

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LETICIA FABRI TURETTA

**ANÁLISE DE EXERGIA QUÍMICA E FÍSICA DE UM FORNO ROTATIVO DE
PRODUÇÃO DE CIMENTO COM COMPOSIÇÃO MÁSSICA PREDITA PELA
MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS**

**BELO HORIZONTE - MG
2021**

LETICIA FABRI TURETTA

**ANÁLISE DE EXERGIA QUÍMICA E FÍSICA DE UM FORNO ROTATIVO DE
PRODUÇÃO DE CIMENTO COM COMPOSIÇÃO MÁSSICA PREDITA PELA
MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de sistemas em processos

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa

Coorientador: Esly Ferreira da Costa Junior.

BELO HORIZONTE – MG
2021

T935a

Turetta, Letícia Fabri.

Análise de exergia química e física de um forno rotativo de produção de cimento com composição mássica pela minimização da energia de Gibbs [recurso eletrônico] / Letícia Fabri Turetta. - 2021.

1 recurso online (116 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa.

Coorientador: Esly Ferreira da Costa Júnior.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 109-116.

Bibliografia: f. 104-108.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Cimento – Teses.
3. Exergia – Teses. 4. Gibbs, Energia livre de.– Teses.
I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Costa Júnior, Esly Ferreira da.
III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ANÁLISE DE EXERGIA QUÍMICA E FÍSICA DE UM FORNO ROTATIVO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO COM COMPOSIÇÃO MÁSSICA PREDITA PELA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS"

Leticia Fabri Turetta

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

59ª TESE APROVADA EM 26 DE NOVEMBRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 26/11/2021, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo França Furtado da Costa, Usuário Externo**, em 26/11/2021, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Esly Ferreira da Costa Junior, Professor do Magistério Superior**, em 26/11/2021, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Matheus de Almeida, Professor do Magistério Superior**, em 26/11/2021, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Oliveira Souza da Costa, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 26/11/2021, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre dos Santos Anastacio, Usuário Externo**, em 26/11/2021, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1057397** e o código CRC **F2328207**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida, saúde e sabedoria.

Aos meus pais e familiares, pelo carinho e apoio incondicional.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade concedida.

À minha orientadora Andréa Oliveira Souza da Costa, agradeço pela forma acolhedora que me recebeu, pela confiança, apoio, paciência e pelo constante incentivo.

Ao Professor, Esly Ferreira da Costa Junior, que com seus conhecimentos e sugestões participou desta pesquisa.

Aos Professores e Funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química meus sinceros agradecimentos por todo o conhecimento e experiência transmitidos durante a minha formação acadêmica.

Aos meus amigos pelo incentivo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço ao apoio de todas as pessoas que me ajudaram na conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, Maria José Fabri Turetta e Arildo José Turetta pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões.

Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia
impossível.
Charles Chaplin.

RESUMO

O desenvolvimento da indústria cimenteira fez aumentar a demanda de energia, exercendo forte influência sobre a utilização dos recursos energéticos. O aproveitamento energético é de extrema importância, pois possibilita ao setor reduzir consideravelmente os seus custos. Neste trabalho é proposta uma modelagem de análise exergética e energética de um forno rotativo de produção de cimento. O modelo proposto de análise exergética contempla os efeitos da exergia química e física do sistema. Na literatura, a composição do sistema utilizada na análise exergética é um dado de entrada, previamente fornecido para o modelo. Neste estudo, o modelo possibilita a predição da concentração de equilíbrio das espécies químicas presentes no forno rotativo. A técnica empregada na obtenção destas concentrações, consiste na minimização da energia de Gibbs do meio reacional presente no forno rotativo. O problema de otimização foi proposto definindo assim a função objetivo e as restrições a serem resolvidas empregando-se o programa comercial *Matlab*[®]. Para avaliar o desempenho dos dados termodinâmicos foi realizado uma validação com dados da literatura, pois o balanço energético e exergético depende diretamente desse conjunto de dados. Com base nos resultados obtidos o banco de dados termodinâmico foi validado. A solução do problema de otimização resultante possibilita a descrição da composição de saída do clínquer. A metodologia aplicada deverá ser capaz de reproduzir satisfatoriamente as informações fornecidas pela indústria e obtidas na literatura, que descrevem a produção do clínquer. O modelo proposto foi validado com dados industriais reais. Os dados industriais foram cedidos por duas indústrias de cimento (indústria B e C) em funcionamento no estado de Minas Gerais, Brasil. Os resultados obtidos indicaram uma eficiência exergética de 62,56% para a Indústria B e 86,08% para a indústria C, considerando a influência da exergia química e física. Porém, considerando apenas os efeitos da exergia física no fluxo de entrada obteve-se eficiência exergética de 55,21% para a Indústria B e 47,82% para a indústria C. Os resultados obtidos indicaram que a metodologia mais adequada para análise exergética consiste em considerar a contribuição completa da exergia química.

Palavras-chave: Cimento; Análise exergética; Exergia química; Minimização da energia de Gibbs.

ABSTRACT

The development of the cement industry has increased energy demand, exerting strong influence on the use of energy resources. The utilization energetic is extremely important because it enables the cement industry greatly reduce their costs. In this work, an exergetic and energetic analysis model of a rotary kiln of cement production is proposed. The proposed model of exergetic analysis contemplates the effects of the chemical and physical exergy of the system. In the literature, the composition of the system used in the exergetic analysis is an input data, previously provided for the model. In this study, the model will also predict the equilibrium concentration of the chemical species present in the rotary kiln. The technique employed is to minimize the Gibbs energy of the reaction medium present in the rotary kiln. The optimization problem was proposed, by defining thus the objective function and restrictions to be resolved employing the commercial software Matlab[®]. To assess the performance of thermodynamic data, a validation was performed with data from the literature, as the energy and exergy balance directly depends on this data set. Based on the results obtained, the thermodynamic database was validated. The solution of the optimization problem resultant provides the description of composition output of the clinker. The applied methodology is able to reproduce satisfactorily the information provided by industry and obtained in the literature that describe the combustion of the clinker. Industrial data were provided by two cement industries (industry B and C) operating in the state of Minas Gerais, Brazil. The results obtained indicated an exergetic efficiency of 62.56% for Industry B and 86.08% for Industry C, considering the influence of chemical and physical exergy. However, considering only the effects of physical exergy in the input flow, exergetic efficiency of 55.21% was obtained for Industry B and 47.82% for Industry C. The results obtained indicated that the most suitable methodology for exergy analysis consists of in considering the full contribution of chemical exergy.

Keywords: Cement; Exergetic analysis; Chemical exergy; Minimizing Gibbs energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama do processo de produção da indústria cimenteiro	18
Figura 2 - Diagrama ternário do sistema CaO, SiO ₂ e Al ₂ O ₃	20
Figura 3 - Descrição das zonas de reações no forno de clínquer.	24
Figura 4 - Esquema de um resfriador satélite.	26
Figura 5 - Diagrama do balanço de exergia geral para fornos rotativos.....	49
Figura 6 - Representação esquemática da metodologia.	61
Figura 7 - Esquema do forno rotativo.	72
Figura 8 - Eficiências energética e exergética do forno em função da porcentagem da reação de calcinação que ocorreu antes do forno rotativo. ...	84
Figura 9 - Diagrama Sankey para a energia da Indústria B	92
Figura 10 - Diagrama Sankey para a energia da Indústria C	93
Figura 11 - Diagrama Sankey para a exergia da Indústria B.....	96
Figura 12 - Diagrama Sankey para a exergia da Indústria C.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos cimentos Portland	27
Tabela 2 - Parâmetros referentes às expressões de calor específico sob pressão constante em função da temperatura para cada substância envolvida no processo.....	69
Tabela 3 - Valores padrões para a entalpia e entropia de formação, energia livre de Gibbs de formação e exergia química para os compostos envolvidos no processo.....	70
Tabela 4 - Dados industriais do forno rotativo	72
Tabela 5 - Fração mássica dos combustíveis	73
Tabela 6 - Fração mássica da farinha	74
Tabela 7 - Comparação entre os resultados obtidos por Çamdali, EriŞen e Çelen (2004) e neste trabalho.....	78
Tabela 8 -Comparação entre os valores calculados pelas Simulações 1 e 2 para o balanço de energia.....	79
Tabela 9 - Valor de eficiência energética do forno rotativo.	79
Tabela 10 - Comparação do balanço de exergia realizado por Çamdali, EriŞen e Çelen (2004) e neste trabalho.....	81
Tabela 11 - Exergia de entrada e saída para as Simulações 1 e 2.....	82
Tabela 12 - Valor de eficiência exergética.	83
Tabela 13 - Resultados da minimização da energia de Gibbs para o forno em vazão molar.....	86
Tabela 14 - Resultados da minimização da energia de Gibbs para o forno em frção mássica.....	87
Tabela 15 - Validação dos resultados da minimização da energia de Gibbs para o forno.....	88
Tabela 16 - Balanço de energia para o forno rotativo da Industria B	90
Tabela 17 - Balanço de energia para o forno rotativo da Industria C	90
Tabela 18 - Balanço de exergia para o forno rotativo da Industria B.....	95
Tabela 19 - Balanço de exergia para o forno rotativo da Industria C	97

LISTA DE ANEXOS

Tabelas

Tabela A 1 - Balanço de massa para o forno rotativo por componente.....	111
Tabela A 2 - Balanço de massa modificado para o forno rotativo por componente.....	111
Tabela A 3 - Comparação detalhada entre os resultados obtidos por Çamdali, EriŞen e Çelen (2004) e neste trabalho por componente.	113
Tabela A 4 - Comparação detalhada entre os valores calculados pelas Simulações 1 e 2 para o balanço de energia por componente.	114
Tabela A 5 - Comparação do balanço de exergia realizado por Çamdali, EriŞen e Çelen (2004) e neste trabalho por componente.	115
Tabela A 6 - Exergia de entrada e saída para as Simulações 1 e 2 por componente.....	116

Quadros

Quadro A 1 - Equacionamento da exergia química, física e a destruição da exergia aplicados em fornos rotativos.	109
---	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fenômenos envolvidos no processo de obtenção do clínquer: reações químicas e entalpias de reação.	25
Quadro 2 - Nomenclatura do cimento Portland	28
Quadro 3 - Estudos que realizam minimização da energia de Gibbs em processos industriais para predizer a composição química de diferentes sistemas.	47
Quadro 4 - Equacionamento dos balanços de exergia aplicados em fornos rotativos.....	50
Quadro 5 - Estudos que realizam análises de exergia em processos industriais.	55
Quadro 6 - Avaliação dos resultados das eficiências.	57
Quadro 7 - Comparação do uso da metodologia cinética com a metodologia da minimização da livre de Gibbs.....	60

LISTA DE SIGLAS

$2\text{Ca}.\text{SiO}_2$ – Belita (C2S)

$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ – Alita (C3S)

$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ – Ferrita (C4AF)

$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ – Aluminato (C3A)

LSF - *Limestone Saturation Factor* – Fator de Saturação de Calcário

SPL - *Spent pot lining* - resíduo sólido de revestimento

MS - *Silica Modulus* – Módulo de Sílica

MA - *Alumina Modulus* – Módulo de Alumínio

SQP - Programação Quadrática Sequencial

LISTA DE SIMBOLOS

G	Energia de Gibbs total do sistema fechado	[J]
i	Componente químico	[]
j	Fase	[]
$\mu_{i,j}$	Potencial químico do componente i na fase j	[]
$n_{i,j}$	Quantidade de matéria em mols do componente i na fase j	[mol]
$G^{\circ}_{fi,j}$	Energia de Gibbs padrão de formação do componente i na fase j	[J.mol ⁻¹]
$G^{\circ}_{f \text{ produtos}}$	Energia de Gibbs padrão de formação dos produtos	[J.mol ⁻¹]
$G^{\circ}_{f \text{ reagentes}}$	Energia de Gibbs padrão de formação dos reagentes	[J.mol ⁻¹]
R	Constante universal dos gases	[J.(K.mol) ⁻¹]
T	Temperatura de operação da fornalha	[K]
$f_{i,j}$	Fugacidade do componente i na fase j	[]
$f^{\circ}_{i,j}$	Fugacidade do componente i na fase j no estado padrão	[]
P	Pressão do sistema	[atm]
H°	Entalpia de formação padrão	[J.mol ⁻¹]
S°	Entropia padrão de formação	[J/K]
C_p	Capacidades caloríficas	[J.(mol.K) ⁻¹]
T_{ref}	Temperatura de referencia	[K]
k	Elemento	[]
b_k	Número total de átomos do k -ésimo elemento da mistura reacional	[]
$a_{k,i}$	Coeficiente estequiométrico do elemento k na espécie química i	[]
$\frac{dE}{dt}$	Variação temporal da energia contida no sistema	[J.h ⁻¹]
Q	Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira na forma de calor	[J]

W	Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira do sistema na forma de trabalho	[J]
dH	Varição de entalpia no sistema através de suas fronteiras	[J]
dE_C	Varição da energia cinética no sistema através de suas fronteiras	[J]
dE_P	Varição da energia potencial no sistema através de suas fronteiras	[J]
h_{entra}	Entalpia de entrada	[J/mol]
m_{entra}	Massa de entrada	[mol]
h_{sai}	Entalpia de saída	[J/mol]
m_{sai}	Massa de saída	[mol]
Q_{comb}	Calor fornecido ao sistema pela queima do combustível	[J]
$Q_{perdido}$	Calor perdido do sistema	[J]
η_e	Eficiência energética	[]
h^0_f	Entalpia padrão de formação a 298 K	[J/mol]
$\frac{dS}{dt}$	Varição temporal da entropia contida no sistema	[J/h.K.mol]
\dot{S}_{gen}	Entropia gerada no sistema	[J/K.mol]
S_{entra}	Entropia de entrada	[J/K.mol]
S_{sai}	Entropia de saída	[J/K.mol]
\dot{E}_d	Destrução de exergia no interior do sistema	[J/mol]
$\frac{dEx}{dt}$	Varição temporal de exergia do sistema	[J/h]
ex_{entra}	Exergia de entrada	[J/mol.h]
ex_{sai}	Exergia de saída	[J/mol.h]
$W_{útil}$	Trabalho útil	[J]
η_{ex}	Eficiência exergética	[]
ex_{total}	Exergia total de fluxo	[J/mol]
ex^{TM}	Exergia termo-mecânica	[J/mol]

ex^{CH}	Exergia química	[J/mol]
ex^{PH}	Exergia física	[J/mol]
ex^{KN}	Exergia cinética	[J/mol]
ex^{PT}	Exergia potencial	[J/mol]
$g^{\circ}_{reagentes}$	Energia de Gibbs dos reagentes	[J/mol]
$g^{\circ}_{produtos}$	Energia de Gibbs dos produtos	[J/mol]
$\Delta G_0_{rea\c{c}a\~{o}}$	Variação da energia de Gibbs de reação	[J/mol]
$ex^{CH}_{produto}$	Exergia química dos produtos	[J/mol]
$ex^{CH}_{reagente}$	Exergia química dos reagentes	[J/mol]
ex^{CH}_{Belita}	Exergia química da Belita	[J/mol]
ex^{CH}_{CaO}	Exergia química do óxido de cálcio	[J/mol]
$ex^{CH}_{SiO_2}$	Exergia química do óxido silício	[J/mol]
P_0	Pressão do estado morto	[atm]
P_{00}	Pressão parcial do gás avaliado no ar atmosférico	[atm]
x_i	Fração mássica do componente i	[]
ex_i^{CH}	Exergia química do componente i	[J/mol]
nm_i	Concentração molar do elemento i na litosfera	[mol/g]
c_i	Fração do elemento na forma da espécie de referência	[]
M_0	Massa molar da litosfera	[g/mol]
L_i	Número de átomos do elemento i nas moléculas das espécies de referência	[]
w	Número de íons ou moléculas de referência derivadas do componente sob consideração (molécula ou elemento)	[]
Z	Número de cargas elétricas elementares positivas no íon de referência	[]
$ex_{H_2}^{CH}$	Exergia química padrão do H ₂	[J/mol]
N_k	Número de moléculas de elementos adicionais presentes nas moléculas das espécies de referência para o componente sob consideração	[]

u_0	Concentração molar padrão convencional das espécies de referência na água do mar	[mol/kg]
$\gamma_{i,j}$	coeficiente de atividade do componente sob consideração	[]
$\varphi_{i,j}$	coeficiente de fugacidade de um dado componente em uma dada fase gasosa.	[]
ν_i	Coeficiente estequiométrico de cada reagente	[]
ex_i^{CH}	Exergia química específica de cada reagente	[J/mol]
$ex_{perdida}$	Exergia perdida	[J/mol]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO	17
3.2 TERMODINÂMICA	31
3.2.1 Energia de Gibbs	31
3.2.2 Balanço de energia, entropia e exergia	33
3.3 REFERENCIAL TEÓRICO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS .	43
3.4 REFERENCIAL TEÓRICO DO BALANÇO DE EXERGIA PARA FORNOS ROTATIVOS	49
4. METODOLOGIA	60
4.1 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	62
4.1.1 Formulação do problema de otimização	63
4.2 BALANÇO ENERGÉTICO E EXERGÉTICO	64
4.2.1 Balanço energético	65
4.2.2 Balanço de entropia	66
4.2.3 Balanço exergético	66
4.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EM ESTUDO	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 APLICAÇÃO DA ANÁLISE EXERGÉTICA E VALIDAÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS	75
5.2 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	85
5.3 ANÁLISES ENERGÉTICA E EXERGÉTICA	89
6. CONCLUSÕES	101
7. TRABALHOS FUTUROS	103
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE	109

1. INTRODUÇÃO

Considerado uma das mais importantes descobertas que o homem já fez, o cimento é, sem dúvida, a matéria-prima mais usada na evolução das sociedades, por séculos. O cimento, nome advindo do latim *caementu* – pedra natural de rochedos, composto por uma mistura de componentes, proporcionou ao longo do desenvolvimento social conquistas grandiosas, projetos ousados e históricos (DUDA, 1977).

A história do cimento iniciou nos primórdios da nossa espécie, há cerca de 12000 a.C. Dessa data, temos em Israel, as primeiras evidências da mistura do calcário e argila xistosa. Essa mistura passou por uma reação de combustão espontânea e deu origem a um tipo de depósito natural conhecido como “compósitos de cimento”. O cimento também fez história como base nas construções do Egito antigo em 4500 a. C. e 2500 a. C. e nas obras das antigas sociedades grega e romana em 800 a. C e 476 d. C (DUDA, 1977).

No Brasil, estudos para aplicar os conhecimentos relativos à fabricação do cimento Portland ocorreram em 1888, quando o comendador Antônio Proost Rodovalho instalou a primeira fábrica de cimento na fazenda Santo Antônio, de sua propriedade, situada na cidade de Sorocaba, interior do estado de São Paulo (ABCP, 2018).

O cimento destaca-se como material por excelência adequado a comparações de desenvolvimento entre países, registrando em 2019 o consumo per capita brasileiro de 261 kg/hab. A média mundial é estimada em 561 kg/hab (MME, 2019).

O mercado do cimento no Brasil é composto por 24 grupos cimenteiros, nacionais e estrangeiros que produzem 34 marcas de cimento em um total de 100 plantas de produção, espalhadas em 24 cidades brasileiras (CIMENTO.ORG, 2019). Em 2019, a produção brasileira de cimento totalizou 54,5 milhões de toneladas. No ranking mundial, o Brasil permaneceu na 11ª posição, com participação de 1,6%. Para cada tonelada de cimento produzida, 60 kg a 130 kg de combustível e 110 kWh de eletricidade são gastos. Cerca de 1 tonelada de dióxido de carbono é emitida para a atmosfera (MME, 2019). O desenvolvimento da indústria cimenteira no Brasil faz aumentar a demanda de energia, exercendo forte influência sobre estudos que avaliem as eficiências

energéticas e exergéticas do processo e, principalmente, do forno rotativo. O forno rotativo é o equipamento de maior demanda energética da planta de produção de cimento.

Neste contexto, este trabalho propõe as análises exérgica e energética de um forno rotativo de produção de cimento. O modelo proposto de análise exérgica contempla os efeitos da exergia química e física do sistema. Na literatura, a composição do sistema utilizada na análise exérgica é usualmente um dado de entrada, previamente fornecido para o modelo. Neste estudo, o modelo prediz a concentração das espécies químicas presentes no forno rotativo. A técnica empregada consiste na minimização da energia de Gibbs do meio reacional presente no forno rotativo.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo consiste em prever a concentração das espécies químicas presentes no forno rotativo de clínquer e analisar as eficiências energéticas e exergéticas do processo.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Como objetivos específicos destacam-se:

- Coletar dados industriais para simular condições próximas da realidade de uma planta industrial;
- Empregar a metodologia da minimização da energia de Gibbs para prever a composição do clínquer na saída do forno rotativo;
- Realizar balanços de energia e exergia, e verificar as eficiências energética e exergética do sistema;
- Empregar dados industriais para validar a metodologia proposta da previsão das concentrações de saída.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO

O cimento Portland é um ligante hidráulico que, em presença de água, mantém as partículas sólidas unidas e adquire resistência. O seu constituinte básico e presente em maior quantidade é denominado clínquer, que é composto pelos seguintes componentes: belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ferrita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e aluminato ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) (GHOSH., 2002).

A fabricação do clínquer *Portland* pode ser dividida, basicamente, em quatro tipos de processos: via úmida, via seca, semiúmido e semiseco. Tal classificação depende da umidade das matérias-primas. Os intermediários, semiúmido e semiseco são pouco usuais (ALSOP; CHEN; TSENG, 2007).

O processo de via úmida é a tecnologia mais antiga para fabricação de clínquer, não sendo rotineiramente utilizada atualmente. A maior desvantagem deste processo é o alto consumo de energia. O processo de via úmida ocorre quando as matérias-primas são moídas e homogeneizadas com a adição de água, obtendo assim uma pasta. A vantagem deste processo é que as perdas de pó são reduzidas (ALSOP; CHEN; TSENG, 2007).

O processo de via seca representa a maior parte dos fornos em uso atualmente. No processo seco, as matérias-primas são secas e homogeneizadas. No processo de via seca, a umidade do cru deve ser inferior a 1%. Isto proporciona um uso mais eficiente de energia, já que não há necessidade de calor adicional para evaporar a água do cru (ALSOP; CHEN; TSENG, 2007).

O processo produtivo do cimento Portland é uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais. Sua transformação química em clínquer inicia na torre de ciclones com a pré-calcinação da farinha crua e finaliza no forno rotativo, onde acontecem as reações de clinquerização. O processo geral, contemplando a exploração, beneficiamento e reações químicas de produção de cimento pode ser dividido em 14 etapas como ilustra a Figura 1.

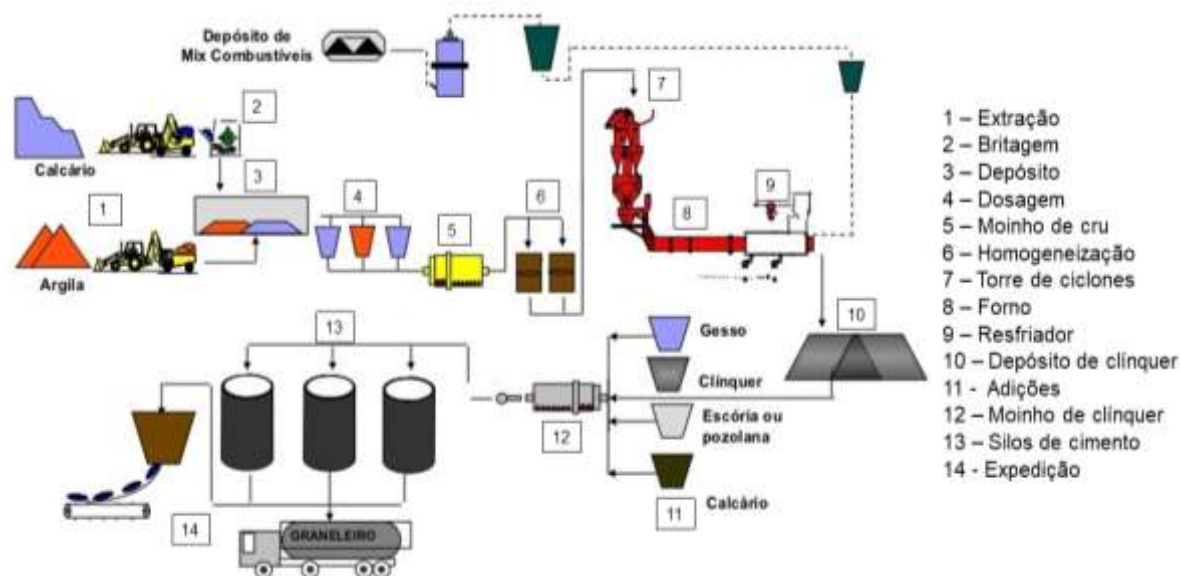


Figura 1 - Diagrama do processo de produção da indústria cimenteira
 Fonte: Adaptado de BRANÇÃO, 2015.

Etapa 1: extração

A produção se inicia com a extração (etapa 1) das matérias-primas, substâncias contendo certas composições de cálcio, sílica, alumínio e ferro. Calcário e argila são as principais matérias-primas para a fabricação do clínquer. Em situações de escassez de determinados componentes nessas matérias-primas, outros aditivos corretivos são requeridos, sendo os mais comumente utilizados minério de ferro, bauxita e areia (ABCP, 2018).

O calcário é a principal matéria-prima para a fabricação do cimento. Sua extração pode ocorrer de jazidas subterrâneas ou a céu aberto (situação mais comum no Brasil). O calcário é constituído basicamente de carbonato de cálcio (CaCO_3), mas se apresenta na natureza acompanhado de diversas impurezas como óxidos de ferro, alumínio e silício, que são benéficos para a produção de cimento, e outros como o óxido de magnésio, sódio e potássio que são, na maioria das vezes, indesejáveis (DUDA, 1977).

Outro componente extraído nesta etapa é a argila. A argila usada na fabricação do cimento é essencialmente composta de silicatos de alumínio hidratados, óxidos de ferro, alumínio e silício (DUDA, 1977).

Etapa 2: britagem

O calcário extraído é transportado até a instalação de britagem (etapa 2), onde é reduzido a dimensões adequadas ao processamento industrial. A argila, por apresentar baixa cristalinidade e menores dimensões, não passa pela britagem (ABCP, 2018).

Etapa 3: depósito

Calcário e argila são estocados separadamente (etapa 3). Na baía de cada material, um equipamento se encarrega de misturar as cargas, a fim de assegurar uma pré-homogeneização nas pilhas de argila e de calcário britado, proporcionando uma uniformidade maior aos produtos das etapas subsequentes (GHOSH., 2002).

Etapa 4: dosagem

Os compostos de calcário e argila são dosados (etapa 4) para serem triturados posteriormente no moinho de cru (etapa 5) e assim formar a farinha crua.

Etapa 5: moinho de cru

A moagem da farinha é uma das principais etapas do processo de produção do cimento (etapa 5). A farinha é o insumo principal do forno rotativo de clinquerização, sendo importante que essa possua umidade, granulometria e composição química adequadas, conforme especificação do clínquer.

A composição do clínquer pode ser estimada a partir da análise química das matérias-primas, usando equações derivadas do diagrama de fases (Figura 2) para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

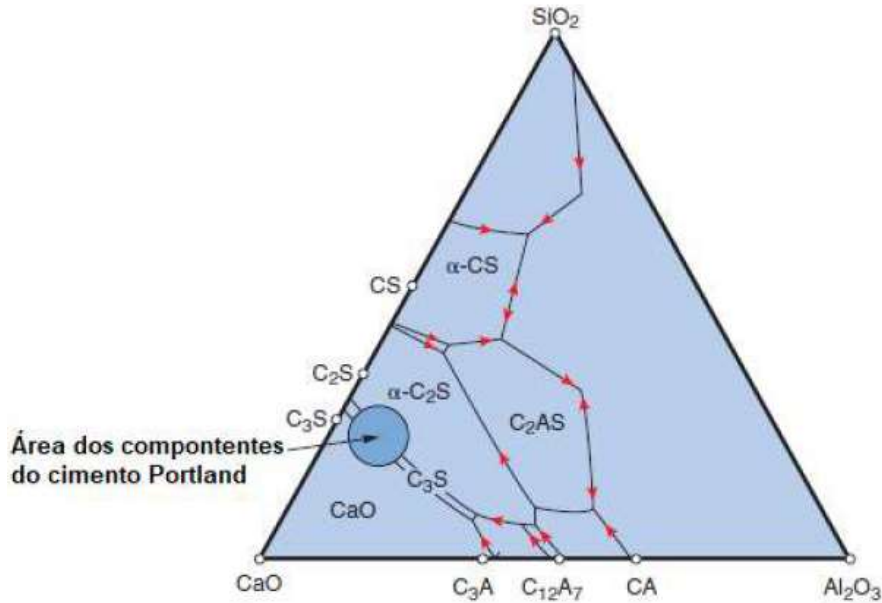


Figura 2 - Diagrama ternário do sistema CaO, SiO₂ e Al₂O₃
 Fonte: Adaptado de BHATTY, J. I.; MILLER, F. M; KOSMATKA, 2011

As equações de (1) a (4) são as fórmulas de Bogue para a estimativa da composição do clínquer. Robert Hermande Bogue desenvolveu um método para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada a partir de análises químicas estequiométricas (HEWLETT, 1998).

$$C_3S = 4,071 \cdot (\%CaO) - 7,600 \cdot (\%SiO_2) - 6,718 \cdot (\%Al_2O_3) - 1,430 \cdot (\%Fe_2O_3) - 2,852 \cdot (\%SO_3) \quad (1)$$

$$C_3A = 2,650 \cdot (\%Al_2O_3) - 1,692 \cdot (\%Fe_2O_3) \quad (2)$$

$$C_2S = 2,867 \cdot (\%SiO_2) - 0,7544 \cdot (\%C_3S) \quad (3)$$

$$C_4AF = 3,043 \cdot (\%Fe_2O_3) \quad (4)$$

As equações de Bogue apresentam limitações por se distanciar das características observadas em clínqueres comerciais. De fato, esse método leva em consideração uma temperatura de clínquerização idealizada aproximadamente 2000 °C, perfeita combinação dos óxidos, a existência de equilíbrio entre C₃S, C₂S e a fase líquida, e que este estado seja mantido durante o resfriamento. O estudo restringe a constituição dos clínqueres aos compostos C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF na forma pura, sendo desprezada a existência de outros elementos que podem compor cerca de 8 a 9% do clínquer (BOGUE, 1929).

Assim, os valores preditos pelas equações de Boque podem ser utilizados como uma primeira aproximação.

Na indústria, a dosagem (etapa 4) de matérias-primas e o controle de qualidade da farinha são realizados usando outras relações, conhecidas como módulos. Estas relações são úteis, pois resumem características químicas de interações entre os elementos cálcio, silício, alumínio e ferro em um número reduzido de parâmetros, sendo representadas pelas equações (5) a (7) (HEWLETT, 1998). Cada fábrica estabelece padrões numéricos comparativos destes módulos como requisitos de qualidade.

O LSF (*Limestone Saturation Factor* – Fator de Saturação de Calcário) é um parâmetro que relaciona as quantidades de cálcio, sílica, ferro e alumínio em uma amostra para determinar quanto cálcio se encontra disponível para reagir com os demais constituintes no forno para formar o clínquer (Equação (5)).

$$LSF = \frac{(\%CaO)}{2,8 \cdot (\%SiO_2) + 1,18 \cdot (\%Al_2O_3) + 0,65 \cdot (\%Fe_2O_3)} \quad (5)$$

O grau de aptidão da farinha à clínquerização diminui com o aumento do LSF, pois, devido a um maior teor de CaO, será acompanhado de um aumento das condições de queima para desenvolver a clínquerização, acarretando em função disto, um maior consumo de energia. Este parâmetro está muito associado com a dificuldade de queima da farinha no forno e a temperatura exigida para conversão do cálcio em silicatos (HEWLETT, 1998).

O MS (*Silica Modulus* – Módulo de Sílica) é a relação entre as quantidades de sílica, ferro e alumínio no clínquer (Equação (6)).

$$MS = \frac{(\%SiO_2)}{(\%Al_2O_3) + (\%Fe_2O_3)} \quad (6)$$

Este parâmetro avalia a proporção das fases dos silicatos. Um aumento do MS reduz a quantidade de fase líquida no forno, dificultando a migração dos elementos para as frentes de reação. Isto afeta diretamente a queima da farinha, acarretando em elevado consumo térmico específico do forno (HEWLETT, 1998).

O MA (*Alumina Modulus* – Módulo de Alumínio) relaciona os Aluminatos e Ferritas no clínquer (Equação (7)) determinando a quantidade de fase líquida formada na etapa de clinquerização.

$$MA = \frac{(\%Al_2O_3)}{(\%Fe_2O_3)} \quad (7)$$

Este parâmetro está associado a necessidade de formação de uma fase líquida com tensão superficial e viscosidade suficientes para a formação de bolas de clínquer dentro da granulometria desejada. Se a quantidade de fase líquida formada for baixa, tem-se alta viscosidade. Esta viscosidade é muito importante na granulação do clínquer e para proteção dos tijolos refratários usados no revestimento do forno rotativo (HEWLETT, 1998).

Estas relações, juntamente com outras medidas de álcalis e flúor, são controladas na farinha e determinam a dosagem de calcário, argila e aditivos corretivos. Estes insumos são dosados usando balanças e introduzidos no moinho de cru.

Etapa 6: homogeneização

A farinha com granulometria adequada é enviada para silos de homogeneização (etapa 6), sendo a fração grosseira retornada ao interior do moinho de farinha para ser reprocessada. Os silos de homogeneização são silos de armazenagem que buscam reduzir a variabilidade na composição da farinha, permitindo a operação contínua do forno rotativo de clinquerização durante as paradas dos moinhos de cru.

Etapa 7: torre de ciclones

A transformação físico-química da farinha em clínquer passa por quatro estágios: preaquecimento, calcinação, clinquerização e resfriamento. Dos silos de homogeneização, a farinha é enviada para o preaquecedor (etapa 7), etapa anterior ao forno rotativo de clinquerização. O preaquecedor é formado por uma torre de ciclones, equipamentos que aproveitam o calor dos gases provenientes do forno e promovem o preaquecimento do material. Cada nível da torre de ciclones é denominado estágio. Os fluxos de gás e sólido (farinha) na torre de ciclones possuem sentido contracorrente, ou seja, a farinha flui de cima para baixo por gravidade e os gases quentes provenientes do forno rotativo fluem

de baixo para cima, pelos ventiladores de exaustão instalados na saída da torre de ciclones.

As fábricas modernas consistem em um sistema que contempla uma torre de ciclones e um calcinador. Na torre de ciclones, ocorre o preaquecimento e, no calcinador, ocorre a pré-calcinação que será finalizada dentro do forno. Em algumas fábricas, a pré-calcinação ocorre nos últimos estágios da torre de ciclones.

Etapa 8: forno

A farinha é introduzida no forno rotativo de clinquerização (etapa 8), após percorrer o sistema do pré-aquecedor. O forno rotativo é um tubo cilíndrico rotativo, revestido com tijolos refratários, e inclinado. Esta inclinação promove a movimentação do material em direção à saída do forno rotativo (GHOSH., 2002).

A Figura 3 mostra a evolução das reações no forno de clínquer com a temperatura ao longo do forno e o tempo de residência do material no forno. O tempo de residência médio no pré-aquecedor é menor do que o tempo das reações sólidas que ocorrem nas zonas de calcinação, transição e queima dentro do forno.

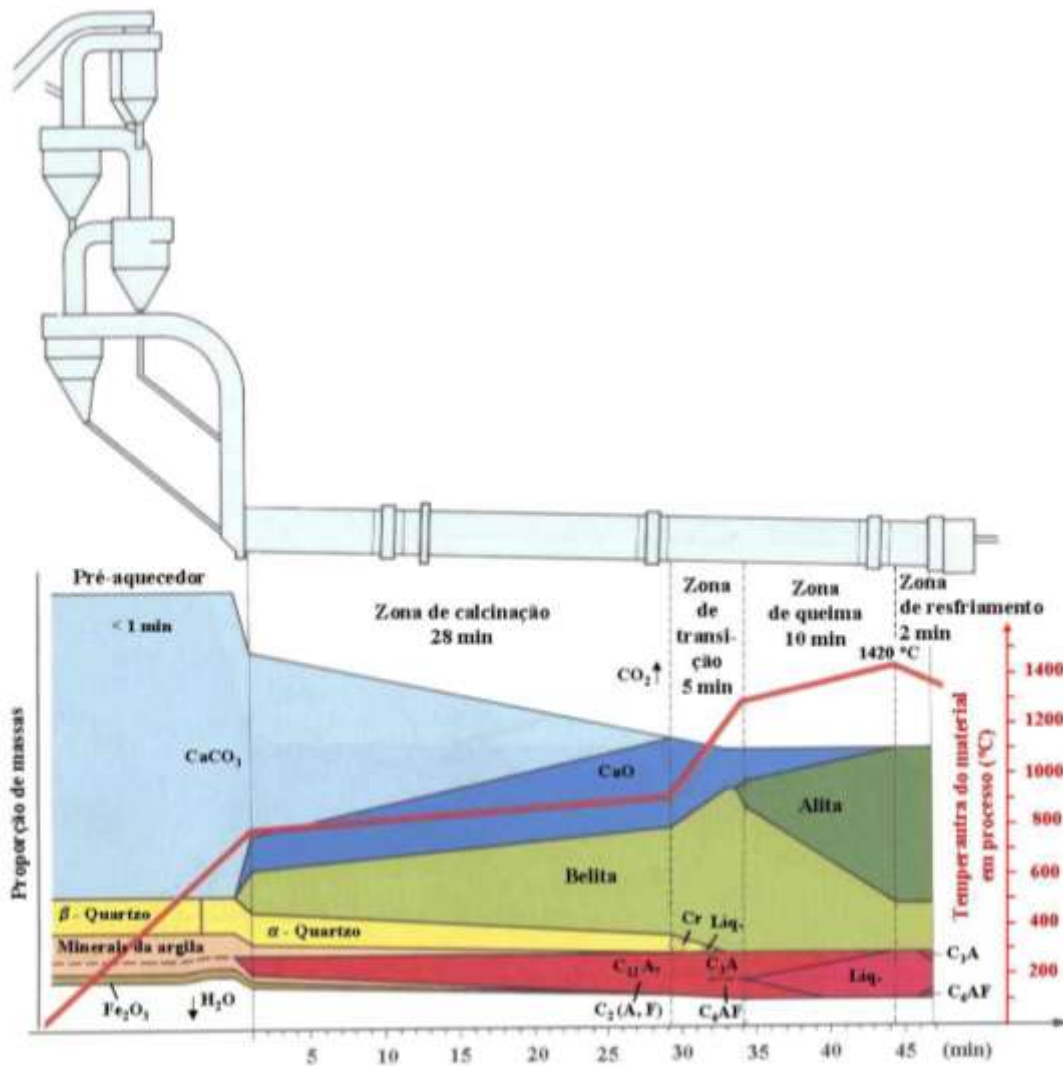


Figura 3 - Descrição das zonas de reações no forno de clínquer.

Fonte: PAULA, 2009.

O processo de queima acontece em várias faixas de temperatura, que podem ser descritas como zonas de reação (Figura 3), e consistem em:

0 – 100°C: Secagem da farinha crua. Ocorre no primeiro estágio da torre de ciclones na zona de pré-calcinação.

100 – 400°C: Eliminação da água absorvida. Ocorre no segundo e terceiro estágios da torre.

400 – 1000°C: Zona de calcinação. Ocorre nos últimos estágios da torre de ciclones e/ou no calcinador e no forno.

800 – 1300°C: Zona de transição (no forno). Enquanto a decomposição dos carbonatos continua, o CaO formado reage com a sílica, formando silicato dicálcico (C₂S- belita), e também com alumínio e ferro, formando aluminatos e ferratos de cálcio.

1300 – 1380°C: Zona de queima. Nesta zona ocorre a fusão dos ferratos e aluminatos.

1250 – 1500°C: Zona de transição e queima. Nestas zonas ocorrem a etapa de clinquerização. É a etapa na qual se forma o principal mineral do clínquer, silicato tricálcico (C₃S - alita). A alita é formada pela reação entre belita e óxido de cálcio. O processo termina quando a sílica é totalmente incorporada em C₂S e C₃S e há pouco CaO restante, que é denominado cal livre.

O Quadro 1 mostra os fenômenos envolvidos em cada etapa do processo de obtenção do clínquer com suas respectivas reações e calores de reação.

Quadro 1 - Fenômenos envolvidos no processo de obtenção do clínquer: reações químicas e entalpias de reação.

Etapa do processo	Reações	Entalpia de reação (kJ/kg)
Evaporação da água livre residual e da água de combinação das argilas.	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(v)$	+2443 (a 25°C)
Descarbonatação ou calcinação	$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	+1766 (a 20°C)
Decomposição do carbonato de magnésio	$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$	+1188 (a 20°C)
Formação da fase líquida	$3CaO(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3(s)$ (C ₃ A)	-15 (a 20°C)
	$4CaO(s) + Al_2O_3(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow$ $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3(s)$ (C ₄ AF)	-84 (a 20°C)
Formação do Silicato Dicálcico	$2CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2(s)$ (C ₂ S)	-717 (a 20°C)
Formação do Silicato Tricálcico	$3CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2(s)$ (C ₃ S)	-528 (a 20°C)

Fonte: PAULA, 2009.

Etapa 9: resfriador

O clínquer quente, oriundo do forno, é bruscamente resfriado em um resfriador (etapa 9), onde os materiais fundidos se solidificam (C_3A e C_4AF). É importante que o resfriamento seja rápido para evitar que a alita se decomponha novamente em belita e CaO . O processo de resfriamento influencia a estrutura, composição e moabilidade do clínquer, afetando diretamente a qualidade do cimento. A etapa de resfriamento também melhora a eficiência do forno rotativo, tanto pela recuperação do calor residual do clínquer quente como pela melhoria no desempenho do queimador do forno pelo aquecimento do ar de combustão (PEREIRA, 2014).

Três tipos de resfriadores são mais utilizados na indústria do cimento: o resfriador de grelha, o resfriador rotativo e o resfriador satélite. O resfriador satélite (Figura 4), também conhecido como resfriador planetário, opera baseado nos mesmos conceitos físicos usados em resfriadores rotativos comuns. O clínquer quente é resfriado com ar ambiente e o calor sensível do clínquer recuperado é usado para a combustão no interior do forno ou no duto de ar terciário. Quanto maior a eficiência de recuperação de calor no resfriador, maior a temperatura do ar de combustão, mais fácil a queima do combustível e menor o consumo térmico de combustível (PEREIRA, 2014).

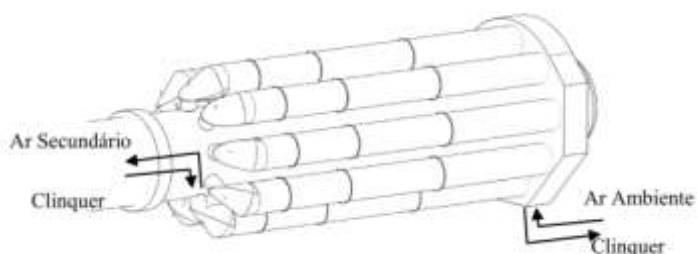


Figura 4 - Esquema de um resfriador satélite.

Fonte: Adaptado de PEREIRA, 2014.

Etapa 10: depósito de clínquer

A principal matéria-prima do cimento fica armazenada em silos nos depósito de clínquer (etapa 10).

Etapa 11: adições

Junto com o clínquer, adições de gesso, escória de alto forno, pozolana e o próprio calcário compõem os diversos tipos de cimento Portland (etapa 11).

Essas substâncias são estocadas separadamente, antes de entrarem no moinho de cimento.

Etapa 12: moinho de cimento

O moinho de cimento é responsável pela moagem final do clínquer (etapa 12), que é adicionado ao gesso ou são feitas outras adições que resultam no cimento tal como o conhecemos.

Etapa 13: silos de cimento

O cimento resultante da moagem do clínquer e outras adições é transportado mecânica e pneumaticamente para os silos de cimento (etapa 13), onde é estocado. Após os ensaios finais de qualidade, o produto é enviado para a expedição.

Etapa 14: expedição

Na expedição (etapa 14), a remessa do cimento ao mercