



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS  
MESTRADO PROFISSIONAL

## **APLICAÇÃO DO FILTRO COM REAMOSTRAGEM POR IMPORTÂNCIA SEQUENCIAL (SIR) NA SIMULAÇÃO DE DADOS DE PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO**

**Cleto Maués de Azevedo Júnior**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientadores: Clauderino da Silva Batista

João Nazareno Nonato Quaresma

Belém

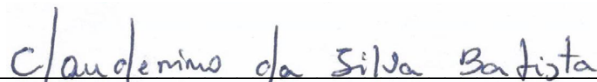
Outubro de 2015

**APLICAÇÃO DO FILTRO COM REAMOSTRAGEM POR IMPORTÂNCIA  
SEQUENCIAL (SIR) NA SIMULAÇÃO DE DADOS DE PROCESSO DE  
PRECIPITAÇÃO**

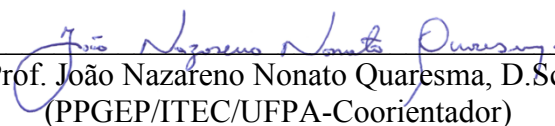
Cleto Maués de Azevedo Júnior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

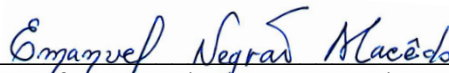
Examinada por:



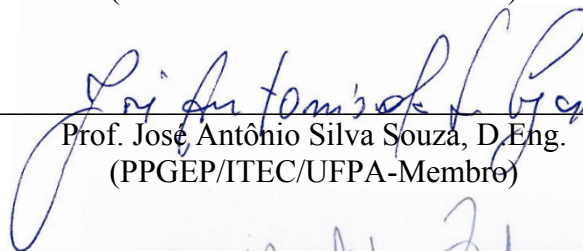
Prof. Clauderino da Silva Batista, D.Eng.  
(PPGEP/ITEC/UFPA-Orientador)



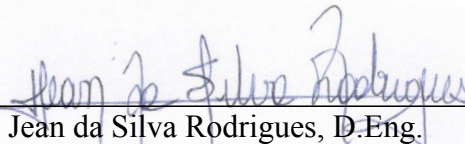
Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.  
(PPGEP/ITEC/UFPA-Coorientador)



Prof. Emanuel Negrão Macedo, D.Sc.  
(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)



Prof. José Antônio Silva Souza, D.Eng.  
(PPGEP/ITEC/UFPA-Membro)



Prof. Jean da Silva Rodrigues, D.Eng.  
(UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

OUTUBRO DE 2015

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA**

---

Azevedo Júnior, Cleto Maués de, 1984-

Aplicação do filtro com reamostragem por importância sequencial (sir) na simulação de dados de processo de precipitação / Cleto Maués de Azevedo Júnior. - 2015.

Orientador: Clauderino da Silva Batista;

Coorientador: João Nazareno Nonato Quaresma.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Belém, 2015.

1. Precipitação (Química). 2. Modelos matemáticos.  
3. Teoria bayesiana de decisão estatística. I. Título

CDD 22. ed. 660.28424

---

*Aos meus pais que sempre lutaram por mim  
e pelo meu irmão.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por permitir a realização desse trabalho.

Aos meus pais que sempre lutaram por mim e pelo meu irmão.

Ao meu melhor amigo e irmão, Fernando. Que sempre esteve ao meu lado e sempre procurou me orientar da melhor maneira possível.

À Hydro Alunorte pela oportunidade e apoio para realização dessa pós-graduação.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

**APLICAÇÃO DO FILTRO COM REAMOSTRAGEM POR IMPORTÂNCIA  
SEQUENCIAL (SIR) NA SIMULAÇÃO DE DADOS DE PROCESSO DE  
PRECIPITAÇÃO**

**Cleto Maués de Azevedo Júnior**

Outubro/2015

Orientadores: Clauderino da Silva Batista

João Nazareno Nonato Quaresma

Área de Concentração: Engenharia de Processos

A precipitação é parte do processo Bayer onde a produtividade da planta e a qualidade da alumina (índice de atrito soda ocluída e granulometria) são definidos. Ela opera não com valores alvo absoluto, mas sim dentro de faixas, pois, o circuito é dinâmico, o licor muda de composição (assim como a bauxita e etc). Devido a complexidade no controle de processo da precipitação é imprescindível que o engenheiro de processo tenha uma ferramenta que possa lhe ajudar nas tomadas de decisão. O objetivo desse trabalho é desenvolver um aplicativo computacional que possa auxiliar o engenheiro de processo nas tomadas de decisão do dia a dia. A modelagem foi desenvolvida a traves de balanço de massa e Filtros de Partículas. Os dados simulados foram comparados com os resultados da própria planta apresentando erros relativos em media de 4,7%.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

**APPLICATION OF SEQUENTIAL IMPORTANCE RESAMPLING FILTER  
(SIR) IN PRECIPITATION SIMULATION PROCESS OF DATA**

Cleto Maués de Azevedo Júnior

October/2015

Advisors: Clauderino da Silva Batista

João Nazareno Nonato Quaresma

Research Area: Process Engineering

The precipitation is part of the Bayer process where the plant productivity and quality of alumina (attrition index, occluded soda and particle size distribution) are defined. It operates not with to absolute targets, but within ranges, because, the circuit is dynamic change, the liquor composition (such as bauxite, etc.). Due to the complexity in the precipitation process control is essential that the process engineer has a tool that can help you in decision making. The aim of this work is to develop a computer application that can help the process engineer in making decisions day to day. The model was developed by mass balance and Particulate Filters. Simulated data were compared with the results of the plant itself, having an average relative error of 4,7%.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	3
<b>CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 - O ESTADO CRISTALINO.....	4
2.2 - PROPRIEDADES TÉRMICAS E FÍSICAS DOS SÓLIDOS.....	5
2.2.1 - Massa específica.....	5
2.2.2 - Massa específica aparente.....	5
2.2.3 - Capacidade calorífica.....	6
2.2.4 - Calor de solução e de cristalização.....	6
2.3 - SOLUBILIDADE E SATURAÇÃO.....	7
2.4 - FATORES QUE INFLUENCIAM A SOLUBILIDADE.....	7
2.4.1 - Largura da zona metaestável.....	9
2.5 - PRECIPITAÇÃO.....	11
2.6 - TAXA DE PRECIPITAÇÃO.....	12
2.7 - NUCLEAÇÃO.....	14
2.7.1 - Nucleação primária.....	14
2.7.2 - Nucleação secundária.....	15
2.8 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	17
2.9 - AGLOMERAÇÃO.....	18
2.10 - O PROCESSO BAYER.....	18
<b>CAPÍTULO 3 - FILTRO DE PARTÍCULA OU MÉTODO DE MONTE CARLO SEQUENCIAL</b> .....	23
3.1 - DEFINIÇÕES BÁSICAS.....	23
3.2 - PROBLEMAS DE ESTIMAÇÃO DO ESTADO.....	24
3.3 - FILTROS BAYESIANOS.....	26
3.3.1 - Integração de Monte Carlo.....	27
3.3.2 - A amostragem por importância.....	27
3.3.3 - A amostragem por importância sequencial.....	29
3.3.4 - O filtro com amostragem por importância e reamostragem sequencial....	31
<b>CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E METÓDOS</b> .....	36
4.1 - BALANÇO DE MASSA NA AGLOMERAÇÃO.....	38
4.2 - BALANÇO DE MASSA NA CEMENTAÇÃO.....	42
4.3 - DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA.....	43
4.4 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA EM EXCEL VBA.....	46
4.4.1 - A interface do programa com o usuário.....	47



<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Diagrama de fases de um sistema binário condensado com a fronteira da metaestável representada. Fonte: GIULIETTI <i>et al.</i> (2001).....	10
<b>Figura 2.2</b>	Efeito da supersaturação na cristalização. Fonte: GIULIETTI <i>et al.</i> (2001).....	14
<b>Figura 2.3</b>	Fluxograma do processo Bayer.....	22
<b>Figura 3.1</b>	Passos da Predição e atualização para filtros Bayesianos. Fonte: KAIPIO e SOMERSALO (2004).....	26
<b>Figura 3.2</b>	Reamostragem. Fonte: ZHE (2002).....	32
<b>Figura 3.3</b>	Algoritmo do filtro de Partícula SIR.....	34
<b>Figura 4.1</b>	Fluxograma do processo de precipitação.....	36
<b>Figura 4.2</b>	Fluxograma do primeiro aglomerador com os respectivos fluxos de entrada e saída.....	38
<b>Figura 4.3</b>	Fluxograma do segundo aglomerador com os respectivos fluxos de entrada e saída.....	41
<b>Figura 4.4</b>	Fluxograma do primeiro cementador com os respectivos fluxos de entrada e saída.....	42
<b>Figura 4.5</b>	Fluxograma do programa.....	44
<b>Figura 4.6</b>	Declaração das variáveis utilizadas nas rotinas de cálculo do programa.....	45
<b>Figura 4.7</b>	Rotinas de cálculo desenvolvidas em FORTRAN. Descrição da etapa do cálculo em verde, conforme destaque na figura.....	46
<b>Figura 4.8</b>	Código do programa em EXCEL VBA. Declaração das variáveis utilizadas nas rotinas de cálculo do programa.....	47
<b>Figura 4.9</b>	Interface do programa criado em Excel VBA para simulação da precipitação.....	47
<b>Figura 4.10</b>	Interface do programa criado em Excel VBA. Entrada de dados.....	48
<b>Figura 4.11</b>	Interface do programa criado em Excel VBA. Saída de dados...	49
<b>Figura 5.1</b>	Análise de concentração de NaOH em base de carbonato (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) das amostras de inventário de 15 de junho de 2015 da linha 6 vs simulados.....	51

<b>Figura 5.2</b>	Análise de concentração de $Al_2O_3$ das amostras de inventário do dia 15 de junho de 2015 da linha 6 vs simulados.....	52
<b>Figura 5.3</b>	Análise de concentração de sólidos das amostras do inventário do dia 15 de Junho de 2015 da linha 6 vs simulados.....	52
<b>Figura 5.4</b>	Análise de concentração de NaOH base carbonato ( $Na_2CO_3$ ) das amostras de inventário de 15 de julho de 2015 da linha 7 vs simulados.....	53
<b>Figura 5.5</b>	Análise de concentração de $Al_2O_3$ das amostras de inventário do dia 15 de julho de 2015 linha 7 vs simulados.....	54
<b>Figura 5.6</b>	Análise de concentração de sólidos das amostras do inventário do dia 15 de Julho de 2015 da linha 7 vs simulados.....	54

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Equações para predição de taxa de crescimento de cristais de $\text{Al(OH)}_3$ .....	13
-------------------	--	----

## NOMENCLATURA

$Ca$	Concentração de alumina no licor, g/l
$Cc$	Concentração de soda cáustica no licor, g/l
$Cs$	Concentração de sólidos no licor, g/l
$Ga$	Taxa específica de precipitação do licor rico, g/l
$N$	Número de partículas
$Np$	Número de partículas
$N_0$	Numero total de partículas no tempo zero, $cm^{-3}$
$P(x_0)$	Distribuição inicial da variável de estado
$P(x_t x_{t-1})$	Equação de transição da variável de estado
$P(y_t x_t)$	Distribuição marginal da variável de observação
$V_{SF}$	Vazão volumétrica da polpa de semente fina, $m^3/h$
$V_{SG}$	Vazão volumétrica da polpa de semente grossa, $m^3/h$
$V_T$	Vazão volumétrica da polpa da torta do filtro de semente, $m^3/h$
$V_F$	Vazão volumétrica do filtrado do filtro de semente, $m^3/h$
$V_{AGL}$	Vazão volumétrica do aglomerador, $m^3/h$
$V_{CEM}$	Vazão volumétrica do cementador, $m^3/h$
$V_{LR}$	Vazão volumétrica do licor rico, $m^3/h$
$w(x_{0:t})$	Peso de importância
$w(x_t^{*(i)})$	Peso de importância nomalizados

## LETRAS GREGAS

$\rho_{SF}$	Densidade da polpa de semente fina, $g/cm^3$
$\rho_{SG}$	Densidade da polpa de semente grossa, $g/cm^3$
$\rho_L$	Densidade do licor, $g/cm^3$
$\rho_H$	Densidade do hidrato, $g/cm^3$
$\alpha$	Definição de supersaturação
$\partial$	Definição de supersaturação

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Precipitação e cristalização são problemas amplamente estudados na engenharia química moderna, onde vários fenômenos estão envolvidos, como a mistura em várias escalas, nucleação, crescimento de cristais, agregação e ruptura (MARCHISIO *et al.*, 2003). A influência da mistura sobre este tipo de processo tem sido estudada há mais de duas décadas, levando a resultados diferentes e por vezes contraditórios (BALDYGA *et al.*, 1995; BARRESI *et al.*, 1999).

A precipitação é parte do processo Bayer. O controle desse processo é mais efetivo quando se observam as tendências dos parâmetros alvos. Isto se faz necessário devido ao fato de permitir a tomada de decisão antes que as variáveis de controle se situem fora da faixa de especificação pretendida.

Os circuitos de precipitação apresentam respostas lentas e não reagem rapidamente a mudanças nas variáveis de controle. O tempo de residência do licor é de aproximadamente 15 dias enquanto que sólidos apresentam tempo de residência em torno de 10 vezes a do licor. Esses tempos são os mínimos que se deve esperar antes que qualquer efeito no final do circuito da precipitação seja notado. Agir antes que se tenha tempo de se avaliar a resposta de uma ação anterior é provavelmente o erro mais comum cometido por engenheiro de precipitação devido a não se levar em conta o tempo de residência envolvido. Essa é também a razão pela qual o ponto alvo intermediário tem que ser desenvolvido no circuito para se avaliar mais rapidamente as tendências.

Todo circuito de precipitação deve ser de certo modo cuidadosamente balanceado com diferentes objetivos para atingir condições ótimas de processo. Por exemplo, operando com tamanho de partícula do hidrato mais baixa tem-se maior produtividade (por apresentar área superficial mais baixa), mantendo-se os demais parâmetros constantes. Outro exemplo seria operar com a precipitação com alta temperatura, o qual resultaria uma baixa soda ocluída, mas também a uma baixa resistência em alguns casos.

O controle granulométrico é o controle mais importante num circuito de precipitação e o que predomina sobre os outros controles. O controle das frações mais finas está correlacionado, mas não é exatamente o mesmo (na realidade, um pode estar sobre controle enquanto que o outro não).

A classe de métodos denominada Monte Carlo Sequencial (SMC), também denominado de filtro de partículas, foi originalmente introduzida no início dos anos 50 pelos físicos e se tornou muito popular nos últimos anos em estatística e campos relacionados. Tais métodos são amplamente utilizados para resolver problemas sequenciais de Inferência Bayesiana. O uso da teoria Bayesiana em estatística começou a crescer a partir da década de 60, principalmente com os avanços computacionais. Essa teoria é baseada no teorema de Bayes, em que a distribuição a priori fornece as informações disponíveis da variável desconhecida antes de se levar em consideração medidas experimentais do processo em análise. A função de verossimilhança tem como objetivo corrigir a informação inicial, embora essa idéia não significa necessariamente que a informação estivesse equivocada: essa informação poderia estar incompleta, por isso essa função vai incorporando mais e mais informação, a fim de encontrar a variável desconhecida, ou seja, a distribuição a posteriori (SILVA, 2012).

O objetivo desse trabalho desenvolver um aplicativo computacional utilizando modelos matemático com base em Balanço de Massa e Filtros de Partículas. fornecendo uma ferramenta para a engenharia de processo para as tomadas de decisão no dia a dia da refinaria de alumina.

Esse trabalho, além de fornecer uma ferramenta para a engenharia de processo para as tomadas de decisão no dia a dia da refinaria de alumina tem como objetivo desenvolver a engenharia de processo no campo da modelagem. Atualmente as ferramentas utilizadas na planta são pacotes fechados, ou seja, as equações e a metodologia de cálculo não são de conhecimento do usuário. Além do mais o estudo da teoria da precipitação com sua consequente modelagem fornece conhecimento teórico para utilizar melhor qualquer ferramenta de modelagem de precipitação oferecida no mercado.

## 1.2 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O Capítulo introdutório mostra os objetivos que o trabalho pretende alcançar, as motivações que levaram ao estudo do assunto e as contribuições deixadas dentro de uma indústria como forma de fornecer uma ferramenta para a engenharia de processo para as tomadas de decisão no dia a dia da refinaria de alumina.

O Capítulo 2 aborda a revisão da literatura, procurando, enfatizar os princípios da cristalização, assim como os principais fenômenos que ocorrem em um processo de precipitação. O processo Bayer também foi abordado nesse capítulo, dando ao leitor uma visão geral do processo e mostrando onde a precipitação é inserida no mesmo.

O Capítulo 3 apresenta as definições de filtros Bayesianos com ênfase nos filtros de partículas. Os filtros de partículas são técnicas estocásticas usadas para estimar o comportamento de um fenômeno ao longo de uma trajetória utilizando dados de medidas reais e pontuais.

O Capítulo 4 descreve todo o processo de precipitação que foi abordado nesse trabalho e aborda os balanços de massa nos filtros de semente e tanques precipitadores. Em seguida o capítulo descreve o desenvolvimento dos algoritmos para criação do programa que simulará o processo de precipitação com base nas equações desenvolvidas.

O Capítulo 5 revela os resultados do programa desenvolvido em Excel-VBA. O teste do programa foi feito utilizando dados de inventário da planta, sendo possível analisar todos os dados gerados pelo software.

O Capítulo 6 traz as conclusões referentes aos resultados encontrados no presente trabalho.



## **CAPÍTULO 2**

### **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 – O ESTADO CRISTALINO**

Os três estados gerais da matéria sólido, líquido e gás representam diferentes graus dos átomos ou mobilidade molecular. No estado gasoso, as moléculas estão em constante, vigoroso e aleatório movimento. Uma massa de gás toma a forma de seu recipiente é facilmente compressível e exibe uma baixa viscosidade. No estado líquido o movimento aleatório é muito mais restrito. O volume ocupado por um líquido é limitado; um líquido apenas toma a forma da parte ocupada do recipiente, e a sua superfície livre é lisa exceto nas regiões que estão em contato com a parede do recipiente. Um líquido exibe uma viscosidade muito maior que um gás e é menos facilmente compressível. No estado sólido o movimento molecular é confinado a uma oscilação em uma posição fixa, e a estrutura rígida geralmente resiste fortemente a compressão; de fato irá sempre se faturar quando submetido a uma força de deformação (MULLIN, 2001).

Sólidos podem ser cristalinos ou amorfos e o estado cristalino se difere do estado amorfo no arranjo regular padrão das moléculas, átomos e íons constituintes em uma fixa e rígida matriz conhecida como rede cristalina (MULLIN, 2001).

Como o movimento molecular em um gás ou líquido é livre e aleatório, as propriedades físicas desses fluidos são as mesmas não importando em que direção é medida. Em outras palavras eles são isotrópicos. Sólidos amorfos, em função de seu arranjo aleatório dos seus constituintes moleculares, são sempre isotrópicos. A maioria dos cristais, no entanto, são anisotrópicos; suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas podem variar de acordo com a direção em que são medidos. Cristais pertencentes a sistema de arranjo cúbico são exceções a esta regra; sua alta simetria interna torna-o opticamente isotrópico (MULLIN, 2001).

## 2.2 – PROPRIEDADES TÉRMICAS E FÍSICAS DOS SÓLIDOS

### 2.2.1 – Massa específica

A Massa específica da maioria das substâncias sólidas puras é facilmente encontrada em manuais de propriedades físicas. A Massa específica das substâncias cristalizadas, no entanto difere dos valores da literatura devido à presença de líquido e vapores inclusos ou aderidos a superfície do cristal.

A Massa específica  $\rho_c$  teórica de um cristal pode ser calculada através dos parâmetros da rede cristalina pela seguinte relação:

$$\rho_c = \frac{nM}{VN} \quad (2.1)$$

em que  $n$  é o número de fórmulas unitárias em uma célula unitária,  $V$  é o volume da célula unitária,  $M$  massa molar da substância e  $N$  é o número de Avogadro.

A Massa específica das substâncias sólidas tem uma dependência muito baixa com a temperatura, mas essa dependência é ignorada para os propósitos da indústria de cristalização (MULLIN, 2001).

### 2.2.2 – Massa específica aparente

A Massa específica aparente  $\rho_{as}$  de uma quantidade de partículas sólidas não é uma propriedade fixa do sistema uma vez que o volume da pilha possui uma quantidade significativa de espaço vazio, normalmente preenchido por ar. A relação entre a Massa específica da partícula sólida  $\rho_s$  e a Massa específica aparente dos sólidos  $\rho_{as}$  é:

$$\rho_{as} = \rho_s \times (1 - \varepsilon) \quad (2.2)$$

Sendo  $\varepsilon$  a porosidade da fração de volume vazio, que é consideradamente dependente da forma da partícula, a distribuição granulométrica e o empacotamento das partículas (MULLIN, 2001).

### 2.2.3 – Capacidade calorífica

A capacidade calorífica de um sistema é a quantidade de energia térmica associada a uma dada mudança de temperatura a um determinado sistema e é função do estado químico e físico do mesmo (MULLIN, 2001).

Uma medida dessa energia térmica pode se quantificada em termos de quantidade conhecidas como capacidade calorífica que pode ser expresso em base mássica ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ou base molar ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (MULLIN, 2001).

### 2.2.4 – Calor de solução e de cristalização

Calor de solução é a variação de entalpia associada com a adição de uma dada quantidade de um soluto a certa quantidade de solvente. Em geral os valores de variação de entalpia em experimentos de diluição mostram que o calor de solução depende da quantidade de solvente. Quando um soluto cristaliza da sua solução, calor normalmente é liberado (geralmente designado como calor de cristalização) e a temperatura da solução aumenta (MULLIN, 2001).

Se dissolvermos 1 mol de uma substância em uma grande quantidade de solvente puro, o chamado calor de dissolução diferencial primário ou inicial (a diluição infinita) é liberado ou consumido. Se dissolvermos 1 mol de uma substância em uma grande quantidade de solução com concentração  $w$ , a quantidade liberada ou consumo de calor será ligeiramente diferente, sendo essa diferença o calor diferencial de solução. Finalmente, se dissolvermos 1 mol de uma substância em grande quantidade de solução quase saturada, obtemos o chamado calor diferencial final de dissolução, que é, em valor absoluto, idêntico ao calor de cristalização, porém com sinal oposto. Se for conhecida a dependência do calor integral de dissolução  $\Delta H^{in}$  (calor liberado ou consumido pela dissolução de 1 mol da substância em quantidade limitada de solução cuja concentração varia de  $m_{inicial}$  a  $m_{final}$ ), pode-se escrever (GIULIETTI et al., 2001):

$$-\Delta H_c = \Delta H^{in}(m_{eq}) + \left( \frac{d\Delta H^{in}(m)}{dm} \right) \quad (2.3)$$

## 2.3 – SOLUBILIDADE E SATURAÇÃO

Segundo FELDER e ROUSSEAU (2005), solubilidade de um sólido em líquido é a quantidade máxima desse soluto que pode ser dissolvida em uma quantidade específica de líquido no equilíbrio. Esta propriedade física varia consideravelmente de um par soluto-solvente para outro.

Um ponto importante a ressaltar é que a solubilidade não pode ser confundida com a habilidade que uma substância possui em dissolver-se ou liquefazer-se, isto porque a dissolução ou liquefação podem ocorrer não somente pela dissolução, mas também devido a uma reação química. A solubilidade também não depende do tamanho da partícula ou de outros fatores cinéticos, pois se o tempo for suficientemente grande, ou seja o tempo de contato com a partícula com o solvente for suficiente, até partículas de grande tamanho irão se dissolver sob determinadas condições. Mas dependem do solvente utilizado, concentração de sólidos adicionados à solução, temperatura e pressão (FIDA *et al.*, 2010).

Uma solução que contem, no equilíbrio, tanta quantidade de uma espécie dissolvida quanto é capaz de manter é chamada de saturada com esta espécie. Uma solução em equilíbrio com um soluto sólido deve estar saturada com este soluto; se não fosse assim, mais soluto se dissolveria (FELDER e ROUSSEAU, 2005).

Se uma solução saturada é resfriada, a solubilidade do soluto geralmente diminui; para que a solução resfriada retorne ao equilíbrio, parte do soluto deve sair da solução e precipitar na forma de cristais sólidos. No entanto a taxa de cristalização pode ser lenta, de tal forma que pode existir uma condição metaestável na qual a concentração de soluto é maior do que o valor de equilíbrio na temperatura de solução. Sob tais condições diz-se que a solução é supersaturada, e a diferença entre a concentração real e a de equilíbrio é chamada de supersaturação (FELDER e ROUSSEAU, 2005).

## 2.4 – FATORES QUE INFLUENCIAM A SOLUBILIDADE

De acordo com a teoria, o princípio básico para ocorrência da cristalização se deve a uma solução supersaturada que não se encontra em equilíbrio, nesta condição a solução terá condições para cristalizar. O grau de solubilidade foi alterado, mas a supersaturação não se ajusta espontaneamente para gerar a cristalização, então a adição

de semente ou redução da temperatura é utilizada para que ocorra o deslocamento termodinâmico resultando no início da cristalização (FIDA *et al.*, 2010).

Através do princípio de Le Chatelier pode ser compreendida a influência da temperatura na solubilidade de uma solução em equilíbrio, tentando alcançar um novo equilíbrio após a perturbação (MAHAN e MYRES, 2000). Para muitos sólidos dissolvidos em líquidos, a solubilidade geralmente aumenta com o aumento da temperatura, havendo o aumento da vibração das moléculas do soluto e solvente interagindo através do choque mecânico entre si, deixando a solução mais dispersa, portanto favorecendo a solubilidade do soluto. Mas quando diminuimos a temperatura, a velocidade das partículas se tornam menores por conta do aumento da viscosidade da solução levando a supersaturação do soluto no solvente (RODRIGUES, 2009).

A solubilidade também depende fortemente da presença das espécies dissolvidas no solvente e do excesso ou falta de um íon comum já presente na solução, pois quando ocorre o aumento da concentração de um dos componentes envolvidos na reação, esta tende a deslocar-se no sentido de formação do produto para chegar ao equilíbrio diminuindo a solubilidade da substância resultando na sua precipitação. Partindo do princípio de Lê Chatelier uma solução quando perturbada através da temperatura, reage expandindo suas moléculas e tornando o soluto mais diluído pelo solvente, diminuindo a concentração do soluto.

A supersaturação da solução relacionada a um de seus componentes pode ser definida como a diferença entre a concentração real do soluto considerado e a concentração de equilíbrio em condições idênticas, isto é, sua solubilidade na solução dada (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Para o sistema de solução supersaturada de aluminado de sódio, um número de diferentes definições para a supersaturação tem sido mostrado na literatura. Estas são expressas em termos de concentração em espécie de alumina no licor,  $A$  em gramas por litro e concentração cáustica total,  $C_{NaOH}$ , também em gramas por litro, qual combina o hidróxido livre e concentração de aluminato de sódio. A definição para supersaturação que aparece na literatura da cristalização da gibsita são (ILIEVSKI, 2001).

$$\Delta A = A - A_{eq} \quad (2.4)$$

$$\alpha = \frac{A}{A_{eq}} \quad (2.5)$$

$$\partial = \frac{A - A_{eq}}{A_{eq}} \quad (2.6)$$

$$s = \frac{A - A_{eq}}{C_{NaOH}} \quad (2.7)$$

Sendo  $A$  a concentração de alumina em solução,  $A_{eq}$  (alumina em equilíbrio) representa a quantidade de alumina residual que estará presente no licor em determinadas condições e  $C_{NaOH}$  é a concentração cáustica do licor.

$$A_{eq} = C_{NaOH} \exp \left[ 4,736 - \left( \frac{2193,6}{T + 273,13} \right) + 0,1217M + 0,009Carb \right] \quad (2.8)$$

$$M = \frac{N}{53} + \frac{CARB}{106} + \frac{Na_2SO_4}{142} + \frac{NaCl}{58} \quad (2.9)$$

Em que,

$C_{NaOH}$  = Concentração cáustica (g/l)

$CARB = Na_2CO_3 = TTS$  (~300g/l) -  $C_{NaOH}$  (g/l)

$Na_2SO_4$  = sulfato (g/l)

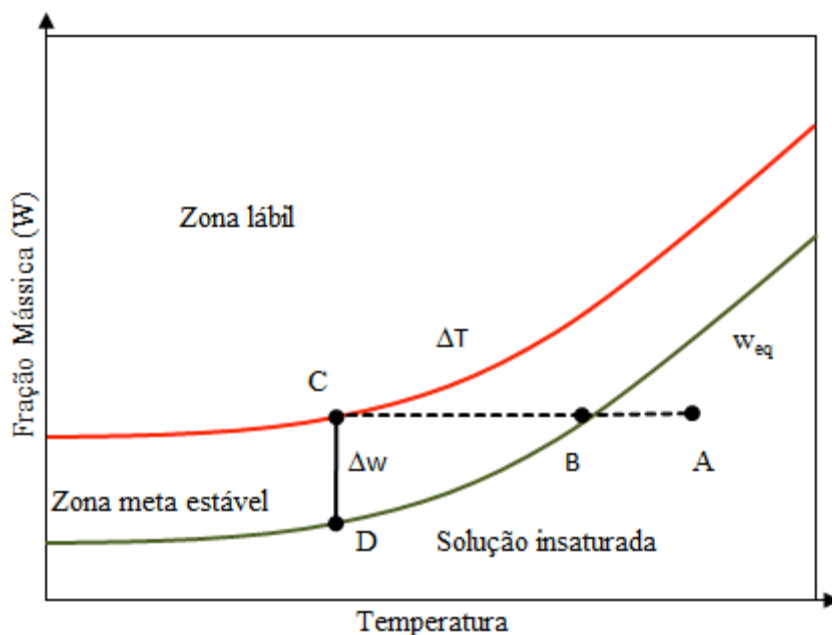
$Carb$  = Carbônico Orgânico

$T$  = temperatura do fluido (°C)

$A_{eq}$  = Alumina em equilíbrio

#### 2.4.1 – Largura da zona metaestável

O diagrama de fases de um sistema binário sólido-líquido que possui uma dependência positiva da solubilidade com a temperatura, é mostrado esquematicamente na Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Diagrama de fases de um sistema binário condensado com a fronteira da metaestável representada. Fonte: GIULIETTI *et al.* (2001).

O resfriamento de uma solução subsaturada parte do ponto (A) e passa pelo ponto (B) pertencente a curva de solubilidade. Neste ponto, a solução está saturada e deverá estar em equilíbrio com a fase sólida correspondente, se houver. O resfriamento subsequente leva ao estado em que a concentração do soluto é maior que ao equilíbrio e a solução está, então, supersaturada. Apesar disso, nenhuma formação espontânea de cristais ocorre de imediato, ou seja, não há formação até que o ponto (C) seja atingido. Esse ponto denota a limite da zona meta estável sob dadas condições. A fronteira da zona metaestável pode ser expressa pelo máximo sub-resfriamento atingido,  $\Delta T_{\text{máx}}$  (interseção BC), ou pela correspondente supersaturação máxima atingida,  $\Delta w_{\text{máx}}$  (interseção CD) (GIULIETTI *et al.*, 2001).

A criação da supersaturação ao longo de (BC) corresponde ao método politérmico. Nesse caso, quando a solução passa por uma evaporação isotérmica a interseção (DC) ocorrerá. Quanto a fronteira da zona metaestável, quase paralela a curva de solubilidade, ultrapassa o ponto (C) (GIULIETTI *et al.*, 2001).

## 2.5 – PRECIPITAÇÃO

A precipitação é uma forma particular de cristalização que ocorre em elevados níveis de supersaturação de solução de aluminato de sódio.

Processo de precipitação não semeado tende a ser gelatinosos ou formam cristais muito pequenos que são difíceis, se não impossível, de se filtrados e lavados. Processos semeados, no entanto, formam partículas de tamanhos bem maiores que são mais convenientes de serem manuseados em processos subsequentes (GROENEWEG, 1972).

A precipitação é uma operação importante dentro do processo Bayer, na qual ocorre a separação do tri-hidróxido de alumínio contida no licor na forma solúvel. Esta acontece através dos cristais de semente de hidrato previamente precipitado que se depositam sobre a alumina em solução, ou seja, os íons de aluminato migram para a superfície de cristais de sementes para serem incorporados como parte do sólido, reduzindo o tempo necessário para precipitação e sendo uma medida de controle sobre o tamanho de partícula do produto.

Dois fundamentos são essenciais no rendimento da precipitação, sendo um deles a recuperação da máxima da quantidade de hidrato solúvel no licor e outro a produção de um produto cristalino com um tamanho de partícula apropriado para a subsequente calcinação e operação de redução para obtenção do alumínio primário. Por isso este processo deve ter uma atenção especial quanto a pureza do produto, uma vez que a principal forma de contaminação do hidrato pode ocorrer durante a precipitação (LEÃO *et al.*, 2001).

O produto da precipitação (tri-hidróxido de alumínio) são monocristais e possuem o comportamento cristalino, na forma monoclinica ou pseudo-hexagonal, difíceis de serem percebidos já que os grãos são policristais. Quando a partícula é formada de monocristais pequenos, constitui uma estrutura chamada mosaico formado através da precipitação por batelada, mas quando é formado por monocristais grandes é chamado radial obtido normalmente na precipitação contínua. Estes cristais podem mudar de tamanho através dos mecanismos de nucleação, aglomeração, crescimento e quebra (LAROCQUE, 1993).



## 2.6 – TAXA DE PRECIPITAÇÃO

A curva de solubilidade indica a que ponto o processo de cristalização pode ocorrer dado um determinado tempo.

Trabalhos experimentais feitos em determinação da curva de solubilidade indicaram que para que o processo de cristalização alcance o equilíbrio são necessários vários dias. Tanto tempo não está disponível em um processo prático então uma importante questão é como o sistema de uma planta pode alcançar rapidamente o equilíbrio. A resposta influencia o tamanho e o número de precipitadores a serem construídos e ajuda a determinar a produtividade que será esperada..

A precipitação é modelada como um reator de tanque-agitado contínuo (CSTR). O tempo de residência em um tanque precipitador é tipicamente na ordem de 2 horas e o tempo em que a corrente de alimentação do tanque se misture com o conteúdo do tanque é na ordem de minutos. Assim todo o material dentro do tanque pode ser assumido estar nas mesmas condições do material que transborda do tanque e essas propriedades usadas para os cálculos de precipitação (SysCAD DOCUMENTATION, 2015).

Assumindo que o crescimento de partícula é o único mecanismo de precipitação da alumina, MISRA e WHITE (1971) concluíram que:

$$\frac{dA}{dT} = k_G \times SAL \times \left( \frac{A_0 - A_{eq}}{C} \right) \quad (2.10)$$

Em que  $k_G$  é o fator de taxa de crescimento que é calculado da seguinte forma:

$$k_G = K \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Usando a Eq. (2.9) o balanço global no precipitador é dado por

$$SPR = \frac{k_G \times \left( \frac{A_0 - A_{eq}}{N} \right)^2}{SSA} \quad (2.12)$$

Em que,

SPR = Taxa específica de precipitação

A = Concentração de alumina que entra no tanque.

$A_{eq}$  = Concentração de alumina em equilíbrio.

C = Concentração cáustica

T = Temperatura, K

SSA = Área superficial,  $m^2 L^{-1}$ .

Na literatura uma grande variedade de equações de taxa de crescimento, a maioria variada da Eq. (2.10) discutida acima.

**Tabela 2.1** – Equações para predição de taxa de crescimento de cristais de  $Al(OH)_3$ .

Fonte: FARHADI e BABAHEIDARY (2002).

Autor	Equação	$K_0$	E (kJ/mol)
MISRA e WHITE (1971)	$k_G = K \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times (A - A_{eq})^2$	$1.96 \times 10^6$	59.8
KING (1973)	$k_G = \frac{K \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times (A - A_{eq})^2}{FC^2}$	$4 \times 10^8$	53.2
HALFON e KALIAGUINE (1976)	$k_G = 3,55 \times 10^{-4} (A - A_{eq})^2$	-	-
WHITE e BATEMAN (1988)	$k_G = \frac{K \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \left[\left(\frac{A}{C}\right) - \left(\frac{A_{eq}}{C}\right)^2\right]}{C^{0,5}}$	$7,4 \times 10^{12}$	70.7
VEESLER e BOISTELLE (1994)	$k_G = K \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times (S - S_c)^2$	$1,92 \times 10^{19}$	120.7

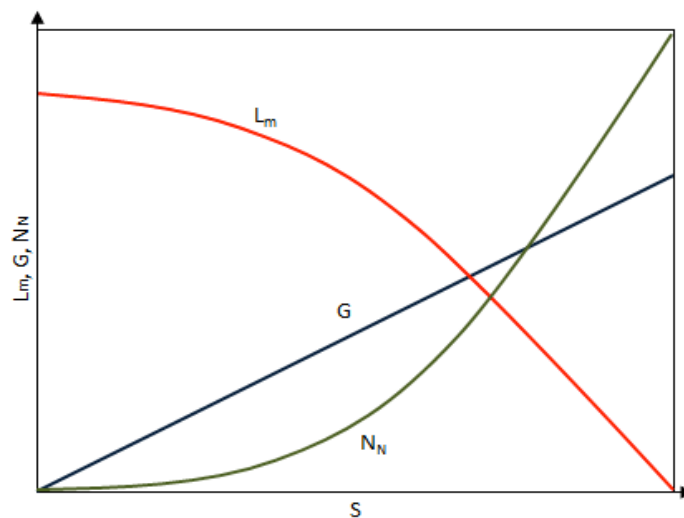
A taxa de precipitação é apenas uma variável no processo. Outras variáveis estão relacionadas à morfologia, tamanho e distribuição das partículas. Tais partículas sofrem alterações ao longo do processo de precipitação através dos fenômenos de nucleação, crescimento, aglomeração e quebra (LEÃO *et al.*, 2001).

## 2.7 – NUCLEAÇÃO

A formação de núcleos cristalinos, a nucleação, é um processo que define o tamanho dos cristais do produto, suas propriedades físicas e pureza (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Para GIULIETTI *et al.* (2001), o requisito fundamental para a operação de um processo de cristalização é o controle do número de cristais gerados, isto é, da velocidade de nucleação.

A Figura 2.2 abaixo mostra que com o aumento da supersaturação ( $s$ ), a velocidade ou taxa de crescimento cristalino ( $G$ ) aumenta quase linearmente e a velocidade ou a taxa de nucleação ( $N_N$ ), inicialmente desprezível, cresce rapidamente em supersaturações maiores. Essa dependência se reflete no tamanho médio dos cristais ( $L_m$ ), de forma que, para supersaturações maiores, o tamanho médio dos cristais diminui significativamente (GIULIETTI *et al.*, 2001).

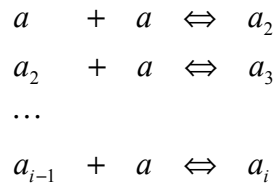


**Figura 2.2** - Efeito da supersaturação na cristalização. Fonte: GIULIETTI *et al.* (2001).

### 2.7.1 - Nucleação primária

Segundo GIULIETTI *et al.* (2001), a nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais o nascimento dos cristais ocorre na ausência de cristais; se a solução é absolutamente pura, a nucleação ocorre por mecanismo de nucleação homogênea, enquanto na presença de substâncias sólidas estranhas ao meio (pó, colóides e paredes do cristalizador), a nucleação ocorre de forma heterogênea.

De acordo com a teoria clássica de nucleação, minúsculos grupos de partículas, clusters, são formados na solução da seguinte forma:



Em que (a) são as unidades elementares de construção do cristal. Quando os clusters atingem um tamanho crítico L, correspondente a solubilidade de tais partículas, suas forças atrativas prevalecem sobre a ação de partículas próximas, presentes na solução, e o núcleo permanece estável e continua a crescer, transformando-se em um cristal.

### 2.7.2 - Nucleação secundária

Conforme discutido anteriormente a nucleação é o mecanismo pelo qual novos cristais são formados. Segundo ILIEVSKI (1991), para os sistemas industriais e de laboratório da indústria do alumínio, o mecanismo de nucleação é a nucleação secundária. Segundo o autor a nucleação secundária pode ser definida como a que ocorre apenas pela presença de cristais de materiais já cristalizados.

Segundo estudos realizados por MISRA (1970), não há formação de núcleos primários a temperatura de 75°C ou acima. BROWN (1974), em seus estudos sobre mecanismo de nucleação reportou que não há nucleação a temperaturas de 77°C ou acima. ILIEVSKI (1991) em seu trabalho de modelagem de aglomeração em precipitadores contínuos e em bateladas para soluções de aluminato de sódio supersaturada reportou que todos os experimentos foram realizados a temperaturas de 78 – 79°C e nenhuma nucleação foi observada.

Uma análise da importância dos modelos clássicos de nucleação para a descrição da cinética de nucleação em cristalizadores industriais pode levar as seguintes conclusões: uma supersaturação muito elevada é necessária para romper a barreira energética da nucleação homogênea, supersaturação esta jamais alcançada em cristalizadores industriais (pelo menos para substâncias solúveis). A nucleação heterogênea sem dúvida requer supersaturações menores, mais ainda muito elevadas

para garantir um crescimento cristalino regular. O atrito e a quebra de cristais, devido a colisões com o agitador e as paredes do cristalizador, podem ser considerados fontes de formação de novos cristais. Esses efeitos existem em suspensões densas, mas certamente não são a fonte principal de formação de novos cristais. O efeito incontestável da superfície cristalina serve como uma explicação satisfatória para o fato de a nucleação ocorrer em cristalizadores industriais mesmo em supersaturações muito baixas, permitindo, simultaneamente, o crescimento regular de cristais (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Segundo GIULIETTI *et al.* (2001), há diversos mecanismos de nucleação secundária que são conhecidos, e ocorrem provavelmente simultaneamente. Um dos mecanismos de nucleação secundária é a nucleação por contato. Esse tipo de mecanismo baseia-se no fato de a superfície do cristal não ser completamente lisa e conter inúmeras imperfeições, de diversos tamanhos, chamadas de “montes e vales”. O impacto de um ou outro corpo sólido nessa superfície atua em uma área superficial muito menor de que no caso de uma face lisa; tais forças podem quebrar esses pequenos montes e os microcristais poderão agir como núcleos cristalinos.

Outro mecanismo de nucleação secundária é a nucleação devido ao cisalhamento do fluido. Nesse mecanismo, a solução escoando sobre o cristal pode criar uma tensão de cisalhamento capaz de soltar blocos de partículas ou mesmo microcristais comparáveis ao núcleo crítico. Forças hidrodinâmicas atuando perpendicularmente à superfície do cristal, cujos gradientes diminuem com a distância de aproximação de dois cristais próximos, são suficientes e um contato direto das partículas não é necessário para a geração de núcleos (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Outro modelo baseou-se na afirmação de que próximo à superfície do cristal formam-se clusters ou blocos, mais ou menos orientados, que podem ser facilmente removidos da camada intermediária para a solução, escoando pelo cristal e gerando novos núcleos cristalinos (GIULIETTI *et al.*, 2001).

## 2.8 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O crescimento de cristais é um processo de difusão modificado pelo efeito de superfícies sólidas em que o crescimento ocorre. As moléculas ou íons do soluto atingem as faces de um cristal em crescimento por difusão através da fase líquida.

O crescimento dos cristais de tri-hidróxido de alumínio acontece através do aumento do cristal em relação a um período de tempo, pela deposição de novas camadas, ou seja, o acúmulo de material cristalino na superfície da semente. As taxas de crescimento são em geral baixas levando a elevados tempos de residência na precipitação. Todas as partículas crescem à mesma taxa linear, normalmente relacionado a uma face do cristal, esta taxa é favorecida positivamente pela temperatura e supersaturação como se pode observar pela expressão a seguir (LEÃO *et al.*, 2001):

$$LGR = \frac{dL}{dt} = K \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (A_t - A_{eq})^2 \quad (2.13)$$

Em que,

$LGR$  = taxa linear de crescimento

$L$  = dimensão do cristal

$A_t$  = concentração de alumina, g/l

$K$  = constante linear de crescimento

$E$  = Energia de Ativação, cal/g mol

$R$  = 1,9872 cal/g mol K

$T$  = Temperatura, K

$A_{eq}$  = concentração de alumina no equilíbrio, g/l

Se a taxa linear de crescimento for baixa, o crescimento é lento e a redissolução (com raio de partícula menor que o raio crítico) pode ocorrer, suavizando a superfície das partículas. Isto se deve ao fato das superfícies rugosas apresentarem maior solubilidade do que as suaves. Logo, a baixa taxa de crescimento implica em partículas com superfície suave. Sendo importante salientar que, apesar da temperatura favorecer a taxa de crescimento, temperaturas elevadas aceleram a dissolução e, conseqüentemente, contribuem para a formação de superfícies suaves. (LEÃO *et al.*, 2001).

## 2.9 – AGLOMERAÇÃO

Aglomerção é um importante estagio do processo Bayer onde o tamanho inicial das partículas de gibsite começa a aumentar (ANDREW et al., 1999).

É um processo através do qual pequenas partículas colidem e aderem umas às outras, formando partículas maiores. A cementação das partículas aderidas ocorre por deposição de partículas entre elas.

Os principais fatores que influenciam a aglomeração são supersaturação, temperatura, tamanho e forma das partículas de semente, tempo de residência e impurezas (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

Quanto maior a supersaturação, maior o número de colisões entre as partículas e, conseqüentemente, maior a aglomeração. Vale salientar que a adesão das partículas requer deposição de material sobre elas, pois sem tal deposição, os agregados formados após as colisões não se transformam em aglomerados (SEYSSIECQ *et al.*, 1998).

O processo de aglomeração também envolve forças de atração entre as partículas e isso depende da maior ou menor facilidade de deslocamento das partículas no meio. Assim, aumentando-se a temperatura, a viscosidade do licor diminui e facilita a interação entre as partículas, auxiliando a aglomeração. A diminuição da temperatura, em contrapartida, desfavorece a aglomeração e torna o licor mais viscoso (LEÃO *et al.*, 2001).

## 2.10 – O PROCESSO BAYER

O processo Bayer é um processo químico de obtenção do hidróxido de alumínio, através do beneficiamento do minério de bauxita.

A Bauxita é o minério mais comum para a produção de alumina e de alumínio. É uma rocha laterítica, ou seja, é uma rocha que resulta da ação do intemperismo sobre outros tipos de rocha, constituída essencialmente por um ou mais dos hidróxidos de alumínio, tais como gibsite, diásporo e boemita, óxido e hidróxido de ferro, caulinita, óxido de titânio e minerais residuais e traços de outros elementos. A classificação industrial de uma bauxita depende dos teores de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ , e da espécie mineralógica do hidróxido de alumínio presente, sendo os melhores graus os que têm maior teor de  $Al_2O_3$  e menor teor de  $SiO_2$  presente (PERSIO, 1989).

A bauxita é escavada, homogeneizada escavado, homogeneizado entre as várias minas e moída via úmida com uma solução de soda cáustica, aluminato de sódio e carbonato de sódio. A moagem tem como principal objetivo aumentar a exposição de

contato do hidróxido de alumínio contida na bauxita, denominada gibsitita, com a soda cáustica para obter alto grau de conversão da reação (MISRA 1970).

A polpa proveniente da moagem é digerida em reatores tipo autoclaves à temperaturas de em torno de 140°C e pressão de 7 atm, em uma solução com alta concentração cáustica (MISRA 1970).

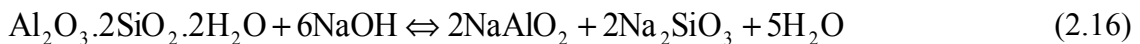
Após um tempo de residência adequado, tem-se uma reação de solubilização entre o hidróxido de sódio e o hidróxido de alumínio (MISRA 1970).



A reação acima é reversível e quando ocorre no sentido da dissolução do hidróxido de alumínio é endotérmica; no sentido inverso, denominada cristalização é exotérmica.

Na etapa da digestão, além da reação de dissolução alumina na soda cáustica, também ocorre a reação da soda caustica com impurezas como SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CO<sub>3</sub>, formando precipitados de compostos insolúveis.

Entre as reações de impurezas, a que se destaca pelo impacto no processo é a reação entre a caulinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) com o hidróxido de sódio, formando precipitados insolúveis, de acordo com BELL (1970) os quais representam um dos maiores custos nos processo, pois é uma perda irreversível da matéria – prima NaOH, citada por PEARSON (1955). Esta é denominada reação de dessilicação representada pelas etapas abaixo.



Estudos sobre essas reações foram desenvolvidas por PERRY (1970) que verificou a presença de diferentes formulas para o produto de dessilicação, OKU e YAMADA (1971) e PEVZNER *et al.* (1975) estudaram a taxa de reações de dessilicação e meios para otimização da mesma.

A polpa proveniente dos digestores é resfriada em tanques flash por expansão a baixa pressão. O vapor proveniente destes tanques é utilizado para pré aquecer a solução cáustica que é bombeada para os digestores.



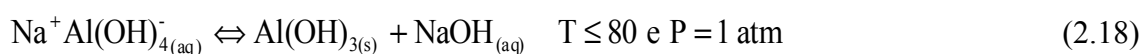
Após os digestores, tem-se uma solução cáustica com alta concentração de aluminato de sódio, com resíduos de bauxita insolúveis (denominado de lama vermelha na indústria da alumina). Essa lama é constituída principalmente por óxido de ferro, quartzo, alumínio silicatos de sódio, dióxido de titânio e carbonato de cálcio. Esse resíduo é separado da solução de aluminato de sódio por decantação e posteriormente lavado e filtrado antes de ser descartado no depósito de rejeito. A solução da lavagem é misturada como licor levando a uma diluição da solução cáustica rica em aluminato de sódio.

O licor de aluminato de sódio, após a etapa de separação da lama é enviada para filtros de pressão verticais onde as partículas de lama ainda presente no licor são removidas.

Após a filtração a solução rica em aluminato é resfriada em tanques flash por expansão á vácuo, para promover o sentido inverso da reação ocorrida na etapa da digestão. O vapor liberado pela expansão é aproveitado para pré-aquecer a solução cáustica que vai no sentido da digestão e moagem.

A solução cáustica rica em aluminato resfriado, é enviado para cristalizadores que junto com a semente de hidróxido de alumínio, promovem a precipitação do hidróxido de alumínio.

A reação de precipitação se divide fisicamente em duas etapas. A primeira é aglomeração de partículas sólidas de semente adicionada nos cristalizadores e a segunda é a formação de precipitados entre as partículas aglomeradas, resultando em aglomerados cristalizados de hidróxido de alumínio, tal como:



Com adição de semente de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Estas partículas aglomeradas e precipitadas são classificadas de acordo com a sua granulometria em tanques classificadores gravimétricos ou por hidrociclonagem, separando o material grosso em produto e o fino em semente para os cristalizadores. As partículas grossas da classificação são filtradas e lavadas com condensado para a retirada da solução cáustica da partícula e calcinados gerando assim, a alumina, conforme equação 2.19, principal matéria prima para a produção do alumínio e também aplicada na indústria de refratários, vidros, resinas e tintas.



Dependendo do grau de calcinação, a alumina obtida numa faixa de temperatura de processo de 900 a 1500°C, de acordo com FISH e FRENCH (1955), pode ser denominada de alumina gama, que é solubilizada em processo eletrolítico junto com criolita e alumina alfa que atinge um alto grau de estabilidade molecular.

A solução cáustica, agora com baixa concentração de aluminato de sódio, passa por evaporadores, cujo principal objetivo é retirada de água de diluição. Além disso, tem-se a adição de solução de NaOH após a etapa de evaporação, para ajustar a concentração de hidróxido de sódio da solução cáustica para o processo da digestão.

Pela observação da Figura 2.3, nota-se que esse processo é um circuito fechado denominado de circuito do licor. O balanço de massa é muito importante para manter o nível dos tanques e, como consequência, aumentar o tempo de residência do licor na planta, que favorece o rendimento da reação da cristalização.

Se o volume de licor na planta for muito alto, aproximando-se da capacidade máxima dos tanques, pode ocorrer transbordo ocasionando sérios problemas ambientais e operacionais.

O balanço de massa no circuito do licor é controlado pela entrada e saída de água do processo, aumento a saída de água pela evaporação ou reduzindo a entrada pela filtração.



## CAPÍTULO 3

### FILTRO DE PARTÍCULA OU MÉTODO DE MONTE CARLO SEQUENCIAL

Método Monte Carlo Sequencial (SMC), também denominado de filtro de partícula, foram originalmente introduzidos no início dos anos 50 pelos físicos e se tornaram muito populares nos últimos anos em estatística e campos relacionados. Por exemplo, eles são amplamente utilizados para resolver problemas sequenciais de Inferência Bayesiana como em séries temporais aplicada em finanças, processamento de sinais e robótica.

O método SMC é uma aproximação de sequência de distribuição de probabilidade de interesse utilizando um grande conjunto de amostras aleatórias, nomeadas de partículas. Estas partículas são propagadas ao longo do tempo, junto com uma Amostragem por Importância (SI) e com mecanismo de reamostragem. O número de partículas quando tende ao infinito, têm – se uma convergência assegurada pela Lei Fraca dos Grandes Números. Por isso, muitas pesquisas são dedicadas para as estratégias eficientes de amostragem, a fim de levar essas amostras para regiões de alta probabilidade. (SILVA, 2012)

#### 3.1 - DEFINIÇÕES BÁSICAS

Seja  $\{x_t, t \in N\}$  a variável de estado, não observável, que segue um processo de Markov. Seja  $\{z_t, t \in N\}$  a variável observável. Suponha que  $p(x_0)$  é a distribuição inicial das variáveis de estado e  $p(x_t|x_{t-1})$  a distribuição de probabilidade que descreve a transição da variável de estado. A distribuição marginal da variável de observação (Verossimilhança) é dada por  $p(z_t|x_{t-1})$ . E sendo, as observações  $\{z_t, t \in N\}$  são condicionalmente independentes dado  $\{x_t, t \in N\}$ . Ou seja:

$p(x_0)$  → Distribuição inicial da variável de estado;

$p(x_t|x_{t-1})$  → Equação de transição da variável de estado;

$p(z_t|x_{t-1})$  → Distribuição marginal da variável de observação (SILVA, 2012).

### 3.2 - PROBLEMAS DE ESTIMAÇÃO DO ESTADO

Para analisar ou fazer inferência sobre sistemas dinâmicos ou modelos de evolução do estado, faz-se uso de dois modelos: Um que descreve a evolução do sistema no decorrer do tempo e o outro relacionado com a medida, que pode ser indireta, da variável do estado.

Considerando-se aqui o modelo evolução da variável de estado, dado pelo vetor  $x$  segundo a Eq. (3.1)

$$x_t = f_t(x_{t-1}, v_{t-1}) \quad (3.1)$$

Onde subscripto  $t$  representa o tempo em um instante, que varia de um tempo inicial até um tempo final no sistema dinâmico. O vetor  $x \in R^{n_x}$  é chamado de vetor de estado, que contém as variáveis que serão estimadas. Esse vetor avança de acordo com a evolução do estado dado pela Eq. (3.1), onde  $f$  é considerada nos casos mais gerais, uma função não-linear das variáveis de estado e do vetor  $v \in R^{n_v}$ , que representa o ruído do estado na forma de uma distribuição independente e identicamente distribuído.

Considere-se o modelo de observação dado pela Eq. (3.2):

$$z_t = h_t(x_t, n_t) \quad (3.2)$$

Onde as medidas são dadas por  $z \in R^{n_z}$  avaliadas no tempo. As medidas são relacionadas com a variável de estado  $x$  através da função  $h$  que pode ser não-linear. Também, têm-se os ruídos dos dados observados, que são representados pelo vetor  $n \in R^{n_n}$ .

A avaliação do modelo de evolução do estado dado pelas Eqs. (3.1) e (3.2) é baseado nas seguintes suposições:

1. A sequência  $x_t, t = 1, 2, 3, \dots$ , é um processo Markoviano, isto é,

$$\pi(x_t | x_0, x_1, \dots, x_{t-1}) = \pi(x_t | x_{t-1}) \quad (3.3)$$

2. A seqüência  $z_t, t=1,2,3,\dots$ , é um processo Markoviano com respeito a historia de  $x_t$ , isto é,

$$\pi(z_t|x_0, x_1, \dots, x_{t-1}) = \pi(z_t|x_t) \quad (3.4)$$

3. A seqüência  $x_t$  depende somente da sua observação passada, somente através da sua própria história, isto é

$$\pi(x_t|x_{t-1}, z_{1:t-1}) = \pi(x_t|x_{t-1}) \quad (3.5)$$

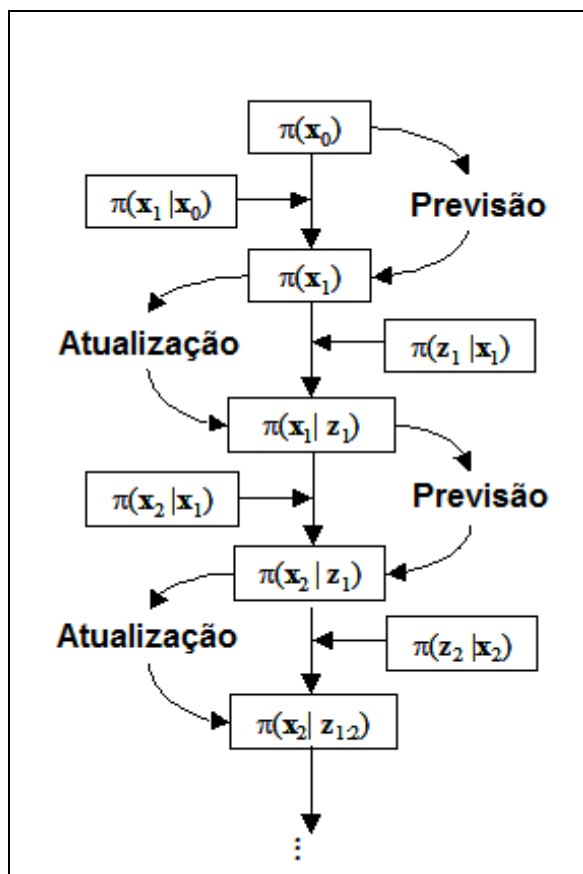
Em que  $\pi(\mathbf{a}|\mathbf{b})$  denota a probabilidade condicional de um determinado  $\mathbf{a}$  dado  $\mathbf{b}$ .

Além disso, para a evolução do modelo de observação dado pelas Eqs. (3.1) e (3.2) presume-se  $i \neq j$  para os vetores de ruído  $v_i$  e  $v_j$ , assim como  $n_i$  e  $n_j$ , e são mutuamente independentes entre si. Os vetores  $v_i$  e  $v_j$  são também independentes para todo  $i$  e  $j$  (KAPIO e SOMERSALO, 2004).

Diferentes problemas podem ser considerados como modelo de observação e evolução, a saber, (KAPIO e SOMERSALO, 2004):

- O problema de previsão de estado cujo objetivo é estimar  $\pi(x_t|z_{1:t-1})$ ;
- O problema de filtro de estado cujo objetivo é estimar  $\pi(x_t|z_{1:t+p})$ ;
- O problema de suavização com retardo fixo (*fixed-lag domain smoothing problem*) de estado cujo objetivo é estimar  $\pi(x_t|z_{1:t+p})$ , onde  $p \geq 1$  é o retardo fixo;
- O problema de suavização com domínio inteiro (*whole-domain smoothing problem*) de estado cujo objetivo é estimar  $\pi(x_t|z_{1:t})$ , onde  $z_{1:t} = \{z_i, i=1,2,\dots,t\}$  é toda seqüência medida.

Assumindo que  $\pi(x_0|z_0) = \pi(x_0)$  é uma informação conhecida (a priori), a densidade de probabilidade a posteriori  $\pi(x_t|z_{1:t})$ , é o objetivo do problema de filtro. Ela pode ser obtida através dos filtros “Bayesianos” através de duas etapas: previsão e atualização, como mostra a Figura 3.1 que ilustra o processo.



**Figura 3.1** - Passos da Predição e atualização para filtros Bayesianos. Fonte: KAIPIO e SOMERSALO (2004).

### 3.3 - FILTROS BAYESIANOS

A estratégia dos filtros bayesianos é usar uma informação disponível para gerar uma densidade de probabilidade a priori,  $p(x_{t-1})$ , sobre o modelo de espaços de estados, e em seguida formular uma função de verossimilhança,  $p(z_t|x_{t-1})$ , que relaciona os estados de observações com os dados simulados. Assim, o cálculo dos estados é realizado pela função de densidade de probabilidade a posteriori,  $p(x_t|z_t)$ , dada pelo teorema de Bayes, abaixo:

$$p(x_t|z_t) = \frac{p(z_t|x_{t-1})p(x_{t-1})}{p(z_t)} \tag{3.6}$$

Na qual  $p(z_t)$  é dado pela Eq. (3.7)

$$p(z_t) = \int p(z_t | x_{t-1}) p(x_{t-1}) dx_{t-1} \quad (3.7)$$

Onde o objetivo é calcular para cada tempo, a distribuição a posteriori  $p(x_{t-1} | z_t)$  correspondente.

### 3.3.1 - Integração de Monte Carlo

A idéia da integração de Monte Carlo é encontrar a solução da integral  $I = \int f(x) dx$  utilizando uma grande quantidade de amostras do integrando, como mostra a equação (3.3.1.a)

$$I = \int f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\xi_i)}{p(\xi_i)} \quad (3.8)$$

Onde as amostras  $\xi_i$  estão distribuídas de acordo com a função de distribuição de probabilidade  $p(x)$  (i.e.  $p(x) \geq 0, \int p(x) = 1$ ) (KALOS e WHITLOCK, 1986). Em que, é necessário que a função de distribuição de probabilidade seja não nula em partes do domínio  $\Omega$ , e que  $f(x)$  seja não nula também. Pela lei dos grandes números, tem-se que a probabilidade apresenta seu valor exato da integral convergindo para 1, através da aproximação usando  $N$  grande, como mostra a Eq. (3.8)

$$P = \left( \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\xi_i)}{p(\xi_i)} - I \right| < \epsilon \right) \rightarrow 1 \text{ Para } \epsilon > 0, N \rightarrow \infty \quad (3.9)$$

### 3.3.2 - A amostragem por importância

O cálculo da distribuição a posteriori e das estimativas  $I$  usando a Eq. (3.8), que geralmente são complexos para problemas não-lineares e com erros não gaussianos, despertam um grande desafio para os pesquisadores. Por isso, a fim de superar esse problema os filtros de partículas apresentaram uma abordagem baseada na *amostragem por importância* (MARSHALL, 1956), na qual o objetivo é estimar a distribuição a



posteriori, usando um conjunto de partículas e uma distribuição (denominada de distribuição por importância) que aproxime a distribuição a posteriori.

Adotando  $\boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t})$  como a distribuição por importância, a amostragem será realizada a partir desta distribuição, que é gerada por uma amostra independente e identicamente distribuída (i.i.d.). Assim, tomando a integral  $I$  igual a

$$I = \int f_t(\bar{X}_{0:t}) p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t} \quad (3.10)$$

Onde,  $f_t : R_t \rightarrow R$  é integrável com respeito à  $p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t})$  e  $\bar{X}_t = \{x_j, j = 0, \dots, t\}$  representante de todos os estados a serem estimados no tempo  $t$ . Normalmente usa-se  $f_t(\bar{X}_{0:t}) = \bar{X}_{0:t}$ . Agora suponha que a identidade abaixo seja válida:

$$I = \frac{\int f_t(\bar{X}_{0:t}) p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t}}{\int p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t}} \quad (3.11)$$

Multiplicando o numerador e o denominador da Eq. (3.11), por  $\frac{\boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t})}{\boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t})}$ , tem-

se a nova integral dada pela Eq. (3.12)

$$I = \frac{\int f_t(\bar{X}_{0:t}) \frac{p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t})}{\boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t})} \boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t}}{\int \frac{p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t})}{\boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t})} \boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t}} \quad (3.12)$$

Tomando  $w(x_{0:t}) = \frac{p(\bar{X}_{0:t}|Z_{0:t})}{\boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t})}$ , se tem a Eq. (3.13):

$$I = \frac{\int f_t(\bar{X}_{0:t}) w(x_{0:t}) \boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t}}{\int w(x_{0:t}) \boldsymbol{\pi}(x_{0:t}|z_{0:t}) d\bar{X}_{0:t}} \quad (3.13)$$

Na qual  $w(x_{0:t})$  é denominado peso de importância. Em seguida, pode-se obter um estimador da integral, que é dado pela Eq. (3.14)

$$I = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_t(x_{0:t}^i) w(x_{0:t}^i)}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w(x_{0:t}^i)} = \sum_{i=1}^N f_t(x_{0:t}^i) w_t^*(x_{0:t}^i) \quad (3.14)$$

Em que  $w_t^* = \frac{w(x_{0:t}^i)}{\sum_{i=1}^N w(x_{0:t}^i)}$  são denominados pesos de importância normalizados.

### 3.3.3 - A amostragem por importância sequencial

A amostragem por importância sequencial (HAMMERSLEY e HANSCOMB, 1964) é uma técnica que utiliza a implementação dos filtros bayesianos recursivos com simulação Monte Carlo; Nesta técnica, a idéia chave é representar a função densidade posteriori por um conjunto de amostras randômicas associadas com seus pesos para computar as estimativas baseadas nessas amostras e pesos.

Seja  $\bar{X}_t = \{x_j, j=0, \dots, t\}$  representante de todos os estados a serem estimados no tempo  $t$ . Os pontos da densidade posteriori no tempo  $t$  são dados por  $p(\bar{X}_t | z_t)$  e a distribuição marginal é dada por  $p(x_t | z_t)$ . E tomando  $\{\bar{X}_t^i, w_t^i\}_{i=1}^N$  medidas randômicas que caracterizam os pontos da posteriori  $p(\bar{X}_t | z_t)$ , onde  $\{\bar{X}_t^i, i=0, \dots, N\}$  são os pontos ou as partículas com  $\{w_t^i, i=0, \dots, N\}$  pesos (RISTIC *et al.*, 2004).

Portanto como visto anteriormente, tem-se a aproximação dos pesos da posteriori dado por  $p(\bar{X}_t | z_t)$ , em que os pesos são calculados usando o principio da amostragem por importância mostrada também pela Eq. (3.15).

$$w_t^i = \frac{p(\bar{X}_t^i | z_t)}{\pi(\bar{X}_t^i | z_t)} \quad (3.15)$$

Suponha que no tempo  $t-1$ , tem-se amostra da aproximação para  $p(\bar{X}_{t-1}|z_{t-1})$ . Com as medidas de  $z_t$  no tempo  $t$ , então se deseja aproximar  $p(\bar{X}_t|z_t)$  com as novas partículas. Se a densidade de importância é decomposta como (RISTIC *et al.*, 2004).

$$\boldsymbol{\pi}(\bar{X}_t|z_t) \stackrel{\Delta}{=} \boldsymbol{\pi}(x_t|\bar{X}_{t-1}, z_t) \boldsymbol{\pi}(\bar{X}_{t-1}|z_{t-1}) \quad (3.16)$$

Podendo obter as amostra de  $\bar{X}_t^i \approx \boldsymbol{\pi}(\bar{X}_t|z_t)$ , supondo que existe a amostra  $\bar{X}_{t-1}^i \approx \boldsymbol{\pi}(\bar{X}_{t-1}|z_{t-1})$  como novo estado  $x_t^i \approx \boldsymbol{\pi}(x_t|\bar{X}_{t-1}, z_t)$ .

Agora baseado no teorema de Bayes, temos a equação (3.17) a (3.21)

$$p(\bar{X}_t|z_t) = \frac{p(z_t|\bar{X}_t)p(\bar{X}_t)}{p(z_t)} \quad (3.17)$$

$$p(\bar{X}_t|z_t) = \frac{p(z_t|\bar{X}_t, z_{t-1})p(\bar{X}_t|z_{t-1})}{p(z_t, z_{t-1})} \quad (3.18)$$

$$p(\bar{X}_t|z_t) = \frac{p(z_t|\bar{X}_t, z_{t-1})p(x_t|\bar{X}_{t-1}, z_{t-1})p(\bar{X}_{t-1}|z_{t-1})}{p(z_t, z_{t-1})} \quad (3.19)$$

$$p(\bar{X}_t|z_t) = \frac{p(z_t|x_t)p(x_t|x_{t-1})}{p(z_t, z_{t-1})} p(x_{t-1}|z_{t-1}) \quad (3.20)$$

$$p(\bar{X}_t|z_t) \propto p(z_t|x_t)p(x_t|x_{t-1})p(x_{t-1}|z_{t-1}) \quad (3.21)$$

Agora fazendo as devidas substituições, tem-se a Eq. (3.23) para os pesos.

$$w_t^i = \frac{p(z_t|x_t^i)p(x_t^i|x_{t-1}^i)p(x_{t-1}^i|z_{t-1})}{\boldsymbol{\pi}(x_t^i|x_{t-1}^i, z_t)\boldsymbol{\pi}(x_{t-1}^i|z_{t-1})} \quad (3.22)$$

$$w_t^i = w_{t-1}^i \frac{p(z_t|x_t^i)p(x_t^i|x_{t-1}^i)}{\boldsymbol{\pi}(x_t^i|x_{t-1}^i, z_t)} \quad (3.23)$$

A escolha da distribuição por importância é extremamente importante, pois é ela que determina a eficiência e a complexidade do filtro de partícula e minimiza a variância dos pesos por importância. Encontrar as melhores estimativas seria escolher a distribuição por importância igual à distribuição a posteriori, ou seja,  $\boldsymbol{\pi}(\bar{X}_t|z_t) = p(\bar{X}_t|z_t)$ . Porém, o cálculo dos pesos seria muito complicado, porque envolveria a avaliação de  $p(z_t|x_t, z_{t-1})$  através de inúmeras integrações.

Por isso que normalmente é adotada a distribuição por importância igual à distribuição a priori. Logo se tem a Eq. (3.24)

$$\boldsymbol{\pi}(\bar{X}_t|z_t) = p(\bar{X}_0) \prod_{k=1}^t p(\bar{X}_k|\bar{X}_{k-1}) \quad (3.24)$$

Esse é um artifício utilizado, porque a implementação é mais fácil. Pois a equação dos pesos, Eq. (3.22), é substituída para a Eq. (3.25):

$$w_t^i = w_{t-1}^i p(z_t|x_t^i) \quad (3.25)$$

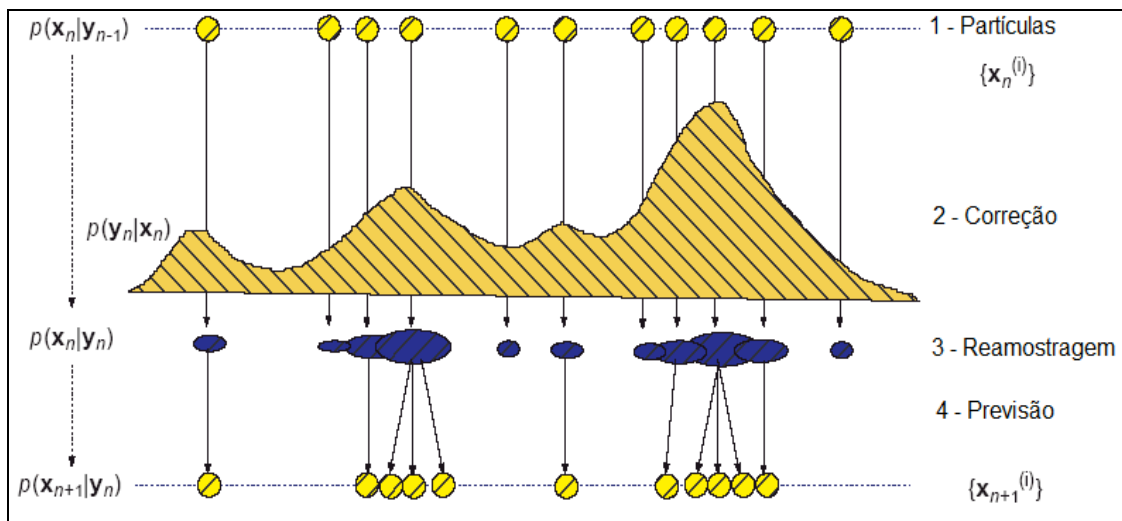
### 3.3.4 - O filtro com amostragem por importância e reamostragem sequencial

O filtro com amostragem por importância reamostragem sequencial SIR (GORDON *et al.*, 1993) pode ser derivado a partir do algoritmo SIS, qual foi criada uma etapa adicional para evitar o problema de degeneração das partículas. Esse fenômeno ocorre quando toda a amostra exceto uma tem um peso muito pequeno após algumas iterações do algoritmo do filtro de partícula padrão. A degeneração faz com que um grande esforço computacional seja feito para atualizar amostras que contribuem muito pouco para a aproximação de  $\boldsymbol{\pi}(X_t|z_t)$ . Uma medida de degeneração do algoritmo do filtro de partícula padrão é dada pelo tamanho amostral efetivo  $N_{eff}$  foi introduzido por BERGMAN (1999) e LIU e CHEN (1998) é definido pela Eq. (3.26). Valores de  $N_{eff}$  pequenos significam uma severa degeneração. Sabendo que o fenômeno da degeneração é indesejável, tem-se como objetivo tentar reduzi-lo. Um modo de tentar reduzir este efeito é escolher um valor elevado para  $N$ , o que é em

muitos casos impraticável. Por isso, o modo mais comum de reduzir este efeito é a utilização da reamostragem.

A Figura 3.2 apresenta o processo de seleção das partículas através da reamostragem. Onde (1) são as Partículas com peso uniforme no momento  $t = 0$ ; (2) são os pesos das partículas atualizados após as medições; (3) Re-Amostragem: Embora a quantidade total de partículas seja a mesma, aquelas com menor peso são descartadas e aquelas com maior peso dão origem a mais partículas próximas às regiões de maior probabilidade e (4) são as partículas com pesos uniformes no momento  $t+1$ .

Este procedimento foi inicialmente proposto por (GORDON *et al.*, 1993), denominado filtro de partículas *bootstrap* (F.P.B), que ao amostrar proporcionalmente à verossimilhança, o filtro de partículas (F.P) focaliza nas regiões da distribuição onde a verossimilhança é maior, ou seja, onde as boas aproximações significam possuir maior importância.



**Figura 3.2 - Reamostragem.** Fonte: ZHE (2002).

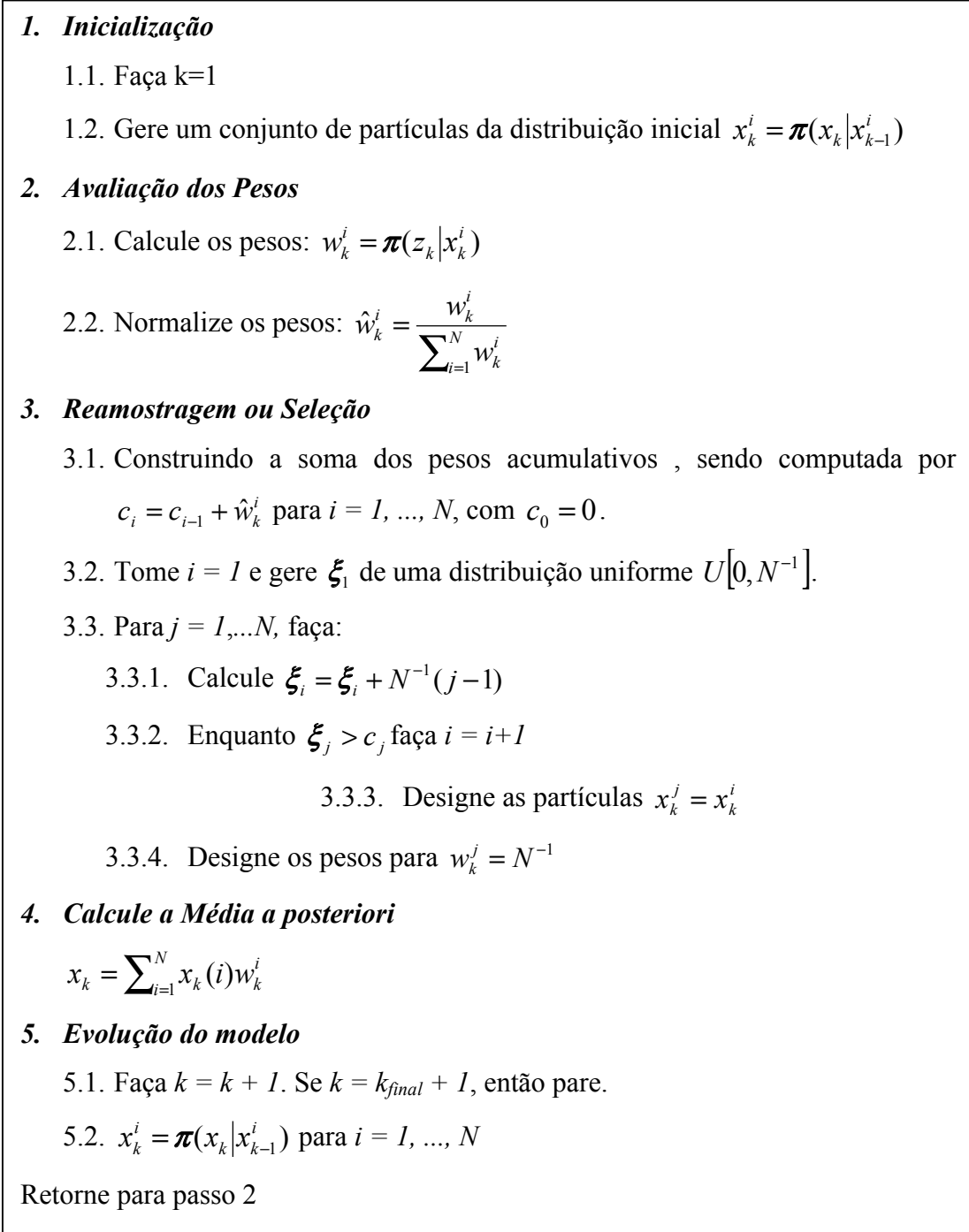
Como foi dito anteriormente, a idéia da reamostragem é eliminar as partículas com pequenos pesos normalizados. Desta forma, ocorre uma seleção pelas partículas de maior peso ou de maior importância. Uma medida da degeneração do algoritmo é o tamanho efetivo da amostra ( $N_{eff}$ )

$$N_{eff} = \frac{N}{1 + \text{var}(w_i^t)} \quad (3.26)$$

Porém, é impossível avaliar precisamente  $N_{eff}$ . Então, utiliza-se uma aproximação  $\hat{N}_{eff}$  para o valor de  $N_{eff}$ . Esta aproximação é dada por:

$$\hat{N}_{eff} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N (w_t(i))^2} \quad (3.27)$$

A reamostragem pode ser realizada quando o tamanho amostral efetivo  $\hat{N}_{eff}$  for menor que uma constante  $N_T$ , onde essa constante seria um indicador da ocorrência de degeneração. Portanto, a ideia básica da reamostragem é eliminar as amostras que têm um peso muito pequeno, mantendo apenas as amostras que têm um peso grande. Porém para que a reamostragem reduza os efeitos da degeneração, ela introduz outros problemas no filtro de partícula. O principal problema é que as amostras com pesos maiores serão selecionadas estatisticamente muitas vezes. Isso gera uma perda de diversidade amostral, já que a amostra resultante apresentará muitos pontos repetidos. Esse problema é conhecido como empobrecimento amostral, e é significativo nos processos com baixo nível de ruído (ARULAMPALAM *et al.*, 2002). A Figura 3.3 resume as principais etapas do filtro *SIR*.



**Figura 3.3** - Algoritmo do filtro de Partícula SIR.

Inicialmente, são amostradas as  $N$  partículas aleatoriamente da distribuição inicial  $p(x_0)$ . Estas partículas são denominadas de candidatas para representar a distribuição posterior no instante inicial  $t - 1$  denotando-as por  $x_{t-1}$ . A segunda etapa consiste em avaliar estas partículas, Para tal, calcule – se valor correspondente, denominado  $T$ , de acordo com o modelo utilizado. Depois, considere que neste instante  $t-1$  seja observado um valor de  $y_{t-1}$ . A proximidade destes valores é verificada

calculando – se a verossimilhança  $p(z_t|x_{t-1}^i)$ . Com isso, tem – se o peso por importância das partículas. Em seguida, normalize – se os pesos obtendo  $\hat{w}_t^{(i)}$ .

As partículas de maior peso representam as regiões de maior importância da distribuição. Depois, tem – se a etapa da seleção, onde a Reamostragem da distribuição anterior  $p(x_t|x_{t-1}^i)$  das  $N$  partículas são feitas de acordo com os pesos  $\hat{w}_t^{(i)}$ . As partículas em  $t-1$  que representam a distribuição posterior são obtidas e denominadas por  $x_{t-1}^i$ , com pesos iguais a  $\frac{1}{N}$ . E por fim, tem-se a etapa de evolução, que a partir da equação de transição  $p(x_t|x_{t-1}^i)$ , gera as partículas candidatas a representar a distribuição posterior no instante  $t$ . Repete-se o procedimento, e prossegue-se até o tempo final.

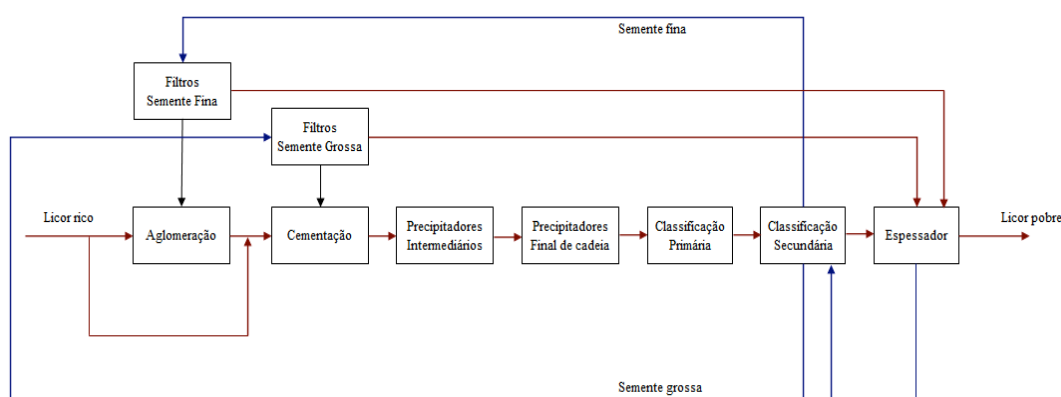
O filtro de partícula padrão tem seu principal problema na sua função de densidade de probabilidade que não depende dos dados observados. Assim, o espaço de estado é explorado sem o conhecimento das observações e o filtro poderá ser ineficiente. Com a reamostragem sendo feita em cada iteração do algoritmo, pode-ser ter uma rápida perda de diversidade amostral.



## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma dado pela Figura 4.1 é a representação do processo da precipitação que será o objeto de modelagem. Ao todo 18 tanques precipitadores fazem parte do processo, divididos em aglomeração, cementação, precipitadores intermediários e precipitadores final de cadeia. Após a precipitação o hidrato é classificado e o produto é enviado para a etapa de filtração e em seguida calcinado.



**Figura 4.1** - Fluxograma do processo de precipitação.

A aglomeração é composta por 3 tanques aglomeradores. O primeiro tanque recebe em torno de 30% da vazão de licor rico (solução cáustica rica em aluminato de sódio) e semente fina (hidrato de alumínio previamente precipitado e classificado após a etapa de precipitação) proveniente do transbordo do classificador secundário.

A etapa de cementação é composta também por três tanques. O primeiro cementador recebe o restante do licor rico, semente grossa proveniente da descarga do classificador secundário e semente fina.

Os precipitadores intermediários e precipitadores final de cadeia têm como função aumentar o tempo de residência da cadeia e conseqüentemente a produtividade da precipitação. São 10 tanques precipitadores intermediários e 2 tanques final de cadeia. O Nonoo precipitador intermediário, além do fluxo do oitavo tanque, recebe o transbordo do tanque pulmão dos filtros de hidrato que recebem a descarga do classificador primário. Todos os precipitadores intermediários possuem sistema de

resfriamento interno com objetivo de reduzir a temperatura da polpa até o último tanque com objetivo de aumentar a produtividade da precipitação.

O sistema de classificação de hidrato é composto por três etapas: classificação primária, classificação secundária e espessamento de hidrato.

O classificador primário é um classificador gravimétrico de fundo cônico que recebe todo o fluxo do último precipitador final de cadeia. A descarga do classificador alimenta a tanque de estocagem de hidrato (tanque pulmão que alimenta os filtros de hidrato e o transbordo alimenta a classificação secundária.

A etapa de classificação secundária é composta por um tanque gravimétrico cônico que recebe o transbordo do classificador primário. A descarga do classificador secundário alimenta o filtro de semente grossa que alimenta o primeiro cementador. O transbordo do classificador alimenta os filtros de semente fina que alimenta o primeiro aglomerador.

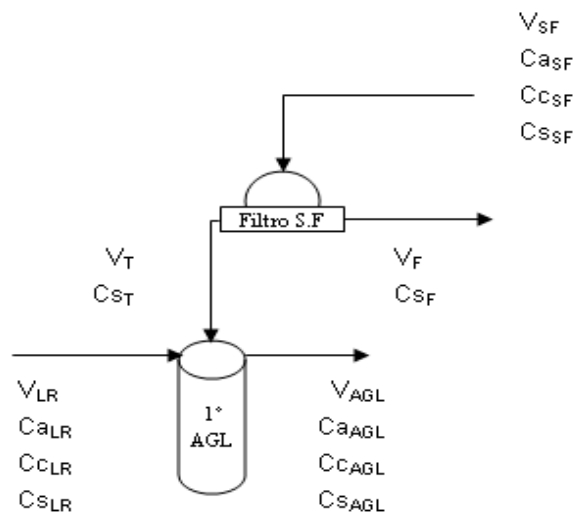
O espessador, última etapa do sistema de classificação, recebe o fluxo proveniente do transbordo de emergência do classificador secundário e o filtrado dos filtros de semente grossa e fina. Nessa etapa as partículas de hidrato são extremamente finas e para que o hidrato decante é necessário adição de floculante. A descarga do espessador alimenta o classificador secundário via tanque de estocagem de semente fina. O transbordo do espessador é enviado para os tanques de estocagem de licor que retorna para a etapa da digestão.

#### 4.1 - BALANÇO DE MASSA NA AGLOMERAÇÃO

O objetivo do balanço de massa é obter os seguintes dados na saída do precipitador:

- Concentração cáustica, g/l;
- Concentração de alumina, g/l;
- Relação alumina/cáustico;
- Concentração de sólidos, g/l;
- Vazão mássica, t/h;
- Vazão volumétrica, m<sup>3</sup>/h;
- Produção de hidrato, t/h;

O primeiro balanço de massa foi realizado na aglomeração, que de acordo com o fluxograma da Figura 4.2 acima, é a primeira etapa do processo de precipitação. A figura abaixo representa o primeiro aglomerador com os seus respectivos fluxos de entrada e saída. Percebe-se que o fluxo de semente fina antes de ser direcionado para o tanque passa por uma etapa de filtração.



**Figura 4.2** - Fluxograma do primeiro aglomerador com os respectivos fluxos de entrada e saída.

Portanto antes de realizar o balanço no primeiro aglomerador é necessário realizar o balanço de massa no filtro de semente fina para calcular a vazão de semente fina que realmente entra no primeiro aglomerador.

Do princípio da conservação da massa têm-se:

$$Entra - Sai \pm Gerado = Acúmulo \quad (4.1)$$

Considerando que o termo de geração é zero e que não há acúmulo de material no filtro temos:

$$V_{SF} = V_T + V_F \quad (4.2)$$

Em que,

$V_{SF}$  – Vazão de semente fina,  $m^3/h$ ;

$V_T$  – Vazão da torta do filtro,  $m^3/h$ ;

$V_F$  – Vazão de filtrado  $m^3/h$ ;

$Ca$  – Concentração de alumina,  $g/l$ ;

$Cc$  – Concentração de hidróxido de sódio,  $g/l$ ;

$Cs$  – Concentração de sólidos,  $g/l$ .

Aplicando a Eq. (4.1) para a massa de hidrato temos:

$$V_{SF} \times Cs_{SF} = V_T \times Cs_T + V_F \times Cs_F \quad (4.3)$$

A concentração de sólidos da semente fina  $Cs_{SF}$  é calculada de acordo com a equação abaixo:

$$Cs_{SF} = \frac{\rho_{SF} - \rho_L}{\rho_H - \rho_L} \times \rho_H \times 1000, \text{ em } g/l \quad (4.4)$$

A concentração de sólidos na torta do filtro é calculada como:

$$Cs_T = V_T \times \rho_T \times 0,8 \times 1000, \text{ em } g/l \quad (4.5)$$

Onde 0,8 corresponde ao percentual de sólidos na torta.

Colocando o termo  $V_F$  da Eq. (4.2) em função de  $V_{SF}$  e  $V_T$  e substituindo na Eq. (4.3):

$$V_{SF} \times Cs_{SF} = V_T \times Cs_T + (V_{SF} - V_T) \times Cs_F \quad (4.6)$$

E substituindo as Eqs. (4.4) e (4.5) na Eq. (4.6) e isolando o termo  $V_T$  tem-se:

$$V_T = \frac{V_{SF} \times \left( \left( \frac{\rho_{SF} - \rho_L}{\rho_H - \rho_L} \times \rho_H \times 1000 \right) - Cs_F \right)}{(\rho_T \times 0,8 \times 1000 - Cs_F)} \quad (4.7)$$

Com balanço de massa para o filtro de semente fina definido pode-se prosseguir com o balanço de massa no primeiro aglomerador.

Realizando o balanço de massa global temos:

$$V_{AGL} = V_{LR} + V_T \quad (4.8)$$

Aplicando a Eq. (4.1) para o balanço de massa de alumina obtém-se:

$$V_{LR} \times Ca_{LR} + V_T \times Ca_T - G_a = V_{AGL} \times Ca_{AGL} \quad (4.9)$$

O termo  $-G_a$  corresponde ao termo de geração da Eq. (4.1), ou seja é a taxa de precipitação de alumina. O sinal negativo indica que alumina contida no licor passa da fase líquida para a fase sólida, diminuindo a concentração final da alumina no licor após a aglomeração.

A taxa de precipitação -  $G_a$  é calculada de acordo com a Eq. (4.12):

$$G_a = SPR = \frac{1,9 \times 10^{10} \times EXP\left(\frac{-7200}{T + 272,15}\right) \times \left(\frac{A - A_{eq}}{N}\right)}{As} \quad (4.10)$$

A determinação da alumina em equilíbrio é dada pela Eq. (2.7).

Isolando  $C_a$  da Eq. (4.9) e substituindo a Eq. (4.8) em (4.9), tem-se:

$$Ca_{AGL} = \frac{V_{LR} \times Ca_{LR} + V_T \times Ca_T - G_a \times Ca_{LR}}{V_{LR} + V_T} \quad (4.11)$$

Para a determinação da concentração cáustica a equação de balanço é similar porem o termo de geração é positivo e multiplicado pela relação do peso molecular entre hidrato e a soda cáustica.

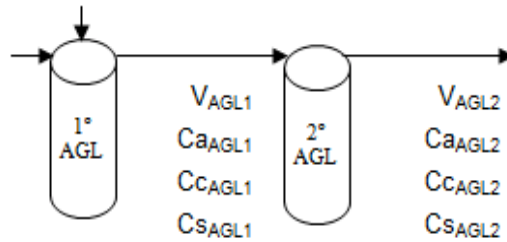
$$Cc_{AGL} = \frac{V_{LR} \times Cc_{LR} + V_T \times Cc_T + G_c \times \left(\frac{80}{236}\right)}{V_{LR} + V_T} \quad (4.12)$$

E para a concentração de sólidos na saída do tanque temos:

$$Cs_{AGL} = \frac{V_T \times Cs_T + Ga \times Ca_{LR} \times (0,654)}{V_{LR} + V_T} \quad (4.13)$$

Sendo que o fator 0,654 corresponde a relação entre o peso molecular da alumina e do hidrato.

O fluxograma abaixo representa o segundo aglomerador.



**Figura 4.3** - Fluxograma do segundo aglomerador com os respectivos fluxos de entrada e saída.

Realizado o balanço de massa temos para a alumina temos:

$$Ca_{AGL2} = \frac{V_{AGL1} \times Ca_{AGL1} - Ga \times Ca_{agl1}}{V_{AGL1}} \quad (4.14)$$

Para a concentração cáustica:

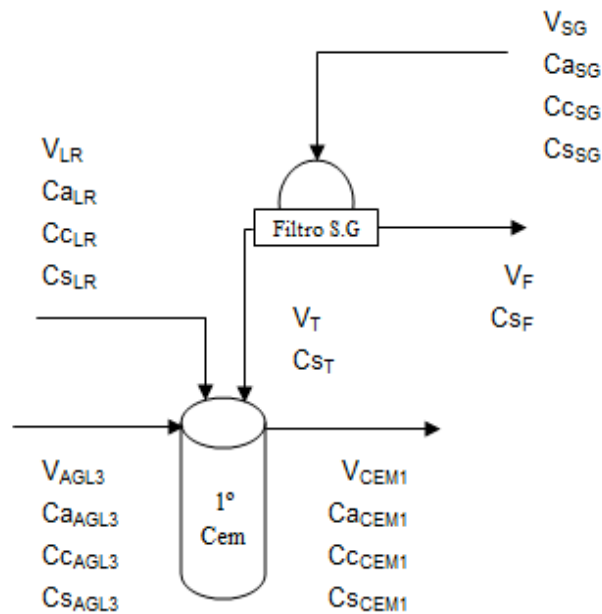
$$Cc_{AGL2} = \frac{V_{AGL1} \times Cc_{AGL1} + Gc \times Ca_{agl1} \times \left(\frac{80}{236}\right)}{V_{AGL1}} \quad (4.15)$$

E para a concentração de sólidos tem-se:

$$Cs_{AGL2} = \frac{V_{AGL1} \times Cs_{AGL1} + Ga \times Ca_{agl1} \times (0,654)}{V_{AGL1}} \quad (4.16)$$

#### 4.2 – BALANÇO DE MASSA NA CEMENTAÇÃO

Dando sequência ao balanço de massa, realizaremos o balanço na cementação. O fluxograma a seguir representa o primeiro cementador com as suas respectivas entradas e saídas.



**Figura 4.4** - Fluxograma do primeiro cementador com os respectivos fluxos de entrada e saída.

O cálculo para a vazão da torta que alimenta o primeiro cementador é o mesmo utilizado no primeiro aglomerador.

Aplicando o balanço de massa para o cálculo da concentração de alumina:

$$V_{LR} \times Ca_{LR} + V_{AGL3} \times Ca_{AGL3} + V_T \times Ca_{SG} - V_{CEM1} \times Ca_{CEM1} - Ga = 0 \quad (4.17)$$

$$V_{LR} \times Ca_{LR} + V_{AGL3} \times Ca_{AGL3} + V_T \times Ca_{SG} - (V_{LR} + V_{AGL3} + V_T) \times Ca_{CEM1} - Ga = 0 \quad (4.18)$$

$$V_{LR} \times Ca_{LR} + V_{AGL3} \times Ca_{AGL3} + V_T \times Ca_{SG} - Ga = (V_{LR} + V_{AGL3} + V_T) \times Ca_{CEM1} \quad (4.19)$$

$$Ca_{CEM1} = \frac{V_{LR} \times Ca_{LR} + V_{AGL3} \times Ca_{AGL3} + V_T \times Ca_{SG} - Ga}{(V_{LR} + V_{AGL3} + V_T)} \quad (4.20)$$

Para o cálculo da concentração cáustica:

$$Cc_{CEM1} = \frac{V_{LR} \times Cc_{LR} + V_{AGL3} \times Cc_{AGL3} + V_T \times Cc_{SG} + Gc \times \left(\frac{40}{78}\right)}{(V_{LR} + V_{AGL3} + V_T)} \quad (4.21)$$

E para o cálculo da concentração de sólidos, temos:

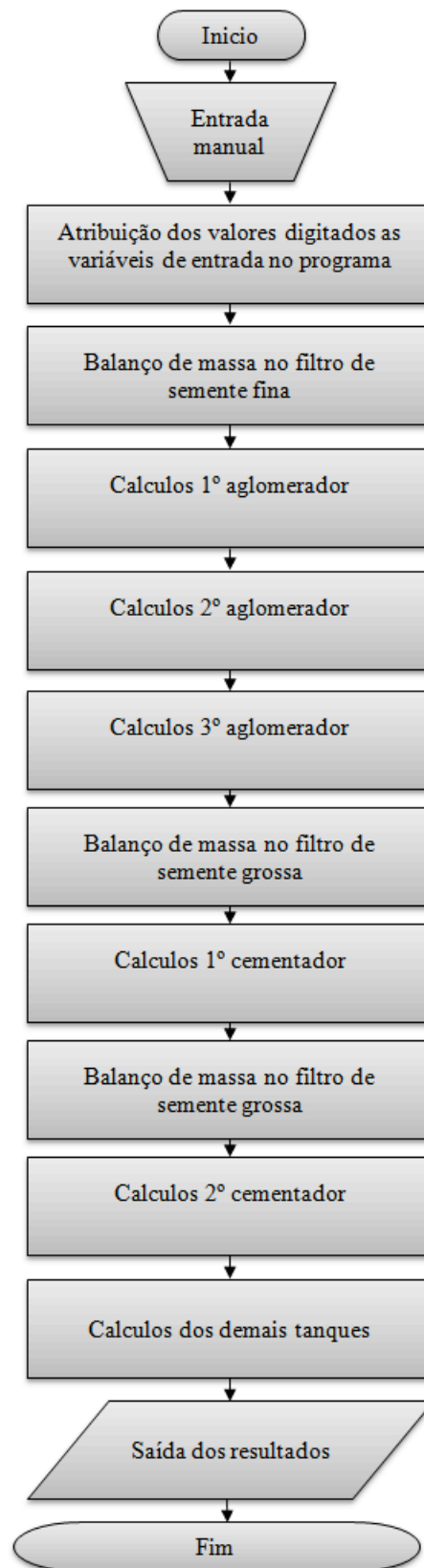
$$Cs_{CEM1} = \frac{V_{LR} \times Cc_{LR} + V_{AGL3} \times Cs_{AGL3} + V_T \times Cs_T + Gs \times (0,654)}{(V_{LR} + V_{AGL3} + V_T)} \quad (4.22)$$

O balanço de massa para os demais tanques segue o mesmo raciocínio do balanço de massa no segundo aglomerador.

#### 4.3 – DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA

Após a realização do balanço de massa para filtros, tanques aglomeradores, cementadores e precipitadores intermediários o algoritmos do programa foi desenvolvido conforme a o fluxograma abaixo.





**Figura 4.5** - Fluxograma do programa.

Optou-se em desenvolver uma rotina de cálculo para cada tanque precipitador. Essa opção além de tornar o programa mais extenso e requerer um maior número de variáveis, torna o código mais pesado, porém torna-se mais didático a visualização do código do programa.

Para testar as rotinas de cada equipamento optou-se em escrever o código em FORTRAN por se tratar de uma linguagem computacional simples e de fácil compreensão.

A família de linguagens de programação conhecida globalmente como Fortran foi desenvolvida a partir da década de 1950 e continua a ser usada hoje em dia. O nome é um acrônimo da expressão "IBM Mathematical FORMula TRANslation. A linguagem Fortran é principalmente usada em Ciência da Computação e Análise Numérica.

A figuras abaixo mostram parte do código desenvolvido em FORTRAN.

A Figura 4.6 mostra a declaração das variáveis. Note que tomou-se o cuidado de descrever (comentário em verde) o significado de cada variável que será usado no programa.

```

! Programa para simular a FPT
PROGRAM simulador_FPT
IMPLICIT NONE

! Declaração das Variáveis

! Licor Rico - IR
REAL, PARAMETER :: C_org = 2.5 !Carbono Orgânico do licor
REAL :: Q_IR = 1300 !Vazão de licor rico [m³/h]
REAL :: A_IR = 136.0 !Concentração de alumina no licor rico [g/l]
REAL :: C_IR = 271.0 !Concentração cáustica no licor [g/l]
REAL :: R_IR !Ratão alumina/cáustico []
REAL :: PC_IRAG = 25.0 !Percentual de licor rico para aglomeração [%]
REAL :: Q_IRAG !Vazão de licor rico para aglomeração [m³/h]
REAL :: Q_IRIC !Vazão de licor rico para aglomeração [m³/h]

! Semente fina - SF
REAL :: Q_SF = 350 !Vazão de semente fina [m³/h]
REAL :: Q_PC_SF = 0.0 !Vazão de semente fina para pirarino cementador [m³/h]
REAL :: A_SF = 110.0 !Concentração de alumina na semente fina [g/l]
REAL :: C_SF = 277.0 !Concentração cáustica na semente fina [g/l]
REAL :: R_SF !Ratão alumina/cáustico []
REAL :: D_SF = 1.35 !Densidade da polpa de semente fina [g/cm³]
REAL :: SSA_SF = 40.0 !Área superficial da polpa de semente fina [m²/kg]
REAL :: CS_SF !Concentração de sólidos na polpa de semente fina [g/l]
REAL :: Q_TF_SF !Concentração de sólidos na torta do filtro de semente fina [g/l]
REAL :: Q_LTF_SF !Vazão de torta do filtro de semente fina [m³/h]
REAL :: M_SF !Vazão mássica de sólidos da semente fina [t/h]

! Semente grossa - SG
REAL :: A_SG = 112.5 !Concentração de alumina na semente grossa [g/l]
REAL :: C_SG = 279.5 !Concentração cáustica na semente grossa [g/l]
REAL :: R_SG !Ratão alumina/cáustico []
REAL :: D_SG = 1.53 !Densidade da polpa de semente grossa [g/cm³]

```

**Figura 4.6** - Declaração das variáveis utilizadas nas rotinas de cálculo do programa.

As rotinas de cálculo desenvolvidas no FORTRAN são mostradas na Figura 4.7 abaixo. Nessa etapa tomou-se também o cuidado de destacar qual a etapa de calculo estava sendo realizada. A descrição da etapa do processo calcula está em comentário em verde no código do programa.



```

Option Explicit
Option Base 1

Sub simuladorPPT()
'Declaração das variáveis'

'Licor Rico - LR'
Dim C_org As Double 'Carbono Orgânico do licor'
Dim Q_LR As Double 'Vazão de licor rico [m3/h]'
Dim A_LR As Double 'Concentração de alumina no licor rico [g/l]'
Dim C_LR As Double 'Concentração cáustica no licor [g/l]'
Dim R_LR As Double 'Ratio alumina/cáustico []'
Dim PQ_LRAG As Double 'Percentual de licor rico para aglomeração [%]'
Dim Q_LRAG As Double 'Vazão de licor rico para aglomeração [m3/h]'
Dim Q_LR1C As Double 'Vazão de licor rico para cementação [m3/h]'

'Semente fina - SF'
Dim Q_SF As Double 'Vazão de semente fina [m3/h]'
Dim QFC_SF As Double 'Vazão de semente fina para primeiro cementador [m3/h]'
Dim A_SF As Double 'Concentração de alumina na semente fina [g/l]'
Dim C_SF As Double 'Concentração cáustica na semente fina [g/l]'
Dim R_SF As Double 'Ratio alumina/cáustico []'
Dim D_SF As Double 'Densidade da polpa de semente fina [g/cm3]'
Dim CSA_SF As Double 'Área superficial da polpa de semente fina [m2/Kg]'
Dim CSP_SF As Double 'Concentração de sólidos na polpa de semente fina [g/l]'
Dim CST_SF As Double 'Concentração de sólidos na torta do filtro de semente fina [g/l]'
Dim Q_INTF_SF As Double 'Vazão da torta do filtro de semente fina [m3/h]'
Dim M_SF As Double 'Vazão de licor da torta do filtro de semente fina [m3/h]'
Dim H_SF As Double 'Vazão mássica de sólidos da semente fina. [t/h]'

'Semente grossa - SG'
Dim A_SG As Double 'Concentração de alumina na semente grossa [g/l]'
Dim C_SG As Double 'Concentração cáustica na semente grossa [g/l]'
Dim R_SG As Double 'Ratio alumina/cáustico []'
Dim D_SG As Double 'Densidade da polpa de semente grossa [g/cm3]

```

**Figura 4.8** - Código do programa em EXCEL VBA. Declaração das variáveis utilizadas nas rotinas de cálculo do programa.

#### 4.4.1 – A interface do programa com o usuário

A interface com o usuário criada foi bem simples conforme mostrado na Figura 4.8.

DADOS DE ENTRADA			DADOS DE SAIDA										
PARÂMETROS	UNID.	VALOR	Condição	Temperatura	Tanques	Vazão	Alumina	Cáustico	Relação	Sólidos (g/l)	Sólidos (t/h)	SPR	SST
LICOR RICO	Vazão	m <sup>3</sup> /h	OP	71	T-07D-1F								
	Alumina	g/l	OP	71	T-07D-2F								
	Cáustico	g/l	OP	71	T-07D-3F								
	Relação	-	OP	61	T-07D-4F								
	Temperatura	°C	OP	61	T-07D-5F								
Licor para aglomeração	%	OP	61	T-07D-6F									
SEMENTE FINA	Vazão	m <sup>3</sup> /h	OP	60,9	T-07D-7F								
	Alumina	g/l	OP	60,8	T-07D-8F								
	Cáustica	g/l	OP	60,7	T-07D-9F								
	Relação	-	OP	60,6	T-07D-10F								
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>	OP	60,5	T-07D-11F								
	Área Superficial	m <sup>2</sup> /Kg	OP	60,4	T-07D-12F								
	Número de Filtros Operando	-	OP	60,3	T-07D-13F								
SEMENTE GROSSA	Vazão para 1º Cementador	m <sup>3</sup> /h	OP	60,2	T-07D-14F								
	Vazão para 2º Cementador	m <sup>3</sup> /h	OP	60,1	T-07D-15F								
	Alumina	g/l	OP	60,0	T-07D-16F								
	Cáustico	g/l	OP	59,9	T-07D-17F								
	Relação	-	OP	59,8	T-07D-18F								
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>											
RETORNO AREA 09	Área Superficial	m <sup>2</sup> /Kg											
	Vazão	m <sup>3</sup> /h											
	Alumina	g/l											
	Cáustico	g/l											
	Sólidos	g/l											

CALCULAR

**Figura 4.9** - Interface do programa criado em Excel VBA para simulação da precipitação.

No lado esquerdo da tela Figura 4.9 onde está escrito entrada de dados o usuário entra com todas as propriedades necessárias do licor, das cargas de semente fina e da

carga de semente grossa necessárias aos cálculos. Por exemplo, na parte destinada a semente grossa são requisitados os dados de vazão, cáustico, alumina, relação, concentração de sólidos e área superficial da semente. Todas essas informações estão disponibilizadas no sistema de monitoramento do processo (PI Process Book).

DADOS DE ENTRADA			DADOS DE SAÍDA										
PARÂMETROS	UNID.	VALOR	Condição	Temperatura	Tanques	Vazão	Alumina	Cáustico	Relação	Sólidos (g/l)	Sólidos (t/h)	SPR	SST
LICOR RICO	Vazão	m <sup>3</sup> /h	1343,7	OP	71	T-07D-1F							
	Alumina	g/l	188,90	OP	71	T-07D-2F							
	Cáustico	g/l	260,50	OP	71	T-07D-3F							
	Relação	-	0,725	OP	61	T-07D-4F							
	Temperatura	°C	85,4	OP	61	T-07D-5F							
Licor para aglomeração	%	26,0	OP	61	T-07D-6F								
SEMENTE FINA	Vazão	m <sup>3</sup> /h	282	OP	60,9	T-07D-7F							
	Alumina	g/l	102,32	OP	60,8	T-07D-8F							
	Cáustica	g/l	270,56	OP	60,7	T-07D-9F							
	Relação	-	0,378	OP	60,6	T-07D-10F							
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,34	OP	60,5	T-07D-11F							
	Área Superficial	m <sup>2</sup> /Kg	40,1	OP	60,4	T-07D-12F							
	Número de Filtros Operando	-	1	OP	60,3	T-07D-13F							
SEMENTE GROSSA	Vazão para 1º Cementador	m <sup>3</sup> /h	614	OP	60,2	T-07D-14F							
	Vazão para 2º Cementador	m <sup>3</sup> /h	541,9	OP	60,1	T-07D-15F							
	Alumina	g/l	102,32	OP	60,0	T-07D-16F							
	Cáustico	g/l	270,56	OP	59,9	T-07D-17F							
	Relação	-	0,378	OP	59,8	T-07D-18F							
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,60										
Área Superficial	m <sup>2</sup> /Kg	25,7											
RETORNO AREA 09	Vazão	m <sup>3</sup> /h	253,0										
	Alumina	g/l	87,8										
	Cáustico	g/l	232,5										
	Sólidos	g/l	163,0										
			<input type="button" value="CALCULAR"/>										

**Figura 4.10** - Interface do programa criado em Excel VBA. Entrada de dados.

Após o preenchimento dos dados o usuário clica no botão CALCULAR para que a simulação seja efetuada.

O lado direito da tela mostra o resultado da simulação. Os dados de saída são vazão, concentração cáustico e de alumina, relação alumina/cáustico, concentração de sólidos em gramas por litro e os cálculos de SPR e supersaturação por tanque. No lado esquerdo da nomenclatura de cada de tanque aparecem as siglas

DADOS DE ENTRADA			DADOS DE SAÍDA											
PARÂMETROS	UNID.	VALOR	Condição	Temperatura	Tanques	Vazão	Alumina	Cáustico	Relação	Sólidos (g/l)	Sólidos (t/h)	SPR	SST	
LICOR RICO	Vazão	m <sup>3</sup> /h	1343,7	OP	71	T-07D-1F	348	174,8	263,8	0,663	141,7	49,4	0,051	0,275
	Alumina	g/l	188,90	OP	71	T-07D-2F	348	165,9	266,8	0,622	156,9	54,6	0,038	0,237
	Cáustico	g/l	260,50	OP	71	T-07D-3F	348	159,7	268,9	0,594	168,3	58,6	0,029	0,208
	Relação	-	0,725	OP	61	T-07D-4F	1342	138,2	278,0	0,497	438,0	587,8	0,066	0,179
	Temperatura	°C	85,4	OP	61	T-07D-5F	1342	118,8	284,6	0,417	472,5	634,0	0,017	0,094
Licor para aglomeração	%	26,0	OP	61	T-07D-6F	1342	125,4	282,3	0,444	460,9	618,4	0,022	0,118	
SEMENTE FINA	Vazão	m <sup>3</sup> /h	282	OP	60,9	T-07D-7F	1342	126,3	282,0	0,448	459,3	616,2	0,025	0,124
	Alumina	g/l	102,32	OP	60,8	T-07D-8F	1342	125,2	282,4	0,443	461,4	619,0	0,023	0,120
	Cáustica	g/l	270,56	OP	60,7	T-07D-9F	1342	123,3	283,1	0,436	464,7	623,4	0,021	0,112
	Relação	-	0,378	OP	60,6	T-07D-10F	1342	120,8	283,9	0,426	469,1	629,3	0,017	0,103
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,34	OP	60,5	T-07D-11F	1342	118,8	284,6	0,417	472,6	634,0	0,014	0,095
	Área Superficial	m <sup>2</sup> /Kg	40,1	OP	60,4	T-07D-12F	1342	117,1	285,2	0,411	475,5	638,0	0,012	0,089
Número de Filtros Operando	-	1	OP	60,3	T-07D-13F	1342	115,4	285,7	0,404	478,4	641,9	0,011	0,082	
SEMENTE GROSSA	Vazão para 1º Cementador	m <sup>3</sup> /h	614	OP	60,2	T-07D-14F	1595	109,9	277,7	0,396	430,4	686,3	0,009	0,078
	Vazão para 2º Cementador	m <sup>3</sup> /h	541,9	OP	60,1	T-07D-15F	1595	108,8	278,1	0,391	432,4	689,5	0,008	0,073
	Alumina	g/l	102,32	OP	60,0	T-07D-16F	1595	107,7	278,4	0,387	434,1	692,3	0,007	0,070
	Cáustico	g/l	270,56	OP	59,9	T-07D-17F	1595	106,9	278,7	0,383	435,7	694,7	0,007	0,067
	Relação	-	0,378	OP	59,8	T-07D-18F	1595	106,1	279,0	0,380	437,0	696,9	0,006	0,070
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,60	CALCULAR										
Área Superficial	m <sup>2</sup> /Kg	25,7												
RETORNO AREA 09	Vazão	m <sup>3</sup> /h	253,0											
	Alumina	g/l	87,8											
	Cáustico	g/l	232,5											
	Sólidos	g/l	163,0											

Figura 4.11 - Interface do programa criado em Excel VBA. Saída de dados.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados os resultados do algoritmo para o cálculo dos valores de concentração cáustica, alumina e concentração de sólidos dos tanques descrito no Capítulo 4, assim como o resultado do algoritmo do filtro de partícula com Amostragem e Reamostragem Importância Sequencial

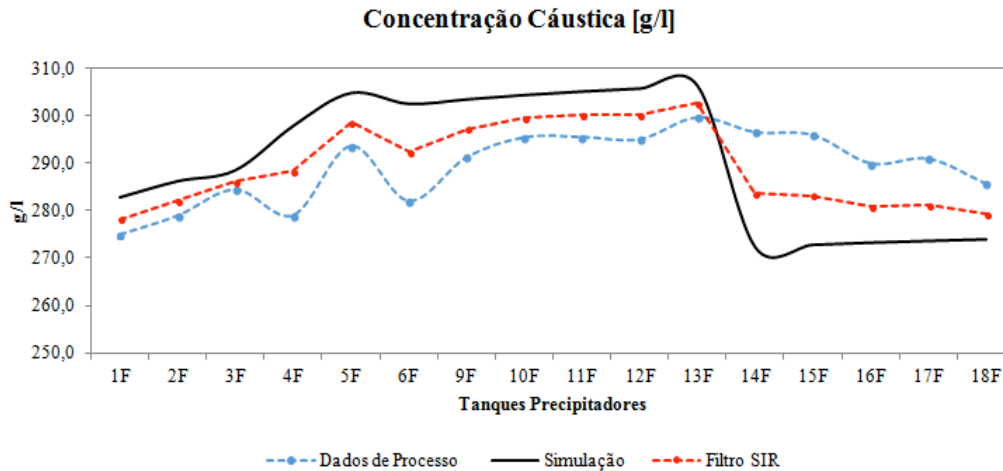
Para a validação do programa os resultados da simulação foram comparados com os dados de processo da planta.

Para a validação do programa, foram utilizados dados de inventário da planta dos meses de junho e julho das linhas 6 e 7. As amostras de inventário são coletadas todo o final do mês para o fechamento da produção mensal. Nesses dois meses mencionados acima foi realizado um inventário intermediário. Esses dados também foram utilizados para validação do programa. Durante o inventário as amostras de todos os tanques são coletadas e realizadas análises de concentração de alumina, cáustico e concentração de sólidos em todos os tanques precipitadores.

Para os dados de entrada foram utilizados os média dos resultados de dois dias antes do inventário. Essa média de dois dias foi com base no tempo de residência da precipitação que é em média 36 horas.

O filtro SIR foi usado para estimar os valores de cáustico, alumina e concentração de sólidos, com o número de partículas  $N_p = 2000$  para as variáveis de estado estimadas e desvio padrão do modelo e das medidas ( $\sigma$ ) de 3%

A Figura 5.1 mostra a concentração de soda cáustica nos tanque precipitadores da linha 6. Os dados de processo são referentes ao inventário intermediário do dia 15 de Junho de 2015.

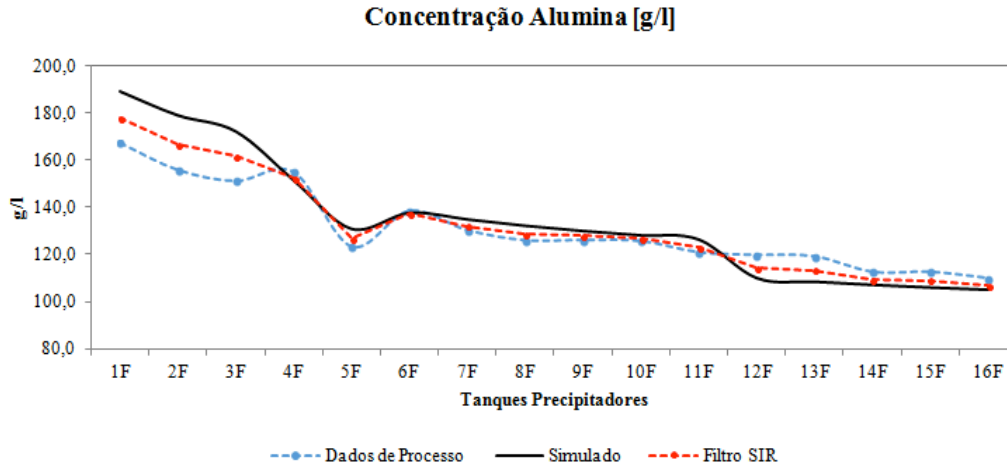


**Figura 5.1** - Análise de concentração de NaOH em base de carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) das amostras de inventário de 15 de junho de 2015 da linha 6 vs simulados.

A comparação entre os dados de processo e simulado para o dia em questão resultam uma diferença média absoluta de 13,2 g/l e erro relativo de 4,56%. Porém a partir do décimo quarto tanque essa diferença média absoluta sobe para 18,6 g/l, representando um erro relativo de 6,34%. Esse tanque recebe a diluição do material que transborda do tanque de estocagem de polpa de hidrato. As amostras coletadas do transbordo desse tanque são realizadas somente uma vez por dia e não representam bem todas as diluições ou entradas de solução cáustica que podem entrar ao longo do dia. Esse aumento da diferença média absoluta pode ser explicada por diluições ou concentração no tanque que não são monitoradas e não são consideradas nos cálculos.

Para o sistema em questão o algoritmo do filtro SIR estimou valores entre os dados do modelo e os dados medidos. A diferença absoluta dos valores estimados pelos pelo filtro de partícula foi de 3,7 g/l até o décimo tanque e a partir do décimo primeiro tanque essa diferença caiu para 5,6 g/l, bem inferior em relação ao 18,6g/l encontrados entre os dados simulados e medidos.

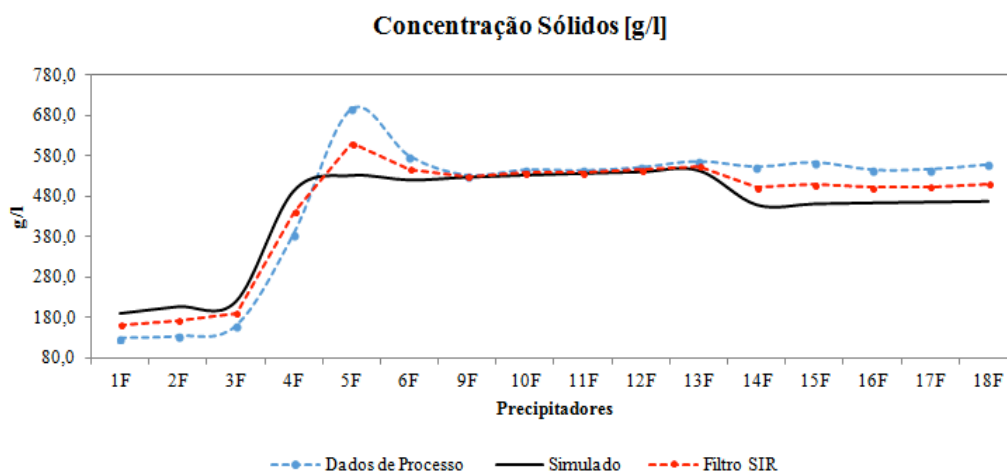




**Figura 5.2** - Análise de concentração de  $Al_2O_3$  das amostras de inventário do dia 15 de junho de 2015 da linha 6 vs simulados.

Analisando-se os gráficos de concentração de alumina na Figura 5.2, observa-se visualmente que os resultados da simulação se aproximaram bastante com os dados experimentais. A diferença média absoluta entre os resultados foi de 8,6 g/l que representa um erro relativo de 6,29% em relação aos dados experimentais. Em relação valores estimados pelo algoritmo do filtro SIR essa diferença cai para 1,9 g/l, menos de 1,5% de erro relativo.

O gráfico da Figura 5.3 representa as análises concentração de sólidos dos tanque precipitadores da linha 6 do inventário intermediário do dia 15 de Junho de 2015.



**Figura 5.3** - Análise de concentração de sólidos das amostras do inventário do dia 15 de Junho de 2015 da linha 6 vs simulados.

A análise dos dados de concentração de sólidos mostrou uma diferença média absoluta de 58,4 g/l, que representa um erro relativo de 18,03%. Pela análise visual do gráfico acima, nota-se que as maiores diferenças encontradas estão entre os primeiros precipitadores (tanques 1F a 4F) e entre os tanques 14F e 18F.

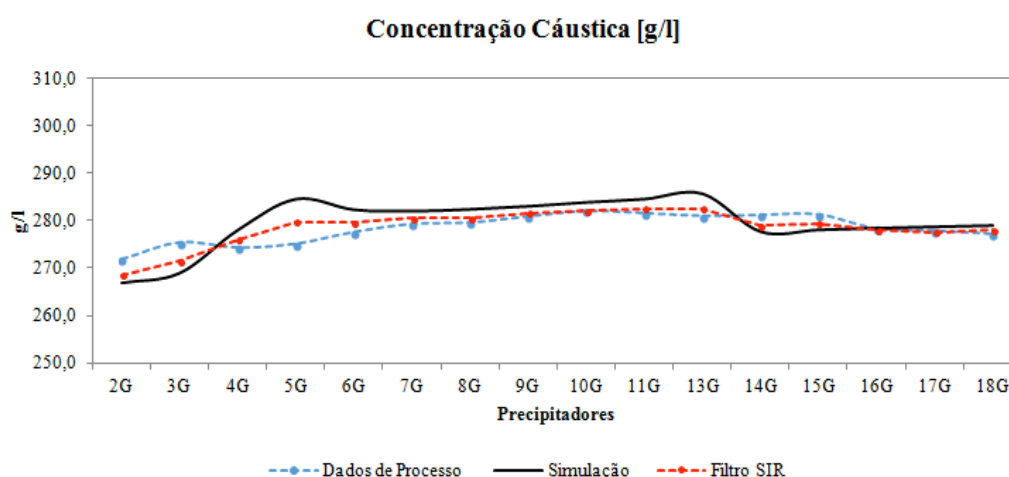
Os tanques 1F e 4F são tanque que recebem hidrato filtrado dos filtros a disco. Ao longo do dia esses filtros são parados para a entrada do filtro reserva, ou seja, ocorre revezamento desse equipamento para manutenção. Durante esse procedimento pode ocorrer interrupção da alimentação de hidrato do filtro para o tanque, impactando na variação da concentração de sólidos. Outro evento que pode contribuir para a variação da concentração nesses tanques é decorrente de desarme dos filtros por algum problema mecânico ou elétrico do equipamento. Quando ocorrem esses desvios a polpa de hidrato é direcionada para o tanque sem passar pelo processo de filtração.

Para os tanques 14F e 18 F, vale o mesmo comentário feito para a análise de concentração cáustica.

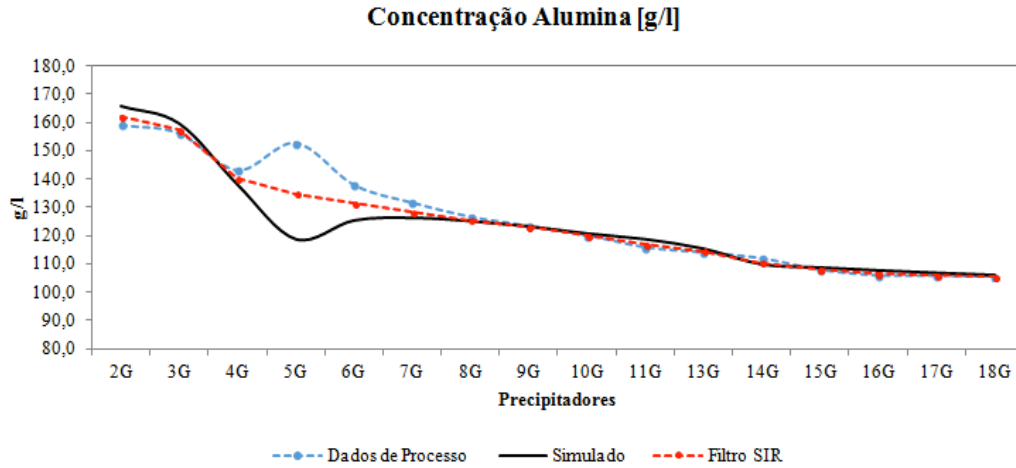
Para os demais tanques nota-se pelo gráfico que os resultados simulados acompanham os dados de inventário com erros absolutos médios de 3,4g/l

Em comparação com os dados do filtro de partícula essa diferença média absoluta de todos os tanque foi de 11,7, menos de 2,5% de erro relativo.

Nas Figura 5.4 a 5.6 são comparados os resultados de inventário intermediário da linha 7 no mês de julho.

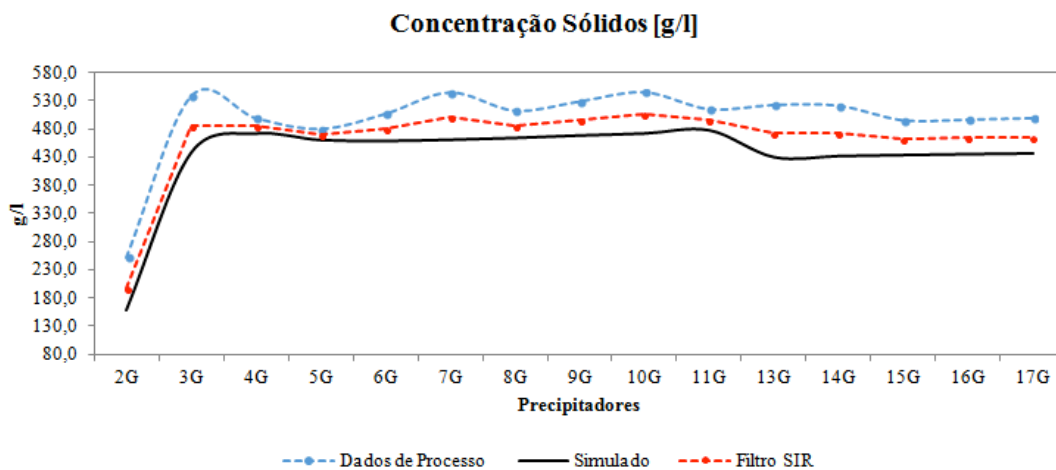


**Figura 5.4** - Análise de concentração de NaOH base carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) das amostras de inventário de 15 de julho de 2015 da linha 7 vs simulados.



**Figura 5.5** - Análise de concentração de  $Al_2O_3$  das amostras de inventário do dia 15 de julho de 2015 linha 7 vs simulados.

Os resultados de concentração de alumina e cáustico apresentaram boa aproximação. A diferença média absoluta entre os dados de inventário e o simulados pelo programa foi de 3,4 g/l para os dados de concentração de NaOH e de 5,1 g/l para os de alumina. Esses valores representam erros relativos de 1,22% e 3,62%, respectivamente. Já a comparação com os resultados gerados pelo filtro SIR a diferença média absoluta foi de 0,9 g/l e 1,6g/l respectivamente, representando menos de 2% de erro relativo.



**Figura 5.6** - Análise de concentração de sólidos das amostras do inventário do dia 15 de Julho de 2015 da linha 7 vs simulados.

Para os resultados de concentração de sólidos da linha 7 os resultados apresentaram diferença média absoluta de 62,9 g/l, ou seja 13,42% de erro relativo. Com

relação ao filtro SIR essa diferença média absoluta foi de 13,6 g/l, representando 2,83% de erro relativo.

Vale comentar que além das diluições que ocorre no processo de precipitação, há também a situação de limpeza e descarregamento de tanque que ocorre que não são considerados na simulação. Esse processo envolve injeção de solução cáustica no fundo dos tanques e todo esse material é descarregado diretamente no processo, influenciando nos dados de concentração de sólidos, cáustico e alumina.

Além disso, erros referentes à amostragem e análise podem ocorrer influenciando nos resultados dos desvios encontrados.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Os resultados apresentados pelo simulador foram satisfatórios apresentando desvios absolutos médios não muito elevados para a maioria dos dados analisados,

A análise dos dados simulados de concentração de NaOH mostrou um erro relativo médio de 2,89%. Os resultados do filtro SIR foram bem menores com média de 1,26% para as duas simulações. A maior diferença encontrada nas duas simulações foi a partir do décimo quarto tanque, tanto para a linha 6 quanto para a linha 7. Essa diferença pode ser explicada pela baixa frequência de amostragem do transbordo do tanque de estocagem de hidrato que é usado como input no programa

Em relação aos resultados de simulação de concentração de alumina os erros relativos encontrados para os dados simulados pelo balanço de massa e pelo filtro de partícula foram em média 4,96% e 1,26%, respectivamente.

Os maiores desvios absolutos médios encontrados foram em relação aos dados de simulação de concentração de sólidos. Esses valores podem ser explicados pelo processo de descarregamento de precipitador que ocorre no processo que não é contabilizado na simulação e por manobras ou eventos de desarme dos filtros a disco que alimentam os primeiros precipitados das linhas. O erro relativo médio entre as linhas 6 e 7 foi de 15,72% para os dados simulados pelo balanço de massa e 2,62% para os dados do filtro SIR.

Além disso, erros referente a amostragem são consideravelmente possíveis influenciando nos resultados encontrados.

Com os resultados apresentados, o simulador mostrou-se uma ferramenta confiável para o controle e análise de processo da precipitação.

Com essa ferramenta o engenheiro de processo pode realizar análises comparativas entre os resultados encontrados pelo laboratório e os calculados pelo modelo para verificar se está ocorrendo alguma diluição indevida no processo, estimar a produção da precipitação com base nas entradas no processo, estimar a perda de produção com a saída de um ou mais precipitadores para manutenção, estimar a concentração cáustica, a relação e concentração de sólidos no último precipitador para tomadas de decisão com relação ao processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREW R. HIND, SURESSH K. BHARGAVA, STEPHEN C. GROCOTT, 1999, “The Surface Chemistry of Bayer Process Solids: A Review”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol.146, p.359-374.

ARULAMPALAM, M. S., MASKELL, S., GORDON, N., *et al.*, 2002, “A Tutorial on Particle Filters for Online Nonlinear/Non-Gaussian Bayesian Tracking”, *IEEE Transactions on Signal Processing*, vol. 50, no. 2, p. 174-188.

BALDYGA, J., PODROSKA, W., POHORECKI, R., 1995, “Mixing-Precipitation Model with Application to Double Feed Semi-Batch Precipitation”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, p. 1281.

BARRESI, A. A., MARCHISIO, D., G. Baldi, 1999, “On the Role of Micro and Meso-Mixing in a Continuous Couette-Type Precipitator”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, pp. 2339.

BELL, G. M., “Alumina Losses in Bayer Process,” Part I. “Behaviour of silicate Minerals in Digestion.” *Progress Report*, 3-70-1, 1970, Oct. 9.

BERGMAN, N., 1999. *Recursive Bayesian estimation: Navigation and tracking applications*, Ph.D. thesis, Univ., Sweden.

BROWN, N., “The Heat of Crystalization of Aluminum Trihidroxide Derived from Equilibrium Solubility Data”. *Light metals the Metallurgical Society of AIME*, vol.3, p. 673, 1975.

FARHADI, F. and BABAHEIDARY, M. B., “Mechanism and estimation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  crystal growth”. *Journal of Crystal Growth*, v. 234, p.721-730, 2002

FELDER, R. M., ROUSSEAU, R. W, 2005. *Principios Elementares dos Processos Químicos*, Ed. LTC, 3º Edição.

FISH, W. M. and FRENCH, E. F., “*Heat of Decomposition of bayer Hydrate.*” Report n. 3-55-4, June 1955.

FIDA, L.P; SCHOLZ, L. A.; DISTLER, G. A.R. *Cristalização*. 2010.

GIULIETTI, M., HOSTOMSKY, J., NYVLT, J., 2001. *Cristalização*. Ed. UFSCar.

GORDON, N., SALMOND, D. and SMITH, A. F. M., 1993, “Novel approach to nonlinear and non-Gaussian Bayesian state estimation,” *Proc. Inst. Elect. Eng., F*, vol. 140, pp. 107–113.

GROENEWEG, P. G., 1972. “The Crystallization of Alumina Trihydrate in a Batch Crystallizer.” Report to the Department of Chemical Engineering, McMaster Univ., Hamilton, Canada.

HALFON, A., KALIAGUINE, S., 1976, “Alumina trihydrate crystallization. Part 1. Secondary nucleation and growth rate kinetics.” *Cand. J. Chem. Eng.* 54 160-167.

HAMMERSLEY, J. M. e HANSCOMB, D. C., 1964. *Monte Carlo Methods*. London: Chapman & Hall.

ILIEVSKI, D., 2001. “Development and Application of a Constant Supersaturation, Semi-Batch Crystalliser for Investigating Gibbsite Agglomeration”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, pp 846–862.

ILIEVSKI, D., 1991, “*Modelling Al(OH)<sub>3</sub> Agglomeration during Batch and Continuous Precipitation in Supersaturated Caustic Aluminate Solutions*”, Thesis Doctor, University of Queensland, July.

KAPIO, J., SOMERSALO, E., 2004, “Statistical and Computational Inverse Problems”, *Applied Mathematical Sciences* 160, Springer-Verlag.

KALOS, M.H., WHITLOCK, P.A., 1986. *Monte Carlo Methods*. John Wiley and Son.

KING, W. R., 1973. "Some studies of alumina trihydrate precipitation kinetics." *Light Metal*. p.551-556.

LAROCQUE, J. E., 1993. **Curso processo Bayer: Cristalização e precipitação**. Canadá: AlcanInternational LTD.

LEÃO, E. SIQUEIRA, G. PINHEIRO, R., 2001. *Manual de processo da precipitação*.

LIU, J. S., CHEN, R., 1998, "Sequential Monte Carlo Methods for Dynamic Systems", *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 93, No. 443 pp. 1032- 1044.

MAHAN, B.M; MYRES, R.J. *Química um curso universitário*. São Paulo, 2000.

MARCHISIO, D. L., BARRESI, A. A., GARBERO, M., 2002, "Nucleation, Growth, and Agglomeration in Barium Sulfate Turbulent Precipitation", *AIChE Journal*, Vol. 48, No. 9, pp. 2039 – 2050.

MARCHISIO, D. L., PIKTURNA, J. T., FOX, R. O., *et al.*, 2003, "Quadrature Method of Moments for Population-Balance Equations", *AIChE Journal*, Vol. 49, No. 5, p.1266 – 1276.

MARSHALL, A., 1956, "The use of Multi-Stage Sampling Schemes in Monte Carlo Computations", in *Symposium on Monte Carlo Methods*, M. Meyer Ed. New York: Wiley, pp. 123 – 140.

MISRA, C. 1970. "Solubility of Aluminum Trihydroxide in sodium Hydroxide Solution". *Chem. Ind.* n. 19, p. 619-623.

MISRA, C., WHITE, E.T., 1971, "Kinetics of cristalization of aluminium trihydroxide from seed caustic aluminate solution." *Chem. Eng. Prog. Symp.* Series 67 53-67.

MULLIN, J.W., 2001. *Crystallization*. 4ed. Reed Educational and Professional Publishing Ltd.



OKU, T., and YAMANDA K., 1971. “The dissolution Rate of Quartz and the Rate of Dessilication in the Bayer liquor”. *Light Metals, The Metalurgical society of AIME*.

PERRY, K.W., “Modification to Bauxite Digestion”. *Proceeding of Second Internnational Symposium of ICSOBA*, vol.1, p. 43-57, 1970.

PERSIO, S. S., 1989. *Ciência e Tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blucher LTDA, 2º Edição, Volume 01.

PEARSON T.J. 1955. “**The Chemical Background of the Aluminum Industry.**” The Royal Institute of Chemistry. Lodon, 1955.

PEVZNER, I. Z., DVORKIC, A. S. FITERMAN, M. Y., YEREMIN, N. I. and ROZEN, V. B., 1975. “**Matematical Simulation of Aluminate Liquor Desilication.**” *Tsvet met.*, vol.7, p. 49-52.

RODRIGUES, J. C. P. *Estudo das condições de operação de tanques de estocagem de polpa de hidrato*, 2009. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Para. Belém.

RISTIC, B., ARULAMPALAM, S., GORDON, N., 2004, *Beyond the Kalman Filter*, Artech House, Boston.

SEYSSIECQ, I., VEESLER, S., 1998. Boistelle, R. and Lamérant, J. M., “Agglomerarion of Gibbsite  $Al(OH)_3$  Crystal in Bayer Liquor. Influence of the process parameters.” *Chemical Engineering*, vol. 53, n. 12, p. 2177-2185.

SILVA, W. B., 2012, *Aplicação de Filtros de Partículas para a Assimilação de Dados em Problemas de Fronteira Móvel*, Tese de Doutorado da COPPE-UFRJ, Programa de Engenharia Mecânica.

TORRES, A.A.O. *Modelagem do Processo Bayer utilizando o software comercial ASPEN PLUS*. 2001. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP.

VEESLER, S., BOISTELLE, R., 1994, "Growth kinetics of Hydragillite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  from caustic soda solutions", *Journal of Crystal Growth*, vol 142 p.177-183.

WHITE, E.T., BATEMAN, S.H., 1988. "Effect of Concentration on the Growth Rate of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Particles", *Light Metals* p. 157–162.