: Emler (2008), adaptado.

O gráfico da Figura 17 permite visualizar vários dos resultados gerados pela simulação de Emler (2008). No eixo vertical à direita, lê-se a temperatura da fase gasosa, T_{gas} , a temperatura da fase condensada, T_s , e a temperatura na superfície da fase condensada, $T_{s,top}$. O percentual das diferentes fases sólidas formadas também pode ser observado para cada segmento do forno, com valores dentro da escala do eixo vertical à esquerda.

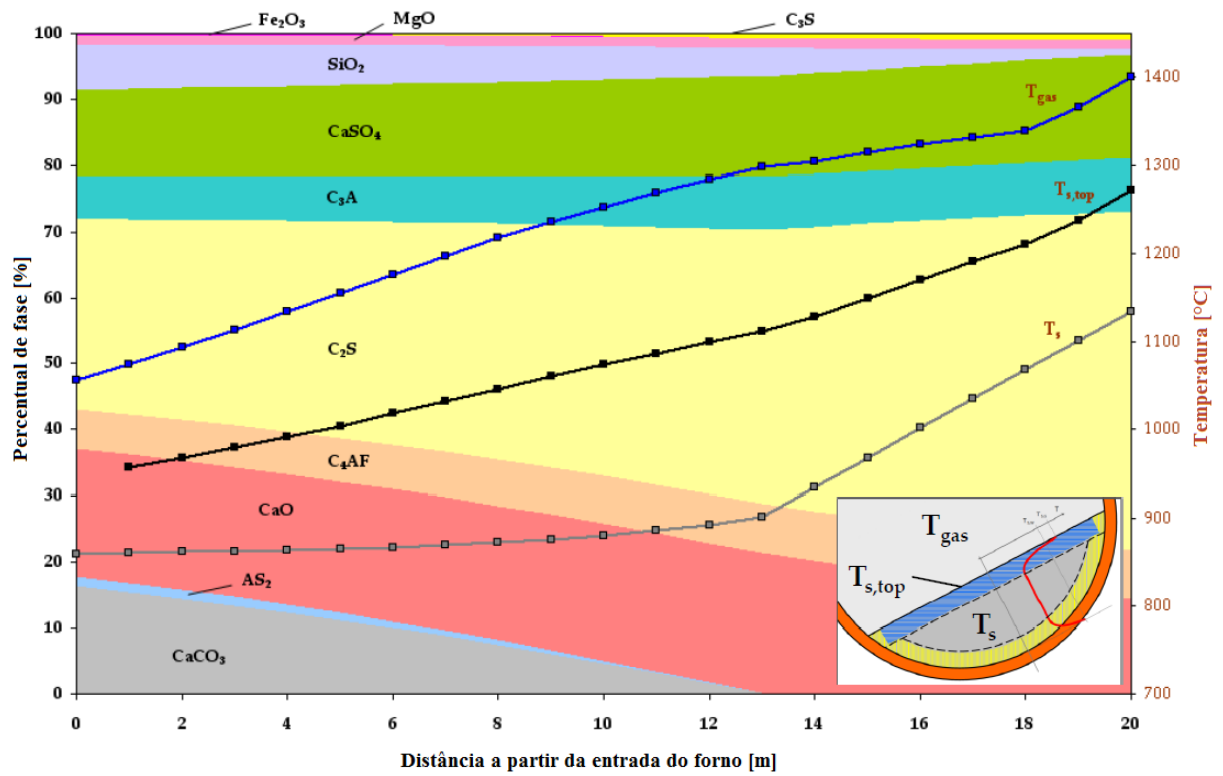


Figura 17 – Resultados da simulação. Fonte: Emler (2008), adaptado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de atingir os objetivos do trabalho, um modelo termodinâmico para o forno Waelz foi idealizado e, então, implementado através do *software* SimuSage 1.12.7. Esta implementação representa a parte mais valiosa e significativa deste trabalho, já que expõe a maneira como os princípios do forno Waelz foram aplicados ao modelo. Dessa forma, faria mais sentido que este capítulo começasse por sua descrição em sua primeira seção. No entanto, devido à sequência do método científico, inicialmente apresenta-se ao leitor os materiais utilizados. Assim, a seção 3.1 trata de descrever os dados termodinâmicos adotados, que, apesar da natureza virtual, representam os materiais empregados para o trabalho. A implementação do modelo, então, é encontrada na seção 3.2. Por fim, a seção 3.3 apresenta como os dados de uma planta industrial foram simulados para aferir o modelo e demonstrar a sua aplicabilidade.

3.1 DADOS TERMODINÂMICOS

O *software* FactSage 6.4 disponibiliza diversos bancos de dados termodinâmicos, cada um destinado ao seu respectivo sistema de estudo (FACTSAGE DATABASE DOCUMENTATION, 2015). Como o forno Waelz é submetido principalmente a uma mistura de óxidos e gases, dois bancos tornam-se claramente mais relevantes para este trabalho, são eles:

- FactPS, que descreve substâncias puras (sólidas, líquidas e gasosas);
- e FToxid, que descreve soluções e substâncias puras de óxidos (sólidos e líquidos do sistema metal-oxigênio).

No entanto, torna-se inviável permitir que todas as substâncias de cada banco sejam consideradas ao mesmo tempo para o cálculo de equilíbrio. Isto não é recomendado porque muitas vezes há mais de uma substância em um banco capaz de descrever a mesma espécie química. Por exemplo, CaO pode ser descrito como um óxido sólido puro ou como uma mistura de monóxidos que admite certa solubilidade de MgO, por exemplo. Além disso, outro fator sensível à simulação através do SimuSage é o tempo de cálculo. Como na solução do modelo ocorre um processo iterativo com dezenas de cálculos de equilíbrio por iteração, se todas as

substâncias disponíveis forem selecionadas, dificilmente se consegue chegar no resultado em um tempo viável para a análise. Dessa maneira, dois critérios foram utilizados a fim de garantir uma seleção satisfatória de substâncias. Os critérios estão detalhados nos subitens 3.1.1 e 3.1.2.

Todas as operações realizadas no *software* FactSage 6.4 ocorreram em um *notebook* Intel CORE i7-4700MQ com 8GB (1600MHz-DDR3) de memória RAM e 500GB de armazenamento SSD, rodando o sistema operacional Windows 8.1.

3.1.1 Critério 1 – Fases encontradas na prática industrial

Poucas informações são obtidas na literatura a respeito da caracterização da carga no forno Waelz. Normalmente, encontra-se apenas a composição em função dos constituintes fundamentais (SiO₂, CaO, MgO, etc.) e apenas para os produtos finais, como se vê na Tabela 6 (BEYZAVI; MATTICH, 2000). Os produtos da Tabela 6 foram obtidos em uma planta do forno Waelz com operação ácida, sendo a sílica o principal agente escorificante.

Tabela 6 – Constituintes dos produtos do forno Waelz da TSU, Taiwan. Valores expressos em % de massa.

Constituinte	PAE	Escória	Óxido Waelz
Zn	18,2	1,2	46,6
Pb	2,5	0,3	6,5
Fe	30,5	30,7	7,1
SiO ₂	4,6	28,2	1,7
CaO	7,0	7,3	1,3
MgO	2,0	2,1	0,35
Cd	0,035	-	0,09
Al ₂ O ₃	1,0	1,9	0,5
C _{tot}	2,1	11,0	2,8
S _{tot}	0,45	0,4	0,4
Cl	4,5 a 5,8	0,35	11,1 a 16,8
F	0,3	0,2	0,36
Na	1,5	0,9	1,9
K	1,05	0,3	2,2

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

Uma outra referência, no entanto, apresenta a composição mineralógica para a carga em um forno com operação básica, conforme a Tabela 7. Os produtos da Tabela 7 correspondem à unidade de forno Waelz da Votorantim, Juiz de Fora, publicado por Mello *et al.* (2015). Essas fases foram determinadas através das técnicas de difração por raios X e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS), de maneira que os valores de percentual em área refletem a área encontrada no MEV.

Tabela 7 – Fases encontradas nas amostras do forno Waelz da Votorantim, Juiz de Fora. Valores expressos em % de área.

Composto	Mix (PAE + Cal + Coque)	Incrustação	Escória	Óxido Waelz
(Fe,Mn)O	4,5	58,3	-	-
PbFeZnO, Cl	0,7	-	-	-
CaFeZnO	65,3	0,1	7,3	-
FeAl(Mg,Na,Mn e Ca)	5,6	6,4	-	0,6
SiO ₂	0,6	-	-	1,7
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	0,5	-	-	0,5
CaO(F,Cl)	0,3	-	6,5	0,5
CaSiO ₃	18,7	0,6	17,0	-
(Mg,Ca,Fe,K,Zn)-haloide	1,5	-	-	-
FeO	-	-	52,6	-
Cu-Pirita	-	0,2	-	-
(CaMg)SiO ₃ , P	-	29,1	-	-
(CaMg)(FeMn)SiO ₃ , P	-	2,3	16,0	-
Fe metálico	-	-	0,2	-
AlO	-	-	0,2	-
PbS	-	-	-	-
FeAl(Mg,Na,Ca)	-	-	-	-
ZnFeO	-	-	0,7	-
CaF ₂	-	-	0,1	0,1
NaCl	-	-	-	0,5
FeZnO(Mg,Si,Ca,Pb)	-	-	-	4,6
ZnFeO(Mg,Al,Si,P,Mn)	-	-	-	2,5
FeZnO(Mg,Al,Mn)	-	-	-	5,3
ZnO	-	-	-	9,8
ZnO(Al)	-	-	-	29,8
ZnO(Si,P,Ca)	-	-	-	1,7
ZnFeO(Al,Si,Ca)	-	-	-	23,2
ZnSO(Al)	-	-	-	1,1
ZnFeO(As,Al,Si,P,Pb,Ca,Fe)	-	-	-	10,8
MgNaSiCaO(F)	-	-	-	0,6
PbO(Si,Al,Cl)	-	-	-	2,8
PbO(Na,Al,Cl)	-	-	-	0,5
KCl	-	-	-	0,1

Fonte: Mello *et al.*, 2015.

A partir da Tabela 7, as fases em maior quantidade ficam evidentes e podem auxiliar a seleção para o modelo. Assim, julgou-se importante limitar o sistema em seus componentes de maior quantidade, não incluindo os elementos halogênios (Cl e F), alcalinos (Na e K), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), enxofre (S) e fósforo (P). Além de aparecerem em menor quantidade, esses elementos também requerem que outros bancos de dados sejam associados com o FToxid, o que poderia aumentar o tempo total de simulação (preocupação do item 3.1.2). Portanto, as fases que os contêm não farão parte do sistema. A Tabela 8 apresenta os compostos sem os elementos comentados e as correspondentes fases possíveis para seleção no FactSage.

Tabela 8 – Fases possíveis de serem consideradas a partir dos bancos FToxid e FactPS.

Encontrados na prática	Substâncias puras - FactSage	Soluções - FactSage
(Fe,Mn)O	FeO, MnO, Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃	Bixb, MeO_A, SLAGA
CaFeZnO	CaO, FeO, ZnO	MeO_A, ZNITA, SLAGA
FeAl(Mg,Na,Mn e Ca)	FeAl ₃ , Al ₂ Ca	-
SiO ₂	SiO ₂	SLAGA
CaO	CaO	MeO_A, SLAGA
CaSiO ₃	CaSiO ₃	WOLLA
FeO	FeO, Fe ₂ O ₃	MeO_A, SLAGA
(CaMg)SiO ₃	CaSiO ₃ , MgSiO ₃	WOLLA
(CaMg)(FeMn)SiO ₃	CaSiO ₃ , MgSiO ₃ , MnSiO ₃ , FeSiO ₃	WOLLA
Fe metálico	Fe (bcc), Fe (fcc), Fe (liq)	-
AlO	Al ₂ O ₃	SLAGA
FeAl(Mg,Na,Ca)	FeAl ₃ , Al ₂ Ca	-
ZnFeO	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄	ZNITA, SPINA, SLAGA
FeZnO(Mg,Si,Ca)	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄	ZNITA, SPINA, SLAGA
ZnFeO(Mg,Al,Si,Mn)	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄	ZNITA, SPINA, SLAGA
FeZnO(Mg,Al,Mn)	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄	ZNITA, SPINA, SLAGA
ZnO	ZnO	ZNITA, SLAGA
ZnO(Al)	ZnO	ZNITA, SPINA, SLAGA
ZnO(Si,Ca)	ZnO	ZNITA, SPINA, SLAGA
ZnFeO(Al,Si,Ca)	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄	ZNITA, SPINA, SLAGA
ZnFeO(Al,Si,Ca,Fe)	ZnO, FeO, Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄	ZNITA, SPINA, SLAGA

Fonte: FactSage Database Documentation, 2015.

Outra consideração importante se dá para o fato de que as fases da Tabela 7 representam uma carga principalmente básica e não apresentam todos os óxidos ricos em sílica possíveis. Esses, juntamente com outros compostos não relatados na Tabela 7, são incluídos baseando-se na atividade que apresentam quando mapeados no módulo Equilib do FactSage. O mapeamento de fases é realizado colocando a composição definida no item 3.3.1 a reagir com uma mistura de ar (26,6% O₂ e 73,4% N₂) para uma fração mássica complementar de 0 a 1 e entre as temperaturas 100 e 2000°C. Assim, o programa possibilita a leitura das atividades das fases. Os compostos com atividade próxima ou superior à unidade encontrados no mapeamento estão relacionados na Tabela 9.

Tabela 9 – Compostos com atividade próxima ou superior à unidade mapeados no FactSage.

Substâncias puras			
Al ₂ O ₃ (s4)	CaMgSi ₂ O ₆ (s)	ZnO(s)	CaMg(CO ₃) ₂ (s)
SiO ₂ (s)	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ (s)	Zn ₂ SiO ₄ (s)	Mn(s)
SiO ₂ (s2)	MnO ₂ (s)	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ (s)	MnCO ₃ (s)
SiO ₂ (s4)	Fe ₂ O ₃ (s)	C(s)	Fe(s)
SiO ₂ (s6)	Fe ₂ SiO ₄ (s)	Mg(s)	Fe(s2)
Mg ₂ SiO ₄ (s)	CaFe ₂ O ₄ (s)	Si(s)	FeCO ₃ (s)
Ca ₂ SiO ₄ (s2)	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (s)	Ca(s)	FeSi(s)
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (s)	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ (s)	CaCO ₃ (s2)	Zn(s)
ZnFe ₂ O ₄ (s)	Fe(liq)	H ₂ O(liq)	H ₂ O(liq)
CO(g)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	N ₂ (g)
O(g)	O ₂ (g)	Zn(g)	-

Fonte: FactSage Database Documentation, 2015.

3.1.2 Critério 2 – Fases que demandam baixo número de iterações

Vários testes foram realizados com o *software* FactSage a fim de se verificar as fases com baixo número de iterações, que acabam reduzindo o tempo total de simulação no SimuSage, tornando o modelo mais prático. Para isso, foi utilizado o módulo *Phase Diagram* do FactSage. Colocando a composição definida no item 3.3.1 em uma das extremidades do diagrama e ar (26,6% O₂ e 73,4% N₂) na outra extremidade, foi possível gerar o diagrama da Figura 18. Sendo esse o tipo de

diagrama utilizado como parâmetro para verificar as fases com baixo número de iterações.

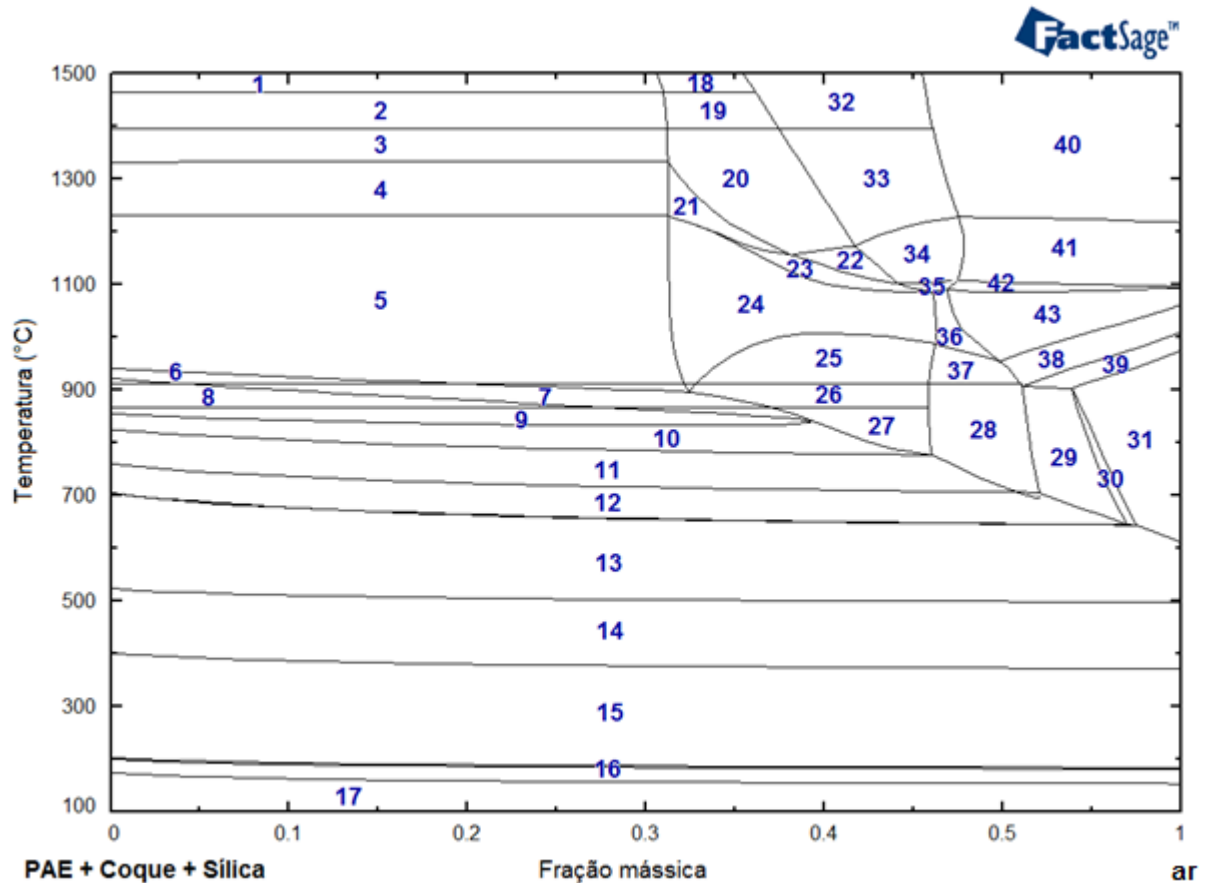


Figura 18 – Diagrama de equilíbrio de auxílio à escolha das fases. Fonte: *Software FactSage 6.4* (2013), adaptado.

Para testar as fases com baixo número de iterações, o grupo de fases considerado foi sendo alterado, até que se obteve o diagrama com o menor número de iterações para que cada linha fosse traçada. Isso foi possível porque o diagrama é desenhado em tempo real e pode ser acompanhado pelo usuário, à medida que cada iteração, visível na tela de *status*, calcula os pontos das linhas. Como as linhas representam o limite de estabilidade de determinadas fases, pode-se acompanhar as fases que necessitam de mais iterações para serem calculadas.

Por fim, o grupo de fases que gerou o diagrama de maneira mais satisfatória foi aquele relacionado na Tabela 10, sendo esse grupo, então, aquele cujos dados termodinâmicos foram exportados para serem usados no modelo do SimuSage.

Algumas soluções da Tabela 10 podem ser calculadas de duas formas, com possível imiscibilidade ou sem imiscibilidade. Quando se permite a verificação de duas

fases imiscíveis dentro da mesma solução, o cálculo de equilíbrio dessa fase contará com duas fases ao invés de uma. Por exemplo, a fase AMonoxide permite essa verificação, então, o cálculo passa a contabilizar AMonoxide#1 e AMonoxide#2 e, havendo imiscibilidade em alguma composição, as duas aparecerão em equilíbrio. Entretanto, o cálculo de uma solução já apresenta maior custo computacional do que uma substância pura porque demanda mais processamento. Então, quando essa solução é dividida em duas, o custo computacional é ainda maior e isso afeta muito o tempo total de cálculo de uma simulação. Assim, às vezes é necessário perder um pouco em precisão dos dados termodinâmicos para evitar simulações excessivamente longas, como foi feito para as soluções ASlag-liq e AOlivine, que poderiam ser calculadas também com possível imiscibilidade (FACTSAGE DATABASE DOCUMENTATION, 2015).

Tabela 10 – Fases selecionadas a partir dos bancos FToxid e FactPS.

Substâncias puras		Soluções	Nome	Imiscibilidade
Al ₂ O ₃ (s4)	Si(s)	SLAGA	ASlag-liq	Não
SiO ₂ (s)	Ca(s)	MeO_A	AMonoxide	Sim
SiO ₂ (s2)	CaCO ₃ (s2)	WOLLA	AWollastonite	Não
SiO ₂ (s4)	CaMg(CO ₃) ₂ (s)	OlivA	AOlivine	Não
SiO ₂ (s6)	Mn(s)	WILL	Willemite	Não
Mg ₂ SiO ₄ (s)	MnCO ₃ (s)	Bixb	Mn2O3-Bixbyite	Não
Ca ₂ SiO ₄ (s2)	Fe(s)	-	-	-
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (s)	Fe(s2)	-	-	-
CaMgSi ₂ O ₆ (s)	FeCO ₃ (s)	-	-	-
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ (s)	FeSi(s)	-	-	-
MnO ₂ (s)	Zn(s)	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (s)	ZnFe ₂ O ₄ (s)	-	-	-
Fe ₂ SiO ₄ (s)	Fe(liq)	-	-	-
CaFe ₂ O ₄ (s)	H ₂ O(liq)	-	-	-
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (s)	CO(g)	-	-	-
Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ (s)	CO ₂ (g)	-	-	-
ZnO(s)	H ₂ (g)	-	-	-
Zn ₂ SiO ₄ (s)	N ₂ (g)	-	-	-
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇ (s)	O(g)	-	-	-
C(s)	O ₂ (g)	-	-	-
Mg(s)	Zn(g)	-	-	-

Fonte: FactSage Database Documentation, 2015.

3.2 MODELAGEM

O modelo segue o método de discretização axial, revisado no item 2.3.2. Sendo assim, é dividido em células que abrigam uma série de equilíbrios e fluxos de matéria e calor, que definem as características químicas e térmicas de cada fatia do forno. O número de células total adotado foi igual a 5. Apesar das referências informarem cerca de uma célula por metro de forno, o que poderia gerar cerca de 70 células, admitiu-se um número menor inicialmente para que a programação fosse facilitada. Mas os critérios aplicados para uma célula neste modelo, podem se estender para um modelo com qualquer número de células no futuro.

A Figura 19 apresenta o esquema dos fluxos de materiais e calor definido para cada célula. As flechas cruzam quatro regiões de equilíbrio, “Óxido Waelz”, “Gás”, “Interface” e “Condensado” entre as células “x”, “x-1”, à esquerda, e “x+1”, à direita. Cada flecha preta representa um fluxo de material e a flecha vermelha representa um fluxo de calor. A Tabela 11 detalha o significado dos símbolos adotados para as flechas, sendo que o primeiro subscrito informa a região de origem do elemento (material ou calor) e, o segundo, a região destino.

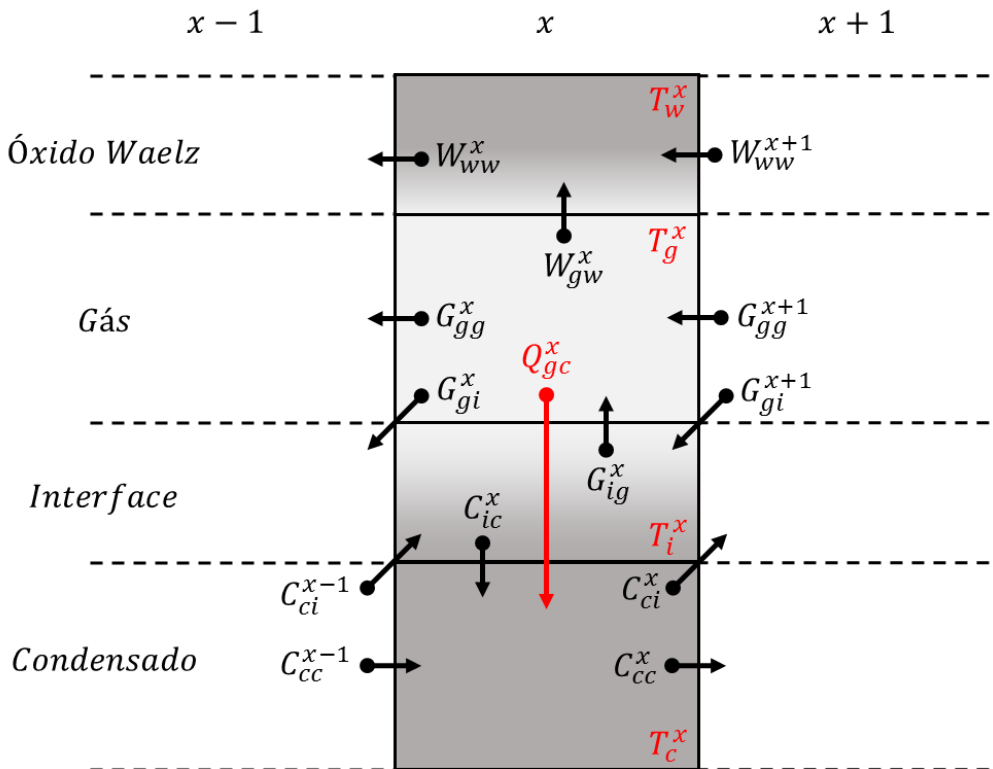


Figura 19 – Fluxo de materiais e calor entre as células e as quatro regiões de equilíbrio.

Fica claro, na Figura 19, que cada região possui um subsistema em equilíbrio, que é definido por: fase gasosa, em “Gás”; fases condensadas, em “Condensado” e em “Óxido Waelz”; e uma mistura de todas as fases, em “Interface”. Para que o equilíbrio seja atingido, os componentes do SimuSage (Tabela 2) entram em ação. Cada material é, então, representado por um *TPbStream* e pode ser transferido entre as operações unitárias necessárias (para cumprir os sentidos das flechas na Figura 19). No caso dos equilíbrios, a operação unitária necessária é simulada através do componente *TPbGttBalance*; portanto, cada região apresenta essa operação. A única exceção é a região “Óxido Waelz”, que utiliza o componente *TPbMixer*, ao invés de *TPbGttBalance*, já que sofre apenas pequenas alterações térmicas, sendo menos provável que sofra alterações químicas por conta da estabilidade dos óxidos que ali transitam. Isto é feito para reduzir o tempo de simulação.

O SimuSage 1.12.7 foi instalado no ambiente de desenvolvimento integrado Lazarus 1.2.6, que permitiu a programação através da linguagem Object Pascal. Todas as operações que fizeram uso desses programas foram realizadas em um *notebook* Intel CORE i7-4700MQ com 8GB (1600MHz-DDR3) de memória RAM e 500GB de armazenamento SSD, rodando o sistema operacional Windows XP.

Tabela 11 – Símbolos empregados para os fluxos de materiais e calor.

Símbolo	Significado
<i>W</i>	Material – Óxido Waelz
<i>G</i>	Material – Gás
<i>C</i>	Material – Condensado
<i>Q</i>	Calor
<i>T</i>	Temperatura
<i>w</i>	Região de equilíbrio – Óxido Waelz
<i>g</i>	Região de equilíbrio – Gás
<i>i</i>	Região de equilíbrio – Interface
<i>c</i>	Região de equilíbrio – Condensado
<i>x</i>	Célula “x”
<i>x - 1</i>	Célula “x - 1”
<i>x + 1</i>	Célula “x + 1”

Tanto *TPbGttBalance* quanto *TPbMixer* podem estabelecer o equilíbrio isotérmico ou o equilíbrio para uma dada variação de entalpia, representando o caso

adiabático se o valor zero for atribuído. Isso possibilita que o modelo opere nos dois modos, isotérmico e adiabático. No modo isotérmico, o usuário determina a temperatura de cada região e célula antes de iniciar o cálculo. No modo adiabático, o cálculo é definido pela quantidade de calor assumida na variação de entalpia. Como a Figura 19 mostra, o modelo permite um fluxo de calor entre a região “Gás” e o “Condensado”, Q_{gc}^x . Esta transferência respeita a Equação (38):

$$Q_{gc}^x = h_{gc}^x A_{gc}^x (T_g^x - T_c^x) + \overline{GS}_c^x \sigma (T_g^{x4} - T_c^{x4}) \quad (38)$$

onde h_{gc}^x é o coeficiente de transferência de calor por convecção, A_{gc}^x é a área de transferência de calor por convecção, \overline{GS}_c^x é a área de transferência de calor por radiação e σ é a constante de Stefan-Boltzmann (KOUKKARI, 2009). A_{gc}^x e \overline{GS}_c^x são iguais e constantes neste caso e foram calculados por trigonometria, assumindo um preenchimento de 20% da carga condensada na seção circular do forno (BEYZAVI; MATTICH, 2000). h_{gc}^x é fixo em 100.000 W/m²K, valor máximo usual para convecção com mudança de fases (INCROPERA *et al.*, 2006). O fluxo de calor Q_{gc}^x influencia, portanto, o equilíbrio calculado para a região “Gás” e “Condensado”. As outras regiões sempre realizarão minimização de energia de Gibbs para uma variação de entalpia igual a zero, no caso adiabático.

Outros componentes são necessários para permitir o fluxo de materiais entre regiões diferentes, pois, como já mencionado, há uma segregação em subsistemas para cada região. Para garantir que apenas gases sejam admitidos na região “Gás”, por exemplo, é necessário fazer uso do componente *TPbPhaseSplitter*, para dividir as fases. Os produtos da “Interface”, ainda com mistura de fases, são destinados a esse componente, onde podem ser separados entre gases e condensado. A parcela gasosa segue para a região “Gás” e a parcela condensada segue para a região “Condensado”. No caso dos produtos do “Gás”, o condensado segregado é destinado ao “Óxido Waelz” e os gases restantes permanecem na região de origem. No entanto, os produtos do “Condensado” não sofrem segregação, podendo eventualmente sofrer gaseificação e permanecer nessa região. Também não ocorre segregação para os produtos do “Óxido Waelz”, já que no modelo essa região não está sujeita a alterações químicas.

O modelo faz uso também de mais um tipo de divisor, chamado de *TPbSplitter2* na nomenclatura do SimuSage, que serve para dividir um fluxo de material em dois fluxos de material, ou um *TPbStream* em dois *TPbStream*. A composição química não é alterada e a proporção de fases em cada *TPbStream* permanece a mesma. A única diferença é a quantidade de cada um, que respeita o coeficiente de divisão definido para cada *TPbSplitter2*. Com isso, é possível definir qual parcela de gás será destinada à “Interface” da célula à esquerda (G_{gi}^x) e qual parcela de condensado será destinada à “Interface” da célula à direita (C_{ci}^x). Essas parcelas são importantes porque podem representar os impedimentos cinéticos das reações do forno. No escopo deste trabalho, não se procurou simular os fenômenos físicos/cinéticos que determinam as parcelas reativas de cada material. No entanto, o modelo permite que o usuário defina valores para os “coeficientes de reação” em cada célula e região manualmente. Sendo assim, os coeficientes passam a ser parâmetros de simulação do modelo e podem ser aferidos empiricamente para reproduzir os resultados de um forno Waelz real.

A utilização dos coeficientes de reação poderia ser estendida a praticamente todas as espécies químicas presentes no modelo, já que a cinética de reação de cada composto ou solução é singular. No entanto, tornaria-se inviável disponibilizar todos esses coeficientes para ajuste do usuário quando não há simulação dos fenômenos de cinética. Ainda assim, além das parcelas de gases e condensados destinados à interface, julgou-se importante permitir definir a parcela reativa de uma espécie química chave para o processo, o monóxido de carbono (CO). Isso foi feito após testes iniciais mostrarem temperaturas superiores a 2000°C para a região gasosa, quando executados no modo adiabático. Portanto, também foi criado um coeficiente de reação para o monóxido de carbono, que determina qual parcela de CO é destinada ao *TPbGttBalance* e qual parcela permanece inativa na fase gasosa, passando simplesmente à célula adjacente. Então, assim como os coeficientes de gás e de condensado, há um coeficiente de reação de CO para cada célula que passa a ser parâmetro do modelo.

Ainda fazendo uso do componente *TPbSplitter2*, dois outros coeficientes de divisão foram implementados no modelo. Mas, agora, para simular perda de matéria de uma região à outra. Em cada célula, portanto, uma parcela de matéria condensada pode ser destinada à região “Gás” e uma parcela de óxido Waelz pode ser destinada à região “Condensado”, de acordo com o valor estipulado para os “coeficientes de perda”. Assim, o fenômeno de incorporação de outros elementos no óxido Waelz pode

ser considerado, assim como a perda de rendimento do forno, através do retorno de parte do óxido à carga condensada. Diferentemente dos coeficientes de reação, os coeficientes de perda não podem assumir valores diferentes em cada célula. Uma vez que um valor for atribuído, todas as células assumirão esse mesmo valor. Essa opção foi tomada a fim de diminuir o número total de valores a serem atribuídos aos parâmetros, já que, do contrário, ter-se-ia 10 novos parâmetros, ao invés de 2.

A Tabela 12 resume os parâmetros disponíveis para ajuste pelo usuário.

Tabela 12 – Símbolos e significados dos parâmetros do modelo.

Símbolo	Significado
ϕ_{CO}^x	Coeficiente de reação do CO na célula x ($1 \leq x \leq 5$)
ϕ_G^x	Coeficiente de reação do gás na célula x ($1 \leq x \leq 5$)
ϕ_C^x	Coeficiente de reação do condensado na célula x ($1 \leq x \leq 5$)
θ_W	Coeficiente de perda do óxido Waelz para o condensado
θ_C	Coeficiente de perda do condensado para o gás

Uma vez que o cálculo começa, a simulação é iterativa e, para isso, conta com o componente *TPblnStreamIterator*, que tem duas funções primordiais: primeira, preparar os dados para o próximo passo iterativo; segunda, checar se o critério de finalização foi alcançado.

A cada iteração, os dados são atualizados da seguinte forma. Os produtos de equilíbrio das regiões “Gás” e “Óxido Waelz” da célula “x”, calculados na iteração “n”, são copiados como reagentes para a célula “x-1” para serem calculados na iteração “n+1”; enquanto os produtos do “Condensado” da célula “x” na iteração “n” são copiados como reagentes para a célula “x+1” para serem calculados na iteração “n+1” – justamente o movimento descrito pelas flechas na Figura 19, no caso das flechas que cruzam os limites da célula “x”. Isto significa que a cada iteração há uma “fotografia” do forno com um equilíbrio representando um estado transiente. Para a primeira célula, os reagentes da região “Condensado” são copiados das matérias primas “PAE”, “coque” e “escorificante” a cada iteração. Já para a última célula, o reagente da região “Gás” é copiado da matéria prima “ar”, mas a região “Óxido Waelz” não tem reagente a ser copiado.

Como critério para finalização das iterações, assume-se uma variação de massa (entre as duas últimas iterações) menor do que um valor estabelecido pelo

usuário – usualmente, este valor é igual a 1E-2 kg – ou seja, quando a variação for menor do que esse valor, se assume que o equilíbrio obtido representa o estado estacionário. Como produtos do forno, tem-se a escória Waelz, produto da região “Condensado” na última célula, e os gases e o óxido Waelz, produtos das regiões “Gás” e “Óxido Waelz”, respectivamente, na primeira célula. Portanto, a variação de massa é calculada para esses produtos apenas.

Os materiais de entrada “PAE”, “Coque”, “Cal/Sílica” e “Ar” entram no modelo através do componente *TPbInputStream*. Esse é semelhante ao *TPbStream*, porém, não precisa de uma operação unitária de origem, precisa apenas ter uma quantidade e temperatura definida antes dos cálculos e ainda precisa que sua composição seja definida a partir de um arquivo externo do tipo “*.ssd”. Esse arquivo externo é gerado através da ferramenta DFEditor, que acompanha o SimuSage. O DFEditor permite que os dados termodinâmicos do FactSage sejam importados e também que as matérias primas tenham a sua composição química pré-definida. Ainda assim, rotinas foram geradas neste modelo para permitir que essas composições químicas sejam ajustadas em tempo de execução pelo usuário. A Figura 20 mostra a janela de edição da composição química para as matérias primas.



Figura 20 – Janela de edição das matérias primas no modelo.

3.3 SIMULAÇÕES

Esta seção tem a finalidade de relatar os parâmetros e variáveis utilizados nas simulações que serviram para a geração dos resultados. Inicialmente, são apresentadas as composições das matérias primas, que permaneceram constantes para todos as simulações. Em seguida, a metodologia empregada na calibração dos coeficientes de reação e de perda é esclarecida. Enfim, os coeficientes aplicados para o caso aferido, assim como a variação da proporção da matéria prima e as temperaturas para o cálculo isotérmico são relatados.

3.3.1 Composições utilizadas para as matérias primas

As simulações são realizadas com base nos dados de uma planta industrial que opera no modo ácido. No entanto, não foi possível aplicar diretamente os valores reportados pela referência, sendo necessários alguns ajustes para adequar a realidade do modelo à da planta.

A Tabela 13 apresenta os valores informados por Beyzavi e Mattich (2000) para a planta TSU de Taiwan e também os valores considerados para as simulações no modo ácido.

A diferença entre os valores percentuais para o PAE da planta e das simulações se dá principalmente porque o somatório dos percentuais da planta não atinge os 100%, mas também por causa dos constituintes não considerados pelo modelo (Tabela 13). Assim, a alternativa foi considerar os valores em massa dos constituintes da planta e refazer a porcentagem daqueles que podem ser simulados. Nesses cálculos, o oxigênio total representa a soma do oxigênio em SiO_2 , CaO , MgO , informados, mais ZnFe_2O_4 , considerando que todo o zinco e ferro estão contidos na franklinita. A fase do zinco e do ferro não foi informada, mas é muito provável que seja a franklinita, devido à grande estabilidade desse espinélio (OUSTADAKIS et al., 2010). No final das contas, a massa total de PAE é diferente da massa da planta, mas a massa de cada constituinte considerado é igual ao que se obtém da referência (salvo variações de arredondamentos).

Tabela 13 – Composições no modo ácido.

TSU, Taiwan – Modo Ácido		Simulações – Modo Ácido	
<u>PAE</u>	<u>% massa</u>	<u>PAE</u>	<u>% massa</u>
Zn	18,2	C	2,54
Pb	2,5	Ca	6,05
Fe	30,5	Fe	36,88
SiO ₂	4,6	Mg	1,45
CaO	7	Mn	0
MgO	2	O ₂	28,46
Cd	0,035	Si	2,60
Al ₂ O ₃	1	Zn	22,01
C _{tot}	2,1	<u>Sílica</u>	<u>% massa</u>
S _{tot}	0,45	SiO ₂	100,00
Cl	4,5	<u>Coque</u>	<u>% massa</u>
F	0,3	C	100,00
Na	1,5	<u>Ar</u>	<u>% massa</u>
K	1,05	O ₂	23,90
Massa de PAE	6.900,00 kg/h	N ₂	76,71
Massa de Sílica	1.400,00 kg/h	Massa de PAE	5.724,28 kg
Massa de Coque	2.500,00 kg/h	Massa de Sílica	953,65 kg
Volume de Ar	19.000,00 Nm ³ /h	Massa de Coque	2.500,00 kg
Basicidade	0,38	Volume de Ar	19.000,00 Nm ³
Temperatura dos sólidos	25°C	Basicidade	0,38
Temperatura do ar	600°C	Temperatura dos sólidos	25°C
-	-	Temperatura do ar	600°C

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

Como Beyzavi e Mattich (2000) não informam a composição da sílica e do coque utilizados, considera-se que ambos têm 100% de pureza em SiO₂ e carbono, respectivamente. Então, houve outra correção apenas para a massa total de sílica

utilizada, com o intuito de manter a basicidade do sistema igual à da planta, 0,38, o que levou em conta a composição e massa do PAE.

Nos itens 3.1.1 e 3.1.2, foi comentada a utilização de uma composição para gerar o mapeamento de fases e os diagramas de equilíbrio, respectivamente. A composição utilizada foi exatamente a mesma ajustada para as simulações, de acordo com a Tabela 13, e considerou a soma de: PAE, sílica e coque.

3.3.2 Aferição dos coeficientes de reação e de perda

Nesta etapa, considerou-se o modo de operação ácido, aplicando as matérias primas ajustadas baseadas em Beyzavi e Mattich (2000), conforme item 3.3.1. O modo de cálculo adotado é o adiabático, portanto, não é necessário estipular temperaturas para as células.

Como o ajuste manual de valores permite que qualquer valor seja considerado para os coeficientes do modelo, o método de aferição é simples, através de tentativa e erro, sempre buscando obter os mesmos resultados relatados pelas referências em termos de perfil de temperatura e recuperação de zinco, inicialmente. Assim, diversos casos foram simulados até que se obteve o maior grau de satisfação para a aferição dos dois tipos de coeficientes, de reação e de perda.

A Figura 21 expõe a sequência de ajustes manuais realizados para que a aferição fosse obtida. O ajuste começou pelo caso A1, onde os valores dos coeficientes se basearam em modelos anteriores, $\phi_{CO}=1$, $\phi_G=0,2$, $\phi_C=1$, $\theta_C=0$, $\theta_W=0$, (REIS; HECK, 2015). Então, os valores dos coeficientes de reação (ϕ_{CO} , ϕ_G e ϕ_C) foram mantidos constantes para todas as células, gerando os casos A2 a A6. Em seguida, os ajustes dos mesmos coeficientes passaram a variar em função de cada célula, o que aumentou a precisão para os casos B1 a B5. Por último, os coeficientes de perda, θ_C e θ_W , foram também considerados, gerando os casos C1 a C5.

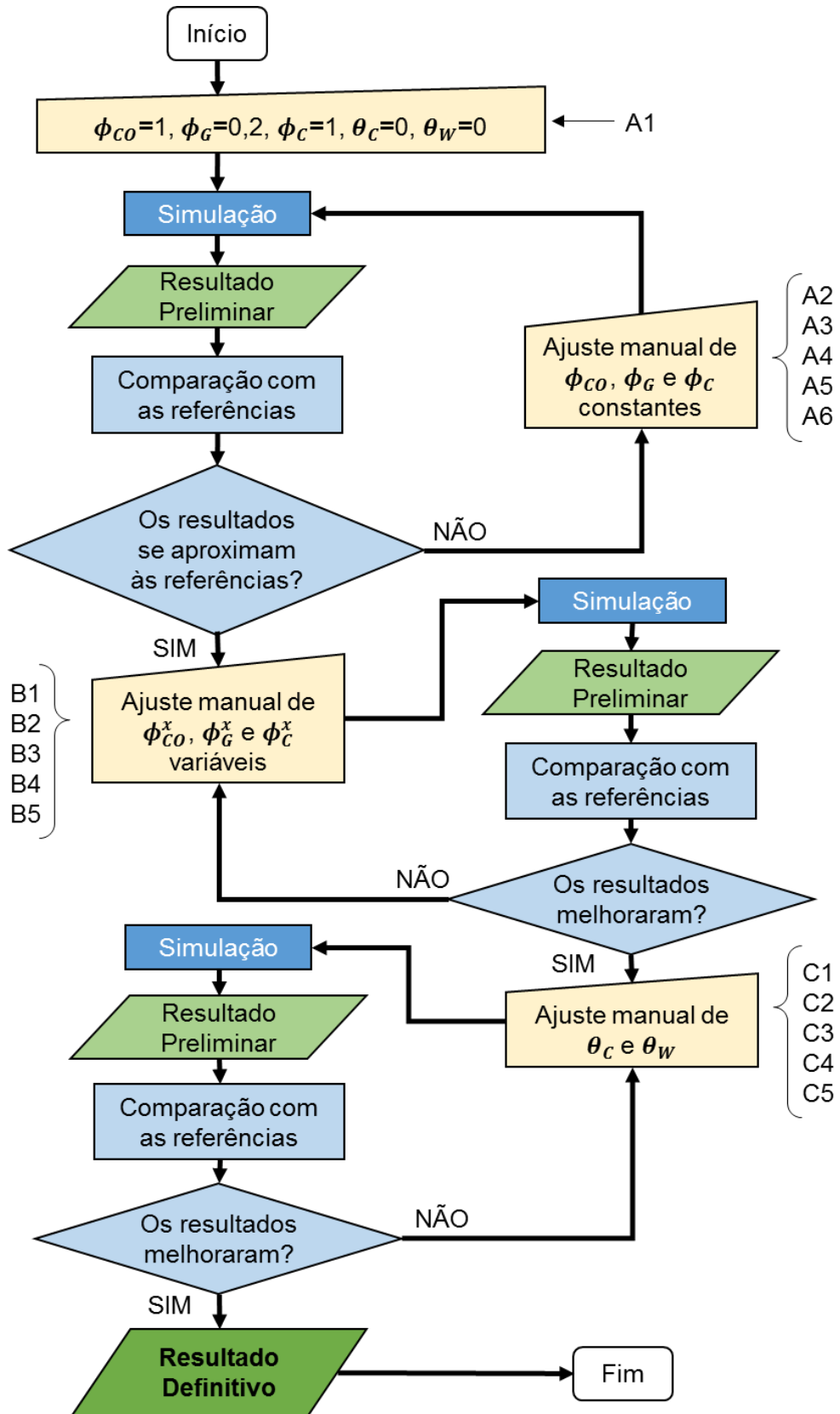


Figura 21 – Fluxograma da aferição dos coeficientes de reação e de perda.

3.3.3 Simulação e avaliação do caso aferido – Resultado Definitivo

Após a aferição dos coeficientes de reação e de perda, os valores mais adequados para a simulação foram aqueles do caso C5, relacionados na Tabela 14. Esses valores foram aplicados, então, para a avaliação do modelo em maiores detalhes, onde se verificou inclusive o perfil de composição do forno para as fases condensadas, gasosa e do óxido Waelz.

Tabela 14 – Parâmetros utilizados para o caso aferido (C5).

x	1	2	3	4	5
ϕ_{CO}^x	0	0,09	0,09	0,08	0,07
ϕ_G^x	0	0,065	0,17	0,13	0,13
ϕ_C^x	0	0,35	0,7	1	1
θ_W	0	0	0	0	0
θ_C	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015

3.3.4 Influência da proporção da matéria prima

Testes foram realizados para verificar a sensibilidade do modelo com relação à composição da carga. A Tabela 15 apresenta os casos simulados para este fim. Todos os testes utilizaram os parâmetros aferidos pelo caso C5, mantendo constante a quantidade de PAE e a massa total admitida.

Tabela 15 – Proporção da carga utilizada nos casos D1 a D14.

Caso	PAE (%)	Coque (%)	Sílica (%)
D1	62,4	32	5,6
D2	62,4	31	6,6
D3	62,4	30	7,6
D4	62,4	29	8,6
D5	62,4	28	9,6
D6	62,4	26	11,6
D7	62,4	25	12,6
D8	62,4	24,5	13,1
D9	62,4	24	13,6
D10	62,4	23,5	14,1
D11	62,4	23	14,6
D12	62,4	22	15,6
D13	62,4	21	16,6
D14	62,4	20	17,6

3.3.5 Cálculo isotérmico

O cálculo isotérmico foi realizado em apenas um caso, E1, e com a mesma composição e os mesmos coeficientes utilizados para o caso C5, porém com as temperaturas fixas de acordo com a Tabela 16. As temperaturas foram adaptadas a partir do gráfico de temperaturas de Tan e Vix (2005), Figura 22, sendo que as regiões “Gás” e “Óxido Waelz” tiveram as temperaturas da curva “gás” e, as regiões “Interface” e “Condensado”, as temperaturas da curva “leito”.

Tabela 16 – Temperaturas fixas para o caso E1.

Célula	Gás (°C)	Óxido Waelz (°C)	Interface (°C)	Condensado (°C)
1	831,02	831,02	144,01	144,01
2	1.107,49	1.107,49	643,46	643,46
3	1.185,73	1.185,73	827,36	827,36
4	1.097,76	1.097,76	891,06	891,06
5	1.024,07	1.024,07	893,51	893,51

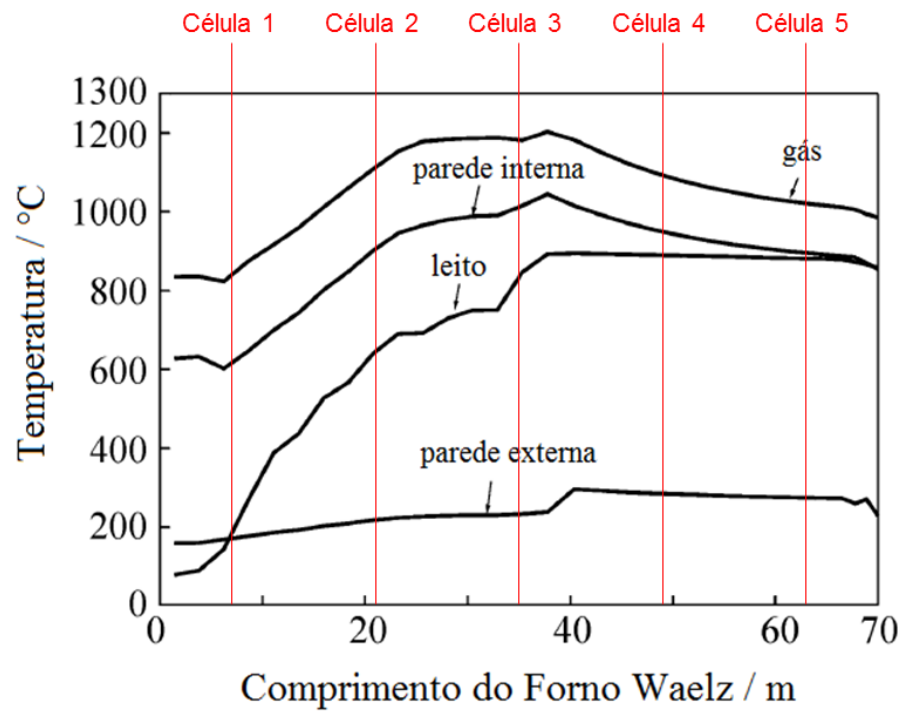


Figura 22 – Temperaturas relatadas por Tan e Vix (2005) e utilizadas para o caso E1. Fonte: Tan e Vix (2005), adaptado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos de acordo com os critérios da seção 3.3. Assim, inicialmente os resultados preliminares são apresentados, a fim de enriquecer o trabalho, mostrando a elaboração do conhecimento que ocorreu na etapa de ajuste dos coeficientes de reação e de perda. Após, se passa, então, a avaliar o resultado definitivo do modelo, procurando expor as suas coerências e incoerências. Em seguida, testes destinados a avaliar a influência da matéria prima no modelo forno Waelz são apresentados e comentados, ainda para o modo de cálculo adiabático. Para finalizar, a avaliação é voltada ao cálculo isotérmico, onde os resultados são também apontados e comparados aos casos adiabáticos.

4.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Os casos A1 a A6, B1 a B5 e C1 a C5 foram realizados a fim de aferir os coeficientes de reação e perda. A lógica para a aferição contou com o ajuste dos coeficientes de cada caso baseando-se no resultado dos casos anteriores, como pode-se verificar no fluxograma da Figura 21. Como a fonte utilizada para os dados do forno Waelz não apresenta perfil de temperatura para o gás ou para o condensado (BEYZAVI; MATTICH, 2000), os valores atribuídos aos coeficientes foram variados buscando aproximar as temperaturas relatadas por Tan e Vix (2005) e Clay e Schoonraad (1976). O primeiro, trata-se de um artigo relatando resultados de um modelo para o forno Waelz e, o segundo, um artigo que descreve as boas práticas de operação do forno Waelz.

4.1.1 Ajuste manual de ϕ_{CO} , ϕ_G e ϕ_C constantes – casos A1 a A6

A Figura 23 apresenta os perfis de temperatura (T_G e T_C) obtidos para os casos A1 a A3 e a Tabela 17 mostra os valores aplicados para os casos A1 a A6. A proporção de 20% de gás reagindo com 100% da fase condensada na interface para o caso A1 (Tabela 17) foi escolhida com base em constatações de modelos anteriores (REIS; HECK, 2015). Além disso, foi permitido que 100% do monóxido de carbono reagisse na fase gasosa atingindo o equilíbrio para verificar a premissa termodinâmica de

exotermia na oxidação dessa espécie. De fato, a Figura 23 (a) mostra altas temperaturas para a fase gasosa no caso A1, chegando até cerca de 2200°C na segunda célula, o que está muito acima do previsto pelas referências (no máximo cerca de 1200°C).

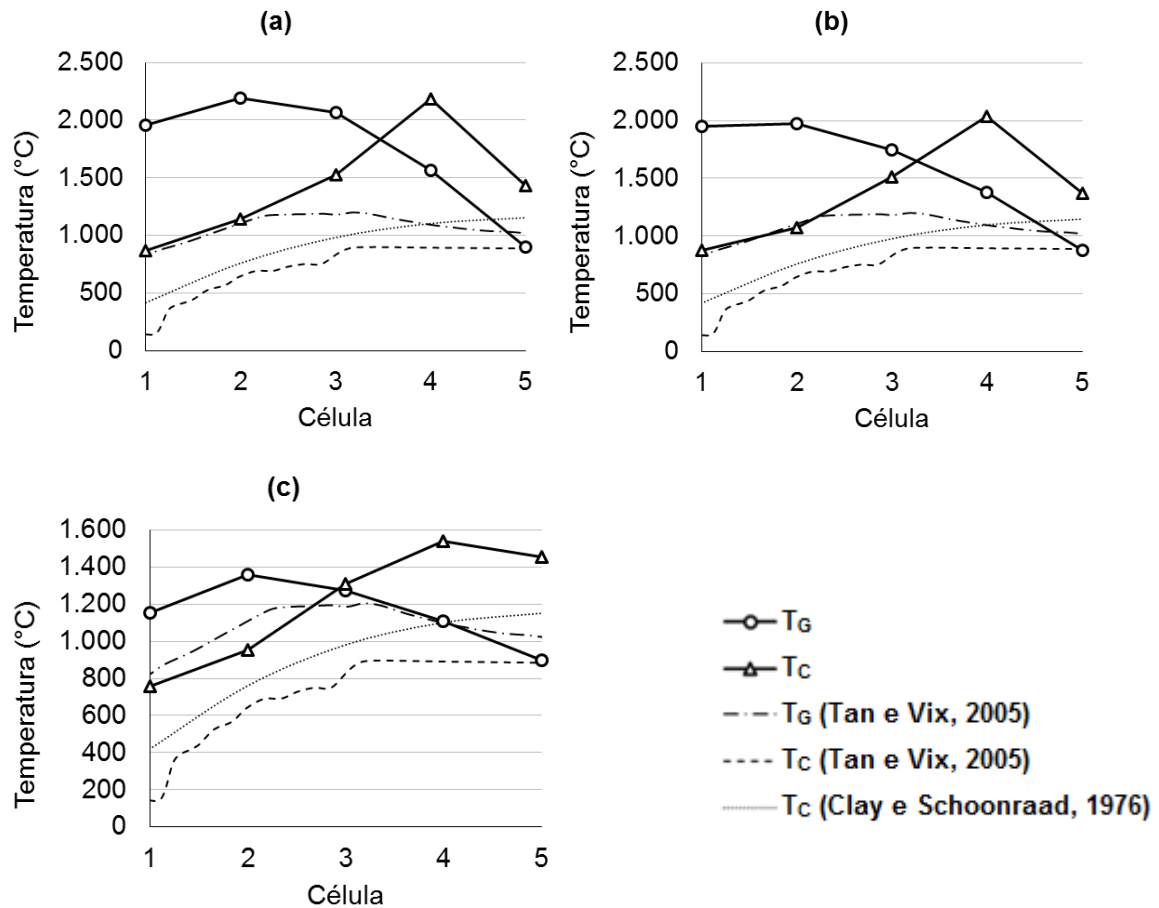


Figura 23 – Perfil das temperaturas para os casos: A1 (a), A2 (b) e A3 (c).

Tabela 17 – Coeficientes de reação utilizados para os casos A1 a A6.

Caso	ϕ_{CO}	ϕ_G	ϕ_C
A1	1	0,2	1
A2	0,5	0,2	1
A3	0	0,2	1
A4	0	0,2	0,4
A5	0	0,1	0,4
A6	0,2	0,1	0,4

Observando a Tabela 18, é possível verificar a variação da composição do gás antes e depois de atingir o equilíbrio para a célula 2 do caso A1. Fica notável, portanto, o consumo de CO e O₂ (aprox. -6% e -4%, respectivamente), representados por *gas_ideal/CO* e *gas_ideal/O₂*, após o equilíbrio com consequente produção de CO₂ (aprox. +11%), *gas_ideal/CO*, e liberação de calor (-3.450.057 kJ). Assim, comprova-se que a combustão do monóxido de carbono fornece energia para o sistema elevando a temperatura. Neste caso, a temperatura foi elevada demasiadamente.

Tabela 18 – Fase gasosa na célula 2 do caso A1 antes e após o equilíbrio (EQ).
Valores para percentual em massa.

Fases/Constituintes	Antes EQ (%)	Após EQ (%)	ΔH (kJ)
gas_ideal/Total	100	100	- 3.450.057
gas_ideal/N ₂	67,22	67,22	n.d.
gas_ideal/O	0,06	0,08	n.d.
gas_ideal/O ₂	5,61	1,87	n.d.
gas_ideal/CO	9,59	3,09	n.d.
gas_ideal/CO ₂	11,88	22,11	n.d.
gas_ideal/Zn	5,63	5,63	n.d.

O casos A2 e A3 simulam uma menor interação do CO para tentar reduzir as temperaturas. O resultado esperado é verificado, mas de forma mais pronunciada para o caso A3, que zera a interação do CO ($\phi_{CO} = 0$), atingindo a temperatura máxima próxima a 1400°C, Figura 23 (c). O caso A2, apesar de reduzir a 50% o CO reativo, teve apenas uma pequena redução da temperatura máxima, para pouco menos de 2000°C, Figura 23 (b). Isso indica que 50% ainda é um valor alto para o coeficiente de reação do CO.

Em outra análise, para todos os casos de A1 a A3, as temperaturas da fase condensada estão muito acima daquelas das referências (TAN; VIX, 2005; CLAY; SCHOONRAAD, 1976). A1 e A2 atingem mais de 2000°C na quarta célula, enquanto A3, ainda que menor, fica a mais de 400°C acima das referências. Portanto, avalia-se que assim como a combustão do CO na fase gasosa tem forte influência na temperatura, as reações de oxidação das outras fases que interagem na interface possam aumentar a temperatura do condensado. Como exemplo, se analisa a célula 4 do caso A2 na Tabela 19.

A Tabela 19 evidencia a oxidação das fases: carbono ($C_{graphite}(s)$), ferro sólido ($Fe_{bbc}(s)$) e liga ferro-silício ($FeSi(s)$). Todas essas foram consumidas plenamente após o equilíbrio com consequente produção de: monóxido de carbono (gas_{ideal}/CO), dióxido de carbono (gas_{ideal}/CO_2) e escória líquida através dos constituintes SiO_2 , FeO e Fe_2O_3 ($ASlag-liq/SiO_2$, $ASlag-liq/FeO$ e $ASlag-liq/Fe_2O_3$). A proporção oxigênio/condensado antes do equilíbrio possibilitou essas oxidações, que liberaram calor para as fases condensadas ($\Delta H = - 5.616.941$ kJ), contribuindo para aumentar as temperaturas de equilíbrio do condensado. Isso foi o que aconteceu também nas outras células do caso A2 e para os casos A1 e A3, em maior ou menor intensidade. Portanto, para reduzir a temperatura do condensado, a proporção condensado/gás na interface, inicialmente mantida a 1:0,2, deve ser reduzida. A redução foi feita para os casos A4 a A6.

Tabela 19 – Fases presentes na interface para a célula 4 do caso A2 antes e após o equilíbrio (EQ). Valores para percentual em massa.

Fases/Constituintes	Antes EQ (%)	Após EQ (%)	ΔH (kJ)
ASlag-liq/Total	17,96	44,35	- 3.723.928
ASlag-liq/SiO ₂	11,07	14,04	n.d.
ASlag-liq/CaO	5,35	5,35	n.d.
ASlag-liq/FeO	0,02	23,1	n.d.
ASlag-liq/Fe ₂ O ₃	0	0,34	n.d.
ASlag-liq/MgO	1,52	1,52	n.d.
C_graphite(s)/C_graphite(s)	3,63	0	- 823.681
Fe_bbc(s)/Fe_bbc(s)	20,53	0	- 1.914.661
Fe_liquid(liq)/Fe_liquid(liq)	0	5,11	+ 952.125
FeSi(s)/FeSi(s)	4,14	0	- 106.796
Total fases condensadas	46,26	49,46	- 5.616.941
gas_ideal/Total	53,74	50,54	+ 5.616.949
gas_ideal/N ₂	41,43	41,43	n.d.
gas_ideal/O	0	0,01	n.d.
gas_ideal/O ₂	11,91	0	n.d.
gas_ideal/CO	0,4	8,4	n.d.
gas_ideal/CO ₂	0	0,7	n.d.
gas_ideal/Zn	0	0	n.d.
Total fase gasosa	53,74	50,54	+ 5.616.949
Total geral	100	100	8

A Figura 24 apresenta os perfis de temperatura (T_G e T_C) obtidos para os casos A4 a A6.

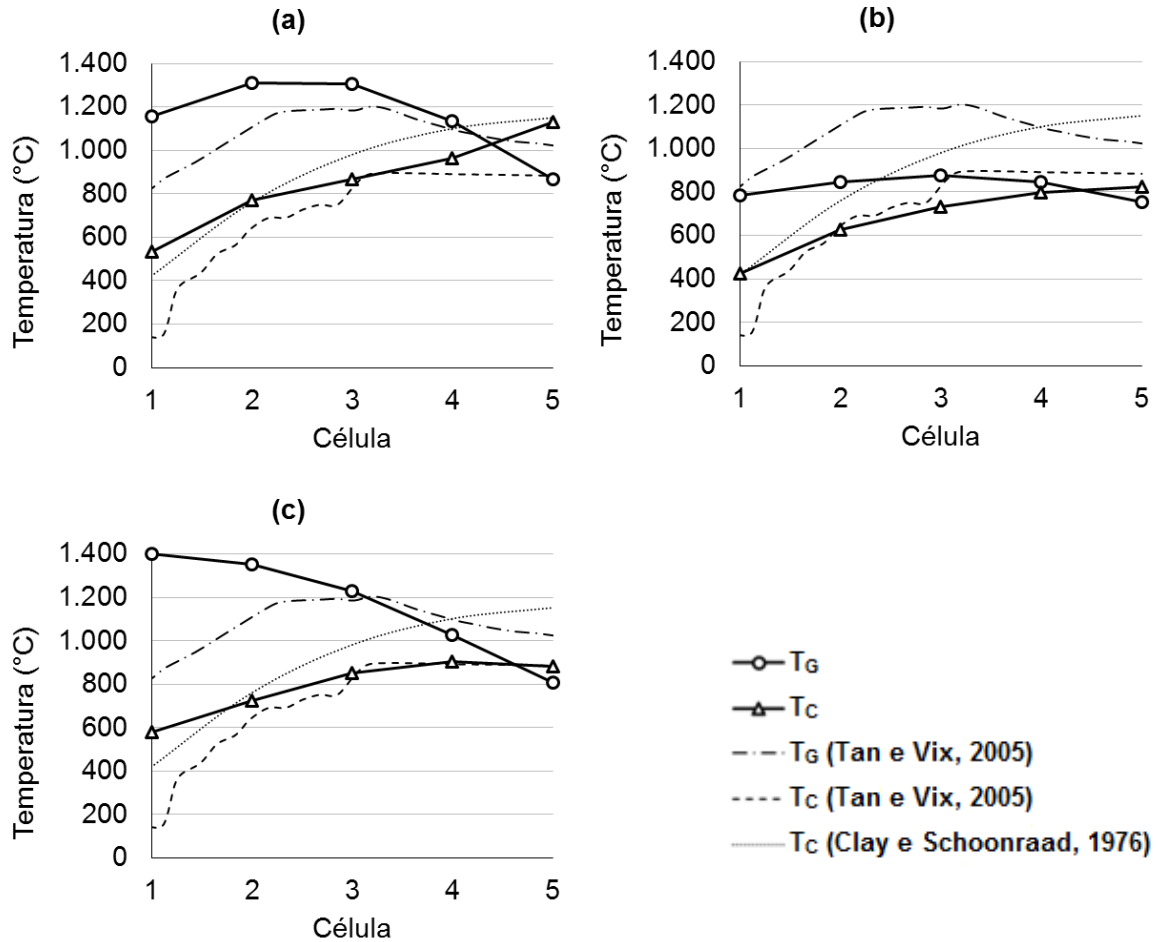


Figura 24 – Perfil das temperaturas para os casos: A4 (a), A5 (b) e A6 (c).

Analisando a Figura 24, verifica-se que os casos A4 a A6 passaram a atingir temperaturas mais próximas às relatadas pelas referências para o condensado, conforme o esperado. Quando a proporção condensado/gás foi de 0,4:0,1, caso A4, as temperaturas do condensado nas células 2, 3 e 4 ficaram a menos de 100°C de diferença das referências. Mas nas extremidades, células 1 e 5, as temperaturas ficaram mais próximas às relatadas por Clay e Schoonraad (1976) do que por Tan e Vix (2005). Para o caso A5, a proporção é menor do que para os casos A1 a A3, no entanto, é maior do que o caso A4. Mas tem uma redução na quantidade de gás relativo (ϕ_G igual a 0,1) e, por essa razão, além de ter temperaturas menores de condensado, também apresenta menores temperaturas para o gás. Isso ocorre porque quanto menor for a parcela reativa de gás, maior será a inércia térmica da

parcela inativa. Assim, a temperatura atingida na interface para a fase gasosa não será suficiente para aquecer toda a massa de ar em temperatura menor e em fluxo contrário. O resultado são temperaturas pouco acima da temperatura de 600°C com a qual o ar é alimentado na célula 5. Para contornar essa situação, é possível utilizar os efeitos combinados da oxidação das fases condensadas com a combustão do monóxido de carbono, – o primeiro efeito é obtido com o ajuste da proporção condensado/gás na interface; o segundo, com o ajuste da parcela de CO reativo – a fim de conseguir temperaturas mais próximas às referências.

O caso A6, da Figura 24 (c), é um exemplo de uma tentativa de ajustar a baixa temperatura do gás, por conta de apenas 10% de gás reativo na interface, com a combustão parcial do monóxido de carbono na fase gasosa, fazendo ϕ_{CO} igual a 0,2 e mantendo ϕ_C igual a 0,4. A temperatura do gás aumentou, mas de uma maneira cumulativa da célula 5 à célula 1, chegando até os 1400°C. Dessa forma, há um indicativo de que a perda de energia da fase gasosa para o condensado, modelada considerando transferência de calor por convecção e por radiação, pode não ser suficiente para que o gás seja resfriado até a temperatura reportada por Tan e Vix (2005) de 800°C. Mas isso ainda não é conclusivo e será analisado em mais detalhes adiante.

A Tabela 20 mostra o percentual de zinco recuperado no óxido Waelz e o carbono remanescente na escória para os casos A1 a A6, em comparação com os resultados da planta de Taiwan (BEYZAVI; MATTICH, 2000).

Tabela 20 – Recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de A1 a A6. Valores para percentual em massa.

Caso	Zn_{óxido Waelz} / Zn_{PAE} (%)	C_{escória} (%)
A1	0,0	0,0
A2	0,0	0,0
A3	100,0	0,0
A4	78,9	0,0
A5	65,2	7,7
A6	74,3	5,4
Planta TSU, Taiwan	96,6	11,0

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

A Tabela 20 permite verificar que apenas o caso A3 se aproximou ao percentual de zinco recuperado pela referência, chegando aos 100%. No entanto, não obteve carbono restante na escória ao final da simulação. Isso, aliado a temperaturas incoerentes tanto para o gás quanto para a carga (Figura 24 (c)), mostra que os seus coeficientes de reação não estão aferidos. O restante dos casos não foi capaz de chegar aos 96,6% de zinco relatados por Beyzavi e Mattich (2000) e nem aos 11% de carbono na escória. Ainda assim, o caso A6 apresenta o comportamento mais coerente quando contabilizados os perfis de temperatura juntamente com os 74,3% de zinco no óxido Waelz e 5,4% de carbono na escória. Por essa razão, o caso A6 pode ser considerado como a melhor aferição dentre os casos A1 a A6.

4.1.2 Ajuste manual de ϕ_{CO} , ϕ_G e ϕ_C variáveis – casos B1 a B5

Os casos A1 a A6 consideraram valores constantes para os coeficientes de reação ao longo do forno, porém, isto pode não representar a realidade corretamente. Um dos maiores indicadores de que isso não acontece na prática é o fato de que as reações limitadas pela cinética são fortemente dependentes da temperatura. Clay e Schoonraad (1976), que fornecem a temperatura de carga do forno, também relatam a dependência da taxa de reação com a temperatura para algumas reações estequiométricas, de acordo com a Figura 25.

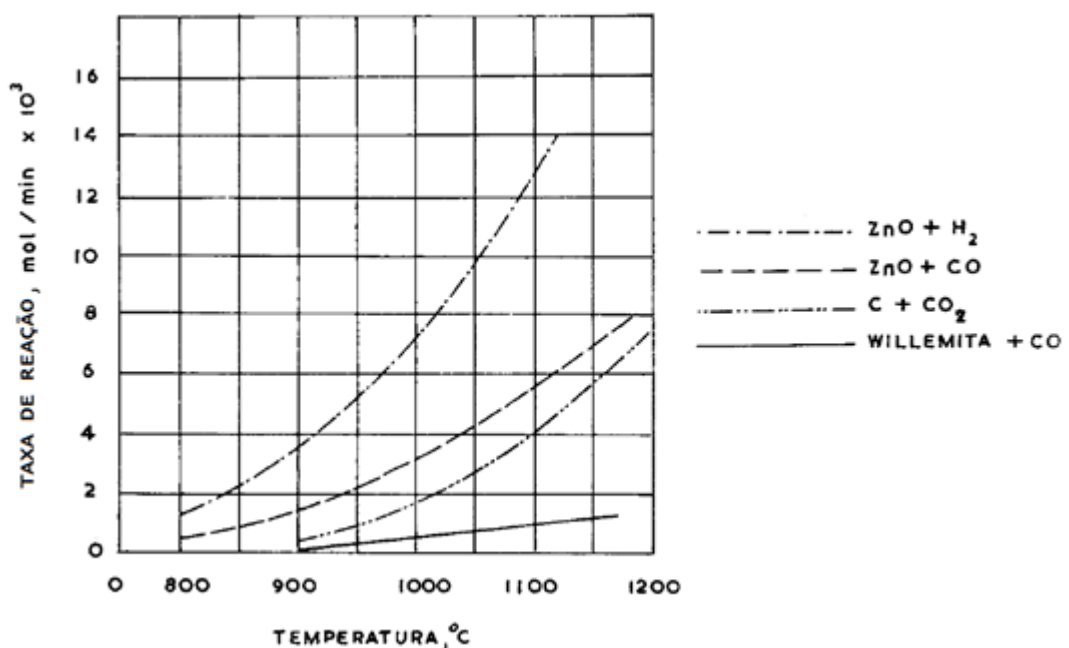


Figura 25 – Curvas mostrando a taxa de reação. Fonte: Clay e Schoonraad (1976) adaptado.

A Figura 25 serve para mostrar que algumas reações importantes para o forno Waelz, como a reação de Boudouard e a redução do ZnO e da willemita ($ZnO \cdot SiO_2$), têm maior reatividade à medida que a temperatura aumenta. É importante, portanto, contabilizar essa dependência da taxa de reação com a temperatura. No modelo, a maneira possível de se fazer isso é através da variação dos coeficientes de reação ao longo do forno em função da temperatura esperada em cada célula. Os casos B1 a B5 tentaram reproduzir essa correlação de acordo com os coeficientes de reação da Tabela 21.

Tabela 21 – Coeficientes de reação utilizados para os casos de B1 a B5.

Caso	$\phi_{CO}^1 \phi_{CO}^2 \phi_{CO}^3 \phi_{CO}^4 \phi_{CO}^5$	$\phi_G^1 \phi_G^2 \phi_G^3 \phi_G^4 \phi_G^5$	$\phi_C^1 \phi_C^2 \phi_C^3 \phi_C^4 \phi_C^5$
B1	0 0,09 0,09 0,08 0,07	0 0,065 0,17 0,13 0,13	0 0,35 0,7 1 1
B2	0 0,1 0,1 0,09 0,08	0 0,065 0,17 0,13 0,13	0 0,35 0,7 1 1
B3	0 0,1 0,1 0,09 0,08	0 0,065 0,17 0,15 0,15	0 0,35 0,7 1 1
B4	0 0,1 0,1 0,09 0,08	0 0,055 0,15 0,11 0,11	0 0,35 0,7 1 1
B5	0 0,09 0,09 0,08 0,07	0 0,065 0,17 0,13 0,13	0 0,25 0,5 0,8 0,8

Mais uma vez, considerando que a fonte utilizada para os dados do forno Waelz (BEYZAVI; MATTICH, 2000) não apresenta perfil de temperatura para o gás ou o condensado, os coeficientes de reação dos testes B1 a B5 foram atribuídos a fim de reproduzir os perfis de temperatura relatados por Tan e Vix (2005) para o gás e para o condensado. O resultado pode ser visto na Figura 26.

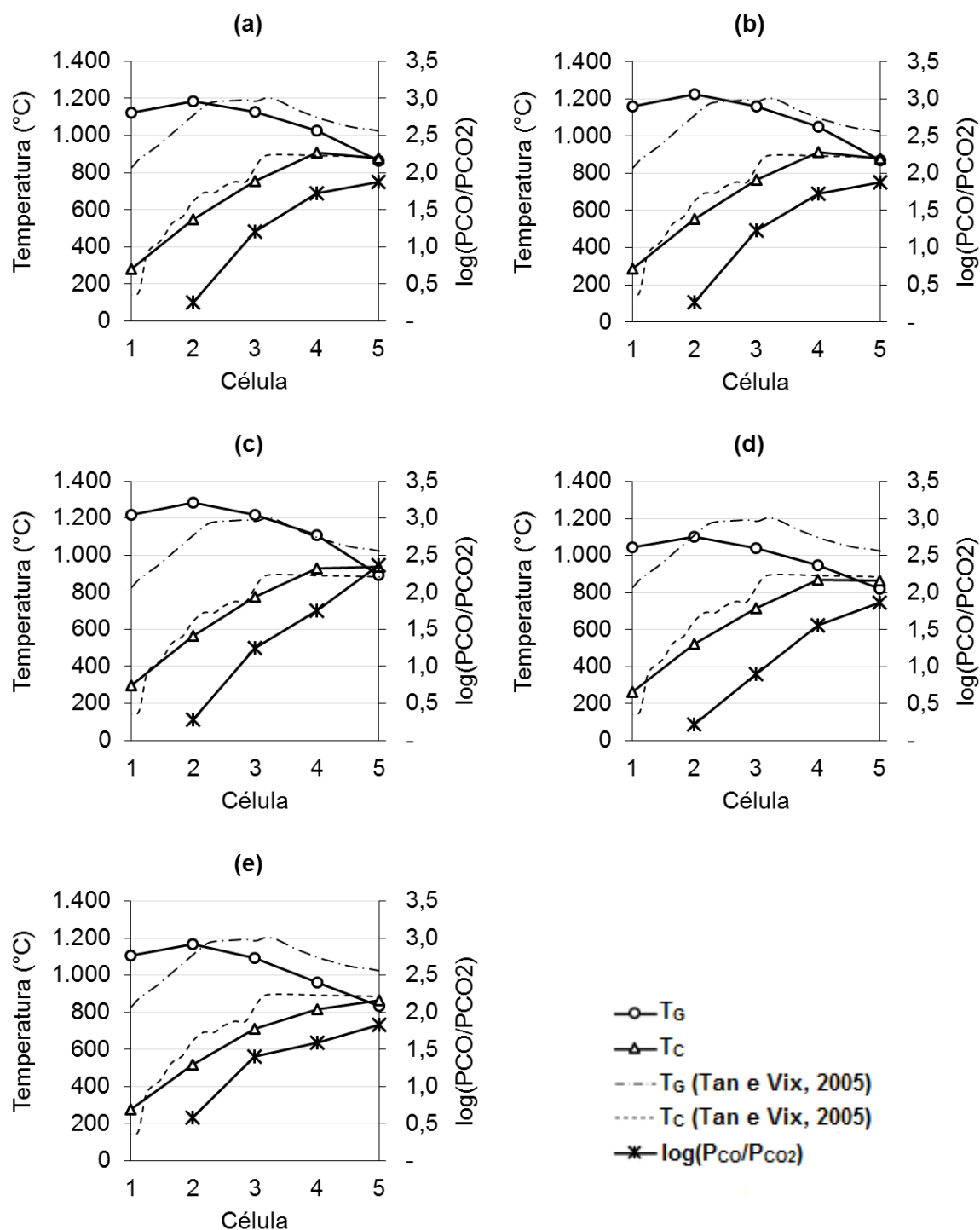


Figura 26 – Perfil das temperaturas e proporção PCO/PCO2 para os casos: B1 (a), B2 (b), B3 (c), B4 (d) e B5 (e).

É possível notar concordância das curvas de temperatura obtidas pelo modelo com aquelas relatadas por Tan e Vix (2005) na Figura 26, principalmente para a matéria condensada. Isso indica boa previsibilidade quando se determina os coeficientes de reação para o condensado. Para se obter esse comportamento, os coeficientes ϕ_C tiveram valores crescentes até a quarta célula e, depois, constante até

a quinta, de maneira a reproduzir o comportamento da temperatura relatada para o condensado por Tan e Vix (2005). No entanto, a temperatura para o gás teve menor concordância, especialmente nas extremidades. Aparentemente, o aumento de temperatura cumulativo da célula 5 à 1, comentado para o caso A6, se repetiu para os casos B1 a B5. Apesar de haver pequena queda na temperatura do gás para a célula 1, como não houve reação na interface e nem queima de monóxido de carbono ($\phi_{CO}^1 = \phi_G^1 = \phi_C^1 = 0$), a queda de temperatura esperada deveria ser de 100 a 300°C maior. Portanto, confirma-se a hipótese de que a perda de energia da fase gasosa para o condensado por convecção e radiação é insuficiente para reproduzir a queda de temperatura esperada. Nesse ponto, sugere-se que modelos futuros considerem também a perda de calor do gás e do condensado para as paredes do forno e para a vizinhança externa, através de convecção, condução e radiação (KOUKKARI, 2009; TAN; VIX, 2005). A outra extremidade, célula 5, apresentou temperatura de gás bastante estável para todos os casos, embora também em desacordo com a referência, em torno dos 850°C. Julga-se que o efeito da inércia térmica, comentada para o caso A5, ocorra nesses casos para a célula 5 e que uma maior discretização (maior número de células) poderia aproximar mais o resultado à referência. Como o gás é alimentado a 600°C e somente 11% a 15% (Tabela 21) dele reage nos casos B1 a B5 nessa célula, há pouca energia sendo gerada para aquecer os 85% a 89% de ar em temperatura menor.

A Tabela 22 apresenta o rendimento da recuperação de zinco e o carbono residual na escória para os casos B1 a B5, em comparação com os resultados da planta TSU de Taiwan (BEYZAVI E MATTICH; 2000).

Tabela 22 – Recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de B1 a B5. Valores para percentual em massa.

Caso	Zn_{óxido Waelz} / Zn_{PAE} (%)	C_{escória} (%)
B1	88,8	5,1
B2	91,1	5,0
B3	100,0	1,9
B4	60,7	9,9
B5	70,8	4,3
Planta TSU, Taiwan	96,6	11,0

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

Analisando a Tabela 22, nota-se que os casos B1, B2 e B3 tiveram os maiores rendimentos de zinco, chegando próximos ao resultado da planta TSU. As curvas de temperatura para esses casos tiveram comportamento semelhante para o condensado, com o caso B3 atingindo um patamar levemente mais alto nas células 4 e 5, cerca de 30°C acima dos outros (Figura 26 (c)). Diferença maior aconteceu para os perfis de temperatura do gás, podendo-se notar o aumento de temperatura na célula 2, do caso B1 para o caso B2, em decorrência do aumento em 0,01 para o coeficiente de reação do monóxido de carbono. Mantendo os mesmos ϕ_{CO}^x que o caso B2, porém, e aumentando o ϕ_G^4 e o ϕ_G^5 em 0,02, o caso B3 apresenta praticamente a mesma temperatura de gás que Tan e Vix (2005) para as células 3 e 4, com temperatura maior que os casos B1 e B2 para a célula 2. Como os valores de ϕ_{CO}^3 e ϕ_{CO}^4 são também iguais ao caso B2, julga-se que o aumento de temperatura de B2 para B3 ocorreu devido à combustão de maior quantidade de CO, resultante da maior proporção P_{CO}/P_{CO_2} no sistema. Dessa maneira, conclui-se que os maiores coeficientes de reação do gás (ϕ_G^4 e ϕ_G^5) utilizados para o caso B3 tenham aumentado a oferta de CO na atmosfera, consumindo mais carbono que os casos B1 e B2 para isso, conforme o menor carbono remanescente na escória (Tabela 22), o que está de acordo com a reação de Boudouard (Equação 39). Por essa mesma razão houve também aumento na redução do óxido de zinco do PAE, uma vez que a atmosfera se torna mais redutora, justificando o maior rendimento de zinco para B3, aprox. 10% acima de B1 e B2.



Sob a perspectiva da proporção P_{CO}/P_{CO_2} na Figura 26, representada pela função $\log(P_{CO}/P_{CO_2})$, é possível verificar que o caso B4, Figura 26 (d), atingiu os menores valores, especialmente até a célula 4. Isso está de acordo com o comportamento esperado, já que o caso B4 se trata de uma repetição do caso B3, porém com menores valores para os coeficientes de reação do gás, o que aumenta a proporção condensado/gás na interface e mantém mais carbono sem reagir na escória, como se verifica na Tabela 22, deslocando o equilíbrio da reação de Boudouard (Equação 39) para a esquerda e produzindo menos CO. Isso também desfavorece a redução do óxido de zinco do PAE, já que a atmosfera fica menos

reduzida, o que justifica o menor rendimento de zinco em relação ao caso B3. O caso B5 se trata de uma repetição do caso B1, porém com menores coeficientes de reação do condensado. Assim, apesar de haver menor proporção condensado/gás reagindo na interface, que pode aumentar a proporção CO/CO₂, há também menor quantidade de carbono total disponível para reagir, o que diminui a produção total de CO. Uma vez que menos CO é produzido, menor é a temperatura obtida devido a sua combustão e, como a reação de Boudouard é endotérmica, o equilíbrio desfavorece a produção de CO, reduzindo a proporção CO/CO₂, como se vê para as células 4 e 5 em relação ao caso B1. O resultado final da Tabela 22 comprova esse efeito sinérgico, uma vez que o caso B5 apresenta quase a mesma quantidade que o caso B1 para o carbono remanescente na escória (-0,8%), porém com rendimento de zinco muito inferior (-18%).

Para todos os casos simulados até o momento, a única espécie compoendo o óxido Waelz foi a zincita (ZnO) e a razão para isso é bem clara. Termodinamicamente, dentre os elementos que compõem a carga admitida, o zinco é o único capaz de atingir o estado gasoso a partir das temperaturas obtidas pelo condensado (até aprox. 900°C). Portanto, é o único também que pode ser incorporado ao óxido Waelz, já que este é formado pelo modelo a partir da fase gasosa. Contudo, a Tabela 6 (capítulo 3, item 3.1.1) mostra claramente a presença de outros elementos no óxido Waelz obtidos pela planta da TSU. Para que este resultado possa ser reproduzido pelo modelo, então, é necessário que se faça o uso dos coeficientes de perda, destinados a simular exatamente as transferências de massa não previstas pela termodinâmica entre o condensado, o gás e o óxido Waelz. Como os casos B1, B2 e B3 apresentaram os resultados mais coerentes com Beyzavi e Mattich (2000) até o momento, eles serão usados como base para a aferição dos coeficientes de perda.

4.1.3 Ajuste manual de θ_c e θ_w – casos C1 a C5

Partindo-se de determinados casos com aferição para os coeficientes de reação, passou-se a atribuir valores aos coeficientes de perda, a fim de aproximar ainda mais os resultados aos da literatura. Os valores considerados em cada caso são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Coeficientes de perda utilizados para os casos de C1 a C5.

Caso	θ_c	θ_w	Coeficientes de Reação
C1	0,05	0,02	Iguais ao caso B4
C2	0,03	0,01	Iguais ao caso B3
C3	0,03	0,05	Iguais ao caso B3
C4	0,03	0,01	Iguais ao caso B1
C5	0,015	0	Iguais ao caso B1

A composição do óxido Waelz obtida para os casos C1 a C5 pode ser verificada na Tabela 24. Na mesma tabela, é possível observar também a recuperação de zinco e o carbono remanescente na escória em comparação com a planta TSU, Taiwan. A composição do óxido Waelz para a planta TSU foi recalculada, a partir da Tabela 6, considerando apenas os constituintes presentes no modelo.

Tabela 24 – Composição do óxido Waelz, recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de C1 a C5. Valores para percentual em massa (%).

Caso	Composição Bruta do Óxido Waelz					Zn_{óxido Waelz}/Zn_{PAE}	C_{escória}
	Zn	Fe	SiO₂	CaO	MgO		
C1	64,53	18,7	11,26	4,29	1,22	81,9	8,17
C2	78,09	11,55	6,96	2,65	0,76	99,4	0,4
C3	78,43	11,37	6,85	2,61	0,74	97,4	0,1
C4	78,08	11,55	6,96	2,65	0,76	99,3	3,6
C5	87,06	6,82	4,11	1,56	0,45	96,3	4,4
TSU	81,68	12,45	2,98	2,28	0,61	96,6	11,0

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

A Figura 27 auxiliará no entendimento da Tabela 24 e dos coeficientes de perda, já que apresenta os perfis de temperatura obtidos para os casos C1 a C5.

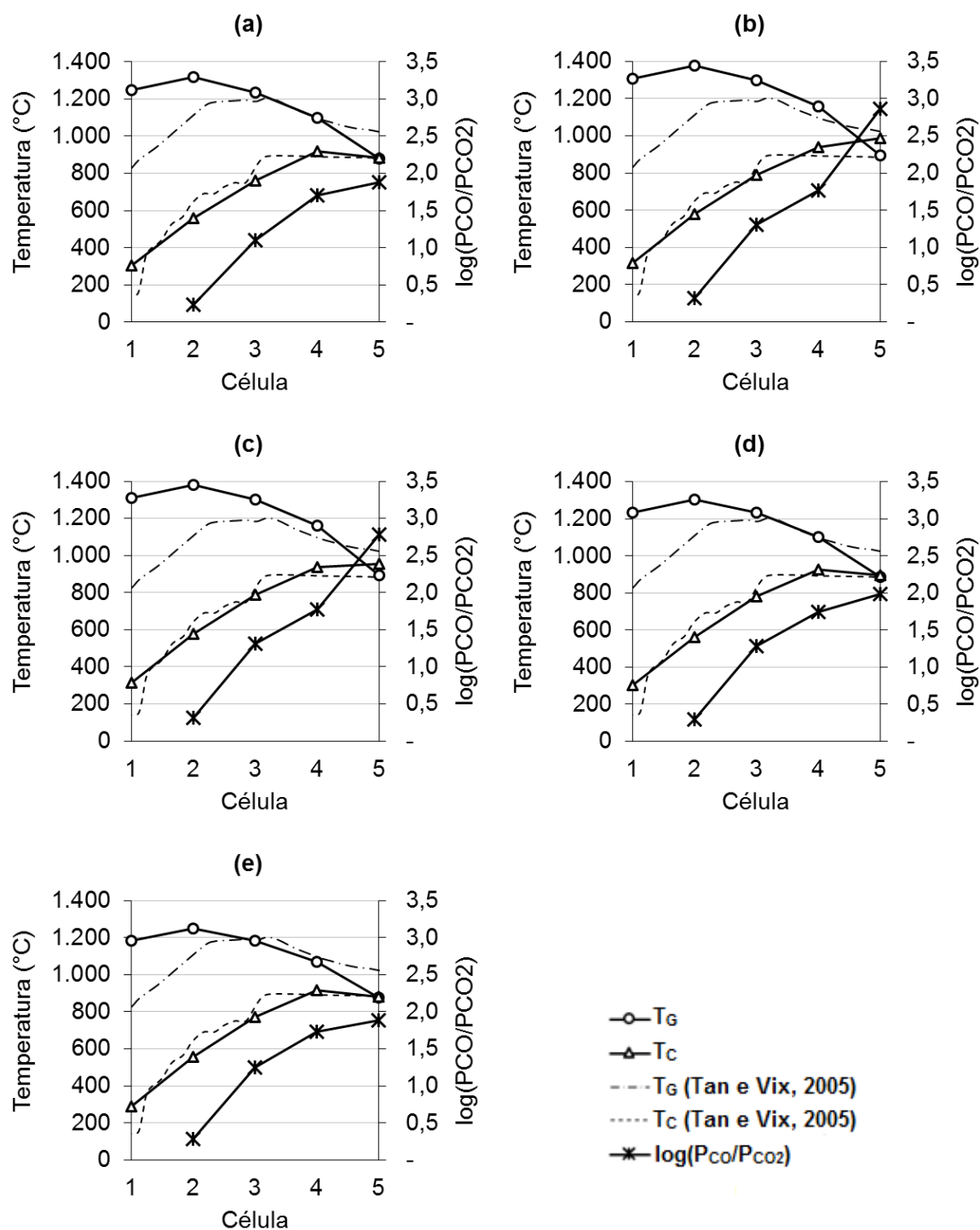


Figura 27 – Perfil das temperaturas e proporção PCO/PCO₂ para os casos: C1 (a), C2 (b), C3 (c), C4 (d) e C5 (e).

Começando pelo caso C1, que possui os mesmos coeficientes de reação do caso B4, nota-se que o seu rendimento de zinco aumentou bastante em relação ao caso B4 (60,7 para 81,9%), conforme a Tabela 22 e a Tabela 24, mantendo um percentual elevado de carbono na escória (8,17%). Ainda, avaliando o perfil de

temperatura do gás, Figura 27 (a), nota-se que passou a atingir valores mais próximos à referência do que o caso B4, Figura 26 (d). A única diferença entre C1 e B4 é a utilização dos coeficientes de perda (θ_c igual a 0,05 e θ_w igual 0,02). O uso de θ_c transmite matéria do condensado para o gás e pode ser comprovado pela composição bruta do óxido Waelz, já que apresenta além do zinco, os componentes Fe, SiO₂, CaO e MgO. O coeficiente θ_w não tem interação com a fase gasosa, transmitindo uma parcela do óxido Waelz de volta ao condensado. Assim, a única influência sobre a temperatura do gás se dá a partir do coeficiente de perda do condensado para o gás e, nesse caso, 5% foi suficiente para atingir valores próximos à referência, para as células 3 e 4.

No entanto, a composição do óxido Waelz para o caso C1 está muito diferente do obtido na planta TSU, com teor de zinco 17,15% abaixo do real e participação excessiva dos outros componentes. Portanto, é possível concluir que o uso dos coeficientes de perda não é capaz de adequar completamente um caso mal aferido para os coeficientes de reação (B4).

Os casos C2 e C3 possuem coeficientes de reação iguais ao caso B3, que atingiu bons resultados, com temperaturas coerentes, o maior rendimento de zinco, mas pouco carbono na escória (1,9%). A composição do óxido Waelz de C2 e C3 ficou, então, muito próxima à da planta TSU com 3% de perda do condensado para o gás. Os constituintes tiveram diferença máxima igual a 3,98% com relação à planta (Tabela 24). No entanto, o perfil de temperatura para o gás acabou se afastando da referência, assim como para o condensado na célula 5, com temperaturas mais altas nos dois casos (Figura 27 (b) e Figura 27 (c)). E o aumento em θ_w , de 1 a 5% (do C2 para o C3), surtiu efeito expressivo apenas na recuperação de zinco final, que foi reduzida de 99,4 a 97,4%, aproximando-se da referência (96,6%). Em síntese, ajustar a composição do óxido Waelz foi possível, mas afastou as temperaturas da referência e ainda reduziu o carbono na escória, a menos de 0,5% nos dois casos.

Em última análise, observa-se os casos C4 e C5 de coeficientes de reação iguais a B1. O caso B1 apresentou temperaturas de gás inferiores à referência, menor recuperação de zinco do que a planta TSU, mas mais carbono na escória do que o caso B3. Assim, ao utilizar 0,03 para θ_c e 0,01 para θ_G , a composição do óxido Waelz para o caso C4 ficou muito semelhante à da planta TSU, com 3,98% de diferença máxima para os componentes, enquanto o rendimento de zinco aumentou a 99,3% (Tabela 24) e o carbono na escória reduziu a 3,6%, com relação a B1. As temperaturas

do gás nas células 3 e 4 ficaram próximas à referência, conforme Figura 27 (d). Mas como a temperatura máxima ficou 100°C acima da referência e o rendimento de zinco ficou maior do que o da planta TSU, julga-se que os coeficientes usados ainda não são os mais adequados. Por essa razão, o caso C5 buscou diminuir o rendimento de zinco e a temperatura máxima, reduzindo o coeficiente θ_c a 0,015 e o coeficiente θ_G a zero. O resultado esperado foi verificado, sendo que a temperatura máxima ficou apenas cerca de 50°C mais alta do que a referência (Figura 27 (e)), o rendimento de zinco ficou a menos de 0,4% da planta TSU e ainda houve um aumento do carbono na escória com relação ao caso C4 (Tabela 24). O ponto negativo foi aumentar a diferença dos componentes do óxido Waelz com relação à planta TSU em até 5,63%. Mas devido a todos os resultados em conjunto, julga-se que o comportamento do caso C5 é o que mais se aproxima da planta TSU e, por isso, seus parâmetros são considerados como aferidos para o modelo.

4.2 RESULTADO DEFINITIVO – CASO AFERIDO

Considerando o caso C5 como aquele aferido, algumas análises mais são cabíveis aos seus resultados e serão comentadas nesta seção, a começar pelo perfil das temperaturas na Figura 28.

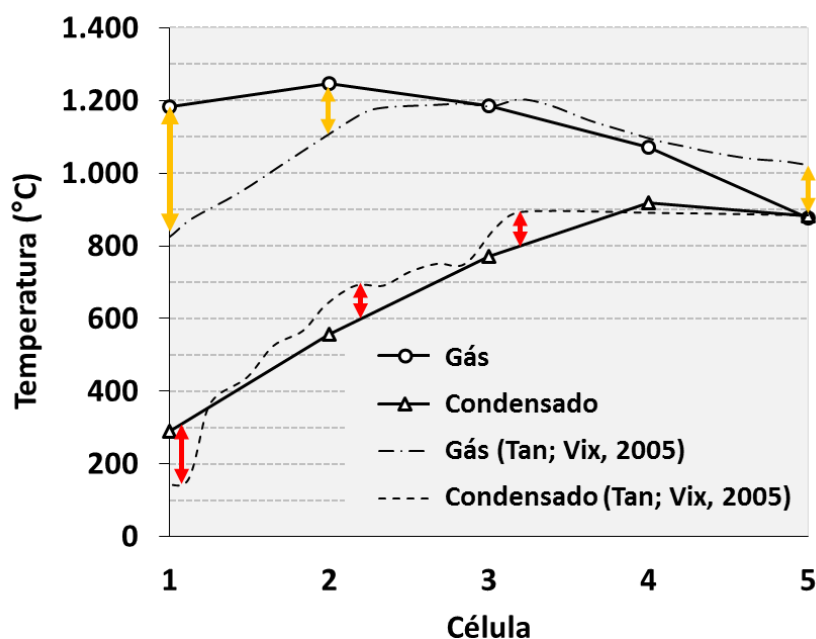


Figura 28 – Perfil das temperaturas para o caso aferido, C5.

Avaliando primeiro as temperaturas do condensado, é possível verificar boa aproximação do modelo à referência na Figura 28. No entanto, variações pontuais estão presentes, destacadas nas setas vermelhas. Não foi possível investigar a fundo a razão para estes afastamentos, mas a hipótese levantada durante a aferição do modelo sugere que isto ocorra devido ao reduzido número de células utilizado. Talvez, portanto, maior discretização do modelo poderia levar à redução dessas pequenas variações de temperatura do condensado, já que a precisão total da simulação aumentaria. Além do condensado, o perfil de temperatura para o gás também está suscetível a essas variações, destacadas nas setas laranjas, principalmente como se vê na célula 5. Porém, outras explicações foram levantadas durante a aferição do modelo para justificar o grande afastamento verificado na célula 1. Essa diferença, de cerca de +360°C, foi relacionada, então, com a insuficiente perda de energia total do gás. Como o modelo considerou apenas perda de energia do gás para o condensado, as componentes de perda para as paredes do forno e para a vizinhança externa por radiação, condução e convecção não foram contabilizadas. Assim, o gás, que flui da direita para a esquerda, acaba acumulando energia demais ao final do seu curso, terminando com uma temperatura excessivamente elevada na célula 1. Contudo, sendo o óxido Waelz o produto de maior interesse na simulação, o impacto dessas variações pontuais de temperatura é reduzido.

A Figura 29 apresenta a composição mineralógica e a temperatura calculada pelo SimuSage para o óxido Waelz do caso C5 em cada célula.

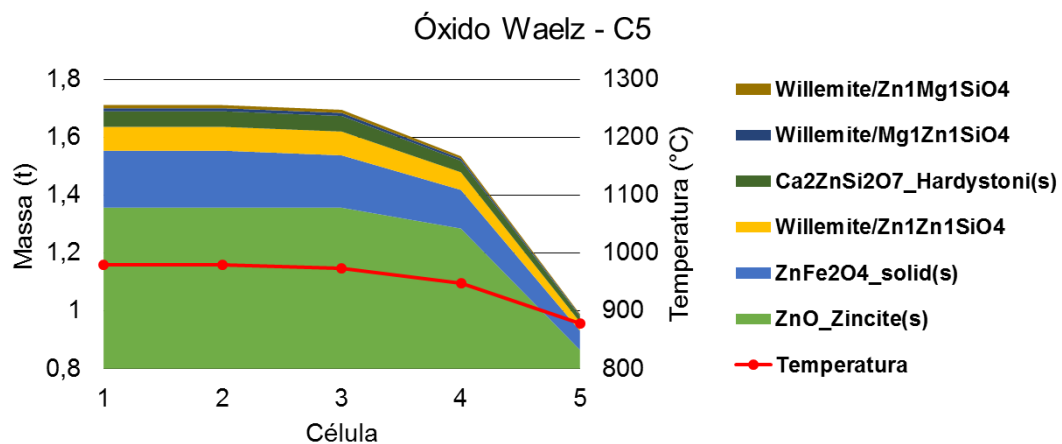


Figura 29 – Perfil da composição e da temperatura do óxido Waelz para o caso aferido, C5.

A partir da Figura 29 é possível observar que a composição bruta, relatada na Tabela 24, está distribuída entre as fases puras, zincita ($ZnO_Zincite(s)$), franklinita ($ZnFe_2O_4_solid(s)$) e hardystonita ($Ca_2Zn_2O_7_Hardystoni(s)$), e a fase mistura willemita, constituída principalmente de $(ZnO)_2.SiO_2$ (*Willemite/Zn1Zn1SiO4*), mas também apresentando traços de $(MgO)(ZnO).SiO_2$ (*Willemite/Mg1Zn1SiO4* e *Willemite/Zn1Mg1SiO4*). Nota-se que a fase em maior quantidade se trata da zincita, que representa mais de 50% do óxido Waelz em todas as células, ao longo de todo o forno simulado. Por ordem de quantidade formada, pode-se notar a franklinita como a segunda mais estável, seguida da willemita e da hardystonita. Ainda, é possível notar que o óxido Waelz se estabelece principalmente da célula 5 à 3, representando a extremidade de admissão do ar até a metade do forno. A temperatura atingida, portanto, é reflexo da temperatura do gás nessa zona, principalmente na célula 5, já que o óxido é formado em maior parte nessa célula. O modelo não prevê qualquer forma de troca de calor para o óxido Waelz, portanto, a temperatura permanece praticamente constante da célula 3 à 1.

O perfil de composição molecular e a temperatura para a fase gasosa do caso C5 pode ser conferido na Figura 30. Pode-se observar, então, além da presença do nitrogênio inerte, a produção de CO e CO₂ na atmosfera aumentando da célula 5 até a célula 2 com conseqüente consumo de oxigênio. A proporção CO/CO₂ acompanha o comportamento da função $\log(P_{CO}/P_{CO_2})$ apresentado para a atmosfera da interface no gráfico da Figura 27 (e).

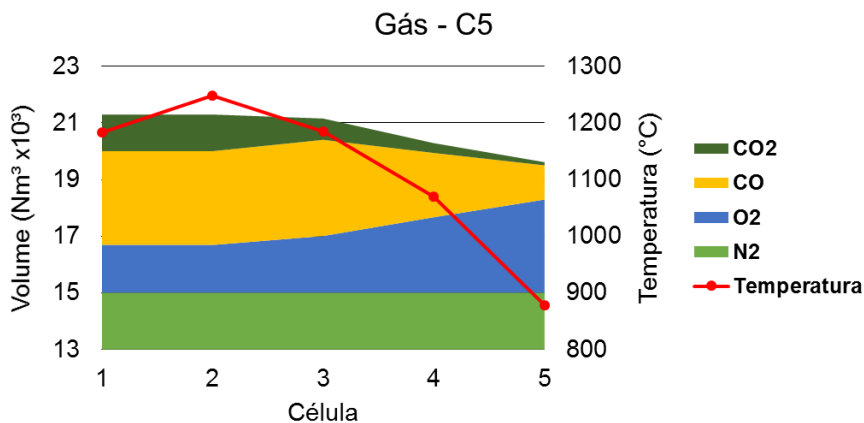


Figura 30 – Perfil da composição e da temperatura do gás para o caso aferido, C5.

Por fim, apresenta-se o perfil de composição e a temperatura da carga condensada para o caso C5, na Figura 31.

A Figura 31 permite verificar o consumo de carbono ($C_Graphite(s)$) ao longo do forno simulado, que aumenta quase linearmente da célula 2 à 5 até atingir os 4,4% constatados na escória (Tabela 24). É possível notar também como o modelo distribuiu a carga alimentada em determinadas fases, realizando cálculos de equilíbrio para o condensado em cada célula. Nota-se que a sílica, formadora da escória, só aparece na forma pura como tridimita ($SiO2_Tridymite(h)(s4)$) nos estágios finais, células 4 e 5 e em baixa quantidade. Desde as primeiras células, portanto, SiO_2 serviu como base para muitos óxidos, por ordem de quantidade: a willemita, a olivina ($AOlivine$), a wollastonita ($AWollastonite$), a diopsita ($CaMgSi2O6_diopside(cl)(s)$), a andradita ($Ca3Fe2Si3O12_Andradit(s)$) e a hardystonita. Além disso, é possível notar a estabilidade da calcita ($CaCO3_Calcite_R-3c(s2)$) na célula 1, e o seu rápido consumo na célula 2.

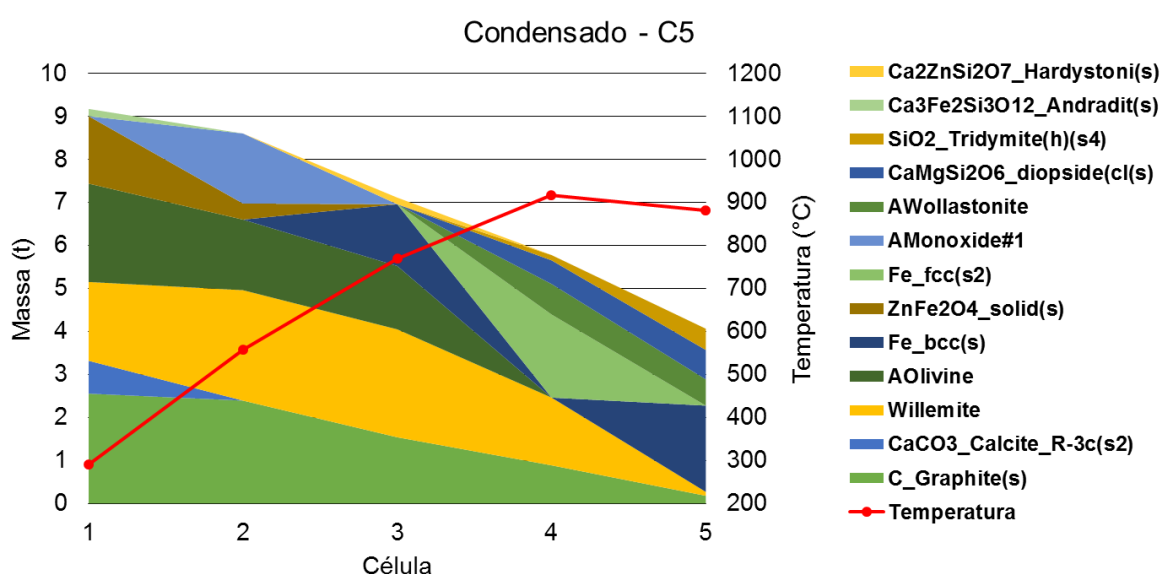


Figura 31 – Perfil da composição e da temperatura do condensado para o caso aferido, C5.

As fases do zinco ficam claramente distribuídas entre willemita, franklinita, zincita ($AMonoxide\#1$) e hardystonita na Figura 31. Mas isso precisaria ser confrontado com dados da planta TSU. Infelizmente, não há informações relativas a uma caracterização mineralógica da carga da planta TSU, ou de outra planta operando em modo ácido, apenas no modo básico, conforme a Tabela 7. A Tabela 7

aponta a presença de franklinita e zincita. Portanto, apesar de o equilíbrio favorecer a formação de willemita em grande quantidade, trabalhos futuros poderiam investigar mais a fundo a cinética de formação dessa fase dentro do forno Waelz, principalmente logo na entrada do forno, células 1 e 2.

Analisando a estabilidade do ferro na carga condensada, pode-se notar que ele é reduzido em uma quantidade muito grande, em torno de 2 toneladas entre ferro α e γ ($Fe_{bcc}(s)$ e $Fe_{fcc}(s2)$, respectivamente), a partir da célula 3, conforme a Figura 31. Também a partir da célula 3, nota-se que as fases zincita e franklinita desaparecem e a fase willemita começa a diminuir em quantidade, o que é resultado da redução do zinco. Esse comportamento para os dois metais está de acordo com a atmosfera altamente redutora estabelecida a partir das células 2 e 3, vide função $\log(P_{Co}/P_{Co2})$ na Figura 27 (e).

A escória Waelz final é resultante da composição do condensado na célula 5 e uma comparação com a escória da planta TSU pode ser realizada a partir da Tabela 25. A composição da escória Waelz para a planta TSU foi recalculada, a partir da Tabela 6, considerando apenas os constituintes presentes no modelo, com exceção do carbono, já analisado a partir da Tabela 24.

Tabela 25 – Comparação da composição final da escória Waelz. Valores para percentual em massa (%).

Caso	Zn	Fe	SiO₂	CaO	MgO
C5	1,18	51,08	32,67	11,72	3,34
Planta TSU	1,73	44,17	40,58	10,50	3,02

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

A Tabela 25 permite verificar um resultado final próximo ao da planta simulada para o caso C5. Tanto os percentuais de Zn quanto de CaO e de MgO tiveram diferença inferior a 1,22% com relação à planta TSU, o que denota uma boa aproximação, considerando a escassez de dados para aferição do modelo. No entanto, nota-se diferenças de -6,82% para SiO₂ e de +8,62% para o Fe. Isso, aliado ao teor de ferro abaixo ao da referência verificado para o óxido Waelz (Tabela 24), indica que a sílica total disponível na carga possa ser, na verdade, maior do que a simulada e que a absorção de ferro pelo óxido Waelz deva ser maior.

4.3 INFLUÊNCIA DA MATÉRIA PRIMA

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos para os testes com variação na proporção da matéria prima, mostrando o efeito sobre a operação do forno simulado. O caso D9 foi o único que não pôde completar a simulação devido a ter apresentado um erro de cálculo em um dos componentes *TPbGttBalance*, o que interrompeu o processo iterativo. Esse tipo de erro é raro, mas pode acontecer devido a algum desencontro entre a composição calculada e as fases disponíveis para o cálculo. Normalmente, basta variar a composição de entrada em pequena escala para “solucionar” o problema.

Tabela 26 – Resultados obtidos com variação na proporção da carga para os casos D1 a D14 e C5. Valores para percentual em massa (%).

Caso	Coque (%)	Temp. da Escória (°C)	Escória Líquida	Temp. Máx. do Gás (°C)	Carbono na Escória	Recup. do Zinco
D1	32	920,37	0%	1.262,47	15,32%	99,91%
D2	31	916,53	0%	1.260,53	13,11%	99,72%
D3	30	909,72	0%	1.259,88	10,84%	99,75%
D4	29	888,80	0%	1.257,85	8,42%	99,66%
D5	28	883,14	0%	1.252,71	6,08%	97,93%
C5	27,2	882,28	0%	1.248,11	4,37%	96,29%
D6	26	880,63	0%	1.239,15	1,56%	92,27%
D7	25	915,97	0%	1.219,71	0,00%	83,38%
D8	24,5	969,64	0%	1.215,44	0,00%	82,74%
D9	24	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D10	23,5	1.019,01	0%	1.200,93	0,00%	85,32%
D11	23	1.091,21	35%	1.196,61	0,00%	82,67%
D12	22	1.132,70	61%	1.191,20	0,00%	86,17%
D13	21	1.191,41	81%	1.186,96	0,00%	89,15%
D14	20	1.233,42	100%	1.156,69	0,00%	80,47%

A partir da Tabela 26 nota-se que boa parte dos resultados varia proporcionalmente com relação à quantidade de coque admitida. Verifica-se que no geral a temperatura de saída da escória aumenta com a redução do coque na carga, enquanto a temperatura máxima do gás diminui e a recuperação do zinco também. Analisando em mais detalhes, é possível afirmar que de 26 a 32% de coque há sobra diretamente proporcional de carbono na escória e, também a partir dos 26%, as

temperaturas da escória e do gás sofrem pouquíssima variação, sofrendo diferenças máximas de 39,74°C, a escória, e 23,32°C, o gás. Passando a olhar a parte inferior da tabela, abaixo dos 26% de coque, as amplitudes térmicas aumentam, passando a 317,45°C para a escória e a 63,02°C, para o gás. Ainda, nota-se uma segmentação nos resultados para percentuais de coque abaixo dos 23,5%, quando se verifica a formação de escória líquida de forma inversamente proporcional à quantidade de coque. Atribui-se esse comportamento principalmente ao resultado da reação de Boudouard e à combustão do monóxido de carbono em conjunto. A reação de Boudouard favorece a formação de CO quando há mais carbono disponível para reagir, como nos casos D1 a D6, incluindo C5. A maior disponibilidade de CO, por sua vez, favorece a redução do zinco, disponibilizando-o para ser oxidado na região gasosa, e também causa maiores temperaturas em virtude da maior quantidade de CO que entra em combustão no gás. O efeito contrário é verificado para os casos D7 a D14, quando menos coque é alimentado e não se observa carbono remanescente na escória. Assim, a menor quantidade de carbono causa menor formação de CO, o que diminui a recuperação de zinco, por diminuir a sua redução, e diminui a temperatura do gás, por disponibilizar menos Zn e CO para a oxidação. Ainda, observa-se um efeito extra para estes casos, a formação de escória líquida. Esse é simplesmente resultado de uma maior temperatura da escória, ultrapassando a temperatura *solidus* da mistura de óxidos claramente a partir do caso D11. Para entender por que a temperatura aumenta, é interessante analisar a Figura 32, que mostra a evolução da função $\log(\text{CO}/\text{CO}_2)$ do caso D7 ao D14 para as células 2 a 5.

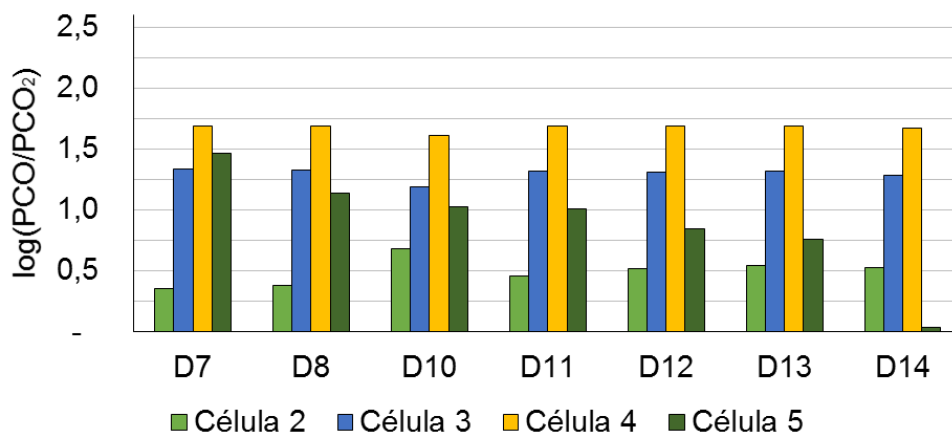


Figura 32 – Variação da função $\log(\text{CO}/\text{CO}_2)$ para os casos D7 a D14.

A Figura 32 mostra que a razão CO/CO_2 é quase constante para as células 2, 3 e 4 entre os casos D7 a D14. No entanto, nota-se uma redução nos valores para a célula 5, o que denota maior presença de CO_2 à medida que o teor de carbono se reduz, do caso D7 ao D14. Assim, é possível avaliar que a temperatura do condensado aumenta em virtude da falta de carbono na célula 5, que reagindo na interface com o oxigênio acaba causando a combustão do CO, formando mais CO_2 e aumentando a temperatura do condensado com a exotermia da reação ainda na interface. Portanto, a temperatura se eleva a tal ponto, entre 1.019,01 e 1091,21°C (entre os casos D10 e D11), que começa a formar escória líquida, altamente indesejada para a operação do forno Waelz. A Figura 33 mostra o perfil das temperaturas e a função $\log(P_{CO}/P_{CO_2})$ para o caso D14 em comparação com o caso C5, o que permite verificar exatamente a diferença entre um caso com falta de carbono (D14) e um outro com carbono suficiente para todas as células do forno (C5). Notadamente, até a célula 4 o processo é muito semelhante para os dois casos e, na célula 5, ocorre falta de carbono para D14, causando os efeitos comentados.

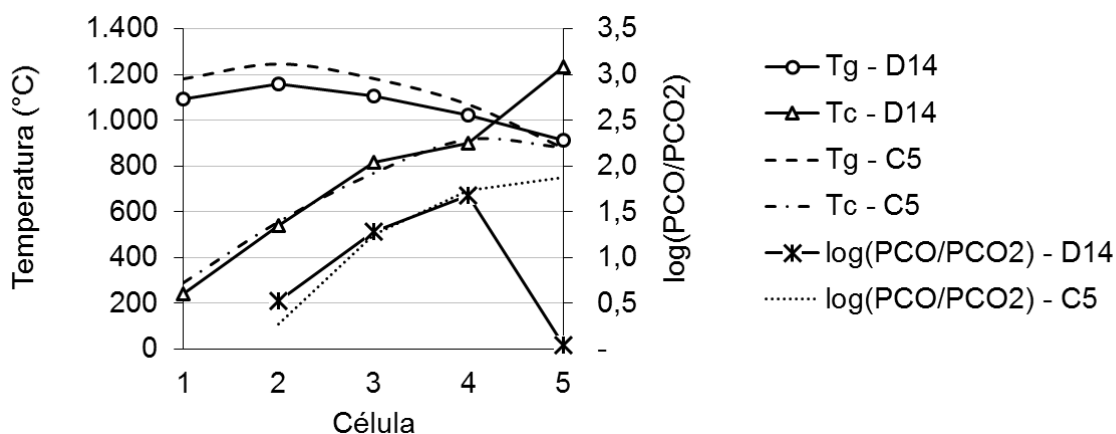


Figura 33 – Perfil das temperaturas e $\log(CO/CO_2)$ para os casos D14 e C5.

4.4 CÁLCULO ISOTÉRMICO

O uso do modelo com cálculo isotérmico é possível, no entanto, só tem sentido em ser realizado depois que os coeficientes de reação e de perda foram ajustados para o caso adiabático. Apesar de ser possível ajustar os parâmetros em função das composições químicas finais de escória e óxido Waelz com o cálculo isotérmico, por exemplo, há pouca garantia de que os coeficientes das “fatias” internas do forno

estejam representando a realidade. Partindo de coeficientes aferidos para o caso adiabático, então, já se sabe que há certa coerência com a realidade em função da energia estabelecida pelas reações que definiram temperaturas próximas à realidade ao longo de todo o forno. Desse modo, o cálculo isotérmico serve para avaliar se há alterações nas composições obtidas por ventura de algum afastamento de temperatura verificado para o caso adiabático, mas utilizando os mesmos coeficientes.

Assim, um teste foi realizado com o cálculo isotérmico, caso E1, aplicando os mesmos coeficientes aferidos para o caso C5 a fim de se verificar possíveis alterações químicas nos produtos finais. Como temperaturas de entrada, o caso E1 aplica as temperaturas relatadas por Tan e Vix (2005) (Figura 22), já que o caso C5 procurou obter essas temperaturas. Como é necessário informar quatro temperaturas por célula, “Gás”, “Óxido Waelz”, “Interface” e “Condensado”, as temperaturas de “Gás” e “Óxido Waelz” foram igualadas às temperaturas do gás e as temperaturas da “Interface” e do “Condensado” foram igualadas às temperaturas do condensado relatadas por Tan e Vix (2005).

A Tabela 27 e a Tabela 28 mostram os resultados obtidos para a composição final do óxido Waelz e da escória em comparação com C5 e a planta TSU.

Tabela 27 – Composição do óxido Waelz, recuperação do zinco e carbono remanescente na escória para os casos de E1 e C5. Valores para percentual em massa (%).

Caso	Composição Bruta do Óxido Waelz					Znóxido Waelz/ZnPAE	Cescória
	Zn	Fe	SiO ₂	CaO	MgO		
E1	88,47	6,67	2,89	1,53	0,44	99,9	3,4
C5	87,06	6,82	4,11	1,56	0,45	96,3	4,4
TSU	81,68	12,45	2,98	2,28	0,61	96,6	11,0

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

Tabela 28 – Comparação da composição final da escória Waelz para os casos E1 e C5. Valores para percentual em massa (%).

Caso	Zn	Fe	SiO ₂	CaO	MgO
E1	0	52,70	31,75	12,1	3,45
C5	1,18	51,08	32,67	11,72	3,34
Planta TSU	1,73	44,17	40,58	10,50	3,02

Fonte: Beyzavi e Mattich, 2000.

A partir da Tabela 27 e da Tabela 28, é possível verificar que o cálculo isotérmico, E1, apresenta praticamente os mesmos resultados que o caso C5 tanto para a composição do óxido Waelz quanto para a composição da escória, com a maior diferença ficando em apenas +1,62% para o teor de ferro na escória. Há ainda certa diferença para a recuperação do zinco, sendo de 99,9% em E1, contra 96,3% em C5, e também há um maior consumo de carbono no caso isotérmico, terminando com 3,4% de carbono na escória, contra 4,4% em C5. Ainda que a recuperação de zinco seja um fator importante, sabe-se que esse é bastante sensível ao perfil de temperatura e à relação CO/CO₂, portanto, é provável que sofra a variação verificada nos resultados devido a pequenas diferenças de temperatura. Assim, no geral, esses resultados mostram que as diferenças de temperatura para o gás, verificadas entre o caso C5 e Tan e Vix (2005), na Figura 27 (e), exercem pouca diferença sobre o resultado final obtido e, portanto, sua aferição foi bastante eficiente. Também, confirma-se que a diferença no teor de sílica entre a escória simulada e aquela da planta TSU, que se repete no caso E1, tem origem na composição da carga e, não, no perfil de temperaturas aferido.

Ainda sobre o caso isotérmico, foi possível constatar que a sua simulação é mais rápida do que o caso adiabático, sendo que o caso E1 demorou 48 segundos para ser simulado, enquanto os casos A1 a D14 variaram entre 7 e 20 minutos aproximadamente. Portanto, sendo que todos os casos foram simulados no mesmo computador, é possível afirmar que o caso adiabático demora cerca de 8 a 25 vezes o tempo do caso isotérmico para ser calculado.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho propõe um modelo para o forno Waelz que o divide em 5 fatias, ou células, com 4 regiões cada: “Condensado”, “Interface”, “Gás” e “Óxido Waelz”. Essas células servem para aplicar a discretização axial ao modelo, que viabiliza a obtenção de gradientes de temperatura e composição muito próximos à realidade operacional. Além disso, a modelagem das interações entre as regiões de cada célula permitiram a criação de artifícios para incluir os efeitos da cinética sobre o forno, através dos coeficiente de reação e de perda. Com a criação desses coeficientes, surge a necessidade de calibrá-los inicialmente para que a simulação seja confiável. A maneira escolhida para realizar essa calibração, ou aferição, foi através do cálculo

adiabático, comparando os perfis de temperatura obtidos com a referência. Infelizmente, no entanto, a fonte utilizada para comparar as temperaturas (TAN; VIX, 2005) não é a mesma que serviu de base para a composição da matéria admitida ao modelo (BEYZAVI; MATTICH, 2000), já que as duas informações não estavam presentes na mesma referência. Assim, a seção 4.1 se destina a apresentar apenas os resultados preliminares obtidos durante a aferição do modelo, como uma concessão feita ao leitor a fim de acompanhar todo o raciocínio envolvido nessa etapa. A seção 4.2 é que expõe, então, o resultado definitivo do modelo. Por fim, as seções 4.3 e 4.4 apresentam possíveis aplicações do modelo, testando outras proporções de matéria prima e o cálculo isotérmico, respectivamente.

Como principais resultados do modelo, é possível destacar os seguintes:

- Perfil de temperatura para o condensado;
- Perfil de temperatura para o gás;
- Perfil de temperatura para o óxido Waelz;
- Perfil de composição mineralógica para o condensado;
- Perfil de composição mineralógica para o óxido Waelz;
- Perfil de composição molecular para o gás;

Esse número elevado de informações, se aliado a simulações com composições chave para o processo, representa o verdadeiro ganho do modelo, já que inexitem outras tecnologias disponíveis atualmente que sejam capazes de aproximar essas informações com a mesma praticidade. Além disso, os cálculos são feitos através de um computador, sem a necessidade de custos de produção e/ou análise de amostras, o que representa uma verdadeira vantagem para a adoção do modelo.

Cabe ressaltar que os valores atribuídos aos coeficientes calibrados, Tabela 14, são apenas uma das possibilidades de aferição do modelo, podendo haver inclusive outros conjuntos de valores com melhor aproximação. Portanto, os coeficientes utilizados não são necessariamente aqueles que apresentam os melhores resultados que o modelo pode gerar, mas servem principalmente para mostrar o seu grande potencial. Isso tanto é verdade que, mesmo sem o conhecimento do perfil de temperatura real da planta TSU (BEYZAVI; MATTICH, 2000), o percentual de recuperação de zinco do caso C5 ficou muito próximo ao relatado por Beyzavi e Mattich (2000), conforme a Tabela 24. E, possivelmente, o desvio do carbono

remanescente na escória, por exemplo, possa ser decorrente da aproximação que utilizou outra referência (TAN; VIX, 2005) para aferir as curvas de temperatura. No entanto, ênfase deve ser dado ao modelo em si e ao conhecimento adquirido no desenvolvimento deste trabalho que, se aliados a informações mais ricas da prática operacional, seriam capazes de gerar resultados ainda mais satisfatórios.

Outro ponto interessante a considerar é sobre o que representam os coeficientes de reação e de perda que o modelo permite ajustar. Apesar de seu sentido ter sido explicado no capítulo 3, é possível relacioná-los também com a cinética geral do forno Waelz. Como já dito, o modelo não simula os fenômenos físicos/cinéticos possíveis de ocorrer em um forno rotativo. No entanto, ao limitar parcelas de fases a reagir, mesmo sem determinar as causas para isso, o que se tem na verdade é uma aproximação do resultado geral decorrente de diversos fenômenos físicos/cinéticos atuando simultaneamente. Portanto, julga-se que, quando se sabe que o processo sofrerá alterações em variáveis que influenciam diretamente a sua cinética, as aferições dos coeficientes já realizadas devem ser reavaliadas. Um dos maiores exemplos disso se dá para a velocidade de rotação do forno rotativo, variável normal de operação que tem influência direta sobre a cinética das reações, permitindo maior ou menor interações entre as fases condensadas e o gás. Assim, pode-se prever que outra aferição seria necessária para contabilizar o efeito de aumentar ou reduzir a velocidade de rotação do forno Waelz, assim como para qualquer outra variável que tenha influência semelhante sobre o processo.

5 CONCLUSÕES

Considerando as condições do trabalho, é possível afirmar que os objetivos foram atingidos, conforme a relação a seguir:

- Os princípios de funcionamento do forno Waelz foram compreendidos e aplicados ao modelo através de um fluxograma que permitiu a modelagem do processo;
- Foi possível gerar um modelo termodinâmico para o forno rotativo do processo Waelz, fazendo uso da ferramenta SimuSage, capaz de reproduzir resultados da literatura a respeito da planta TSU, de Taiwan;
- Tanto o modo adiabático quanto o isotérmico funcionaram para os cálculos do modelo;
- Um programa executável no ambiente Windows foi gerado, permitindo a simulação do forno Waelz.

Dadas as constatações feitas sobre o funcionamento do processo, ficou claro que um modelo que não considera a cinética, além dos cálculos de equilíbrio, é incapaz de aproximar os resultados da prática. Portanto, recursos devem ser incorporados para contabilizar a sua influência sobre o sistema. No modelo gerado, isso foi feito através dos coeficientes de reação e de perda.

Ainda, é possível afirmar que o modelo gerou resultados satisfatórios para a simulação do forno Waelz, contando com um número elevado de informações com grande potencial para auxiliar a prática operacional do forno.

Sobre a influência do coque na proporção da matéria prima, é possível concluir que o modelo é bastante sensível a sua presença, sendo que acusa maior recuperação de zinco e carbono remanescente na escória à medida que a sua quantidade aumenta e, à medida que a quantidade é reduzida, acusa formação de escória líquida.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do conhecimento adquirido no desenvolvimento do trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões para a evolução do modelo proposto:

- Incluir perdas térmicas para as paredes do forno e para a atmosfera externa, através da transferência de calor por condução, convecção e radiação;
- Realizar testes de aferição do modelo também para o modo básico de operação do forno;
- Aumentar a precisão do modelo, obtendo dados mais ricos sobre a matéria prima e os perfis de temperatura para o condensado e o gás;
- Aumentar a discretização, possivelmente com uma célula por metro de forno, como sugerem as referências;
- Para expandir a aplicabilidade do modelo, incluir os componentes halogênios (Cl e F), alcalinos (Na e K), chumbo (Pb), cobre (Cu), cádmio (Cd), enxofre (S) e fósforo (P);
- Checar a presença das fases condensadas para o modo ácido de operação do forno com dados reais de uma planta, principalmente com relação à formação de silicatos;
- Gerar uma interface amigável para operação do executável no ambiente Windows;
- Automatizar a aferição dos coeficientes de reação e de perda, a partir de perfis de temperatura esperados.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, G. M. **Thermodynamics of Natural Systems**. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2005.

ARAÚJO J. Reciclagem de pó de forno elétrico a arco para a produção de aglomerado pré-fundido (APF) para uso em processo siderúrgico. São Carlos, 2014, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.

Beyzavi, A.; Mattich, C. Operational Practice with the Waelz Kiln and Leaching Plant of TSU in Taiwan. In: Fourth International Symposium on Recycling Metals and Engineered Materials – TMS, p. 345-360, 2000.

BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys – II. **Proceedings of the Royal Society of London, A**. v.151, p.540-566, 1935.

CLAY, J; SCHOONRAAD, G. Treatment of zinc silicates by the Waelz Process. **Journal of the South African Insitute of Mining and Metallurgy**. v.1, p.11-14, 1976.

EMLER, R. Dynamic Programming using the SimuSage Component Library and its Application to the Simulation of the Cement Clinker Burning Process. In: GTT Annual Users' Meeting, 2008.

ERIKSSON, G.; HACK, K. ChemSage – A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. **Metallurgical Transactions B**. v. 21B, p. 1013-1023, 1990.

FACTSAGE DATABASE DOCUMENTATION. Disponível em: <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>> Acesso em 18 set. 2015.

GASKELL, D. R. **Introduction to the Thermodynamics of Materials**. 4th ed. New York: Taylor & Francis, 2003.

GESTÃO DE COPRODUTOS. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. (Nota Técnica). 28 p: il.

HACK, K. **The SGTE casebook: Thermodynamics at work**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2008.

HACH, K. **FactSage-TEACH, A Self-Tuition Package on Computational Thermochemistry**. Herzogenrath: GTT-Technologies, 2011.

HECK, N. C. Notas de aula da disciplina Termodinâmica dos Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2013.

HUNG, P.; CHI, K.; CHEN, M.; CHANG, M. Characteristics of dioxin emissions from a Waelz plant with acid and basic kiln mode. **Journal of Hazardous Materials**. n. 201-202, p. 229-235, 2012.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Introduction to Heat Transfer**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 2006

JOHANSSON, T.; ERIKSSON, G. Computer Simulation of Carbothermic Silica Reductin Processes. **Journal of Electrochemical Society**. v. 131, n. 2, p. 365-370, 1984.

KATTNER, U. R. The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria. **JOM**. v. 49, n. 12, p. 14-19, 1997.

KORB, J. Building a ChemSheet Model for the Waelz Kiln Process. In: GTT Annual Users' Meeting, 2003.

KOUKKARI, P.; PAJARRE, R. Use of ChemSheet and Kilnsimu for Material and Energy Saving Processes. In: GTT Annual Users' Meeting, 2012.

KOUKKARI, P.; PENTTILÄ, K.; HACK, K.; PETERSEN, S. ChemSheet – an Efficient Worksheet Tool for Thermodynamic Process Simulation. In: EUROMAT 99, v. 3, p. 323-330, 2000.

KOUKKARI, P. **Advanced Gibbs Energy Methods for Functional Materials and Processes**. Helsinki: Edita Prima, 2009.

KRAMERS, H.; CROOCKEWIT, P. The passage of granular solids through inclined rotary kilns. **Chemical Engineering Science**. v. 1, n. 6, p. 259-265, 1952.

LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. **Computational Thermodynamics – The Calphad Method**. New York: Cambridge University Press, 2007.

MAGER, K.; MEURER, U. Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: new developments of the Waelz Process. In: Fourth International Symposium on Recycling Metals and Engineered Materials – TMS, p. 329-344, 2000.

MAGER, K.; MEURER, U.; WIRLING, J. Minimizing dioxin and furan emissions during zinc dust recycle by the Waelz Process. **JOM**. v. 55, n. 8, p. 20-25, 2003.

MATTHES, J.; WAIBEL, P.; KELLER, H. A new infrared camera-based technology for the optimization of the Waelz process for zinc recycling. **Mineral Engineering**. v.24, p. 944-949, 2011.

MELLO, L. S.; LEMOS, M. G.; TEIXEIRA, F. M.; DIAS, M. J.; TAKAYAMA FILHO, T.; BARBOSA, P. F. Mineralogical Characterization from the Waelz Circuit – Juiz de Fora, Brazil. In: Proceedings of EMC, 2015.

MOMBELLI, D.; MAPELLI, C.; BARELA, S.; GRUTTADAURIA, A.; DI LANDRO, U. Laboratory investigation of Waelz slag stabilization. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 464, p. 1-12, 2014.

OUSTADAKIS, P; TSAKIRIDIS, P.E.; KATSIAPI, A.; AGATZINI-LEONARDOU, S. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**. v. 179, n. 1-3, p.1-7, 2010.

REIS, B.; HECK, N. C. Modelo Termodinâmico para o Forno Waelz. In: 70º Congresso Anual – ABM, 2015.

ROSENKVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. 2nd ed. Trondheim: Tapir Academic Press, 2004.

SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. **CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide**. New York: Elsevier Science Inc., 1998.

SILVA, M. Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas. Porto Alegre, 2006, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

SIMUSAGE V1 USER'S MANUAL. Herzogenrath: GTT-Technologies, 2015.

SINCLAIR, R. J. **The Extractive Metallurgy of Zinc**. Carlton Victoria: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2005. v.13.

SUETENS, T.; KLAASEN, B.; ACKER, K.; BLANPAIN, B. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. **Journal of Cleaner Production**. v. 65, p. 152-167, 2014.

Tan, P.; Vix, P. Modelling and optimization of Rotary kiln treating EAF dust. **Journal of University of Science and Technology Beijing**. v. 12, n. 4, p. 308-312, 2005.

TELLES, V. Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco. São Paulo, 2010, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo.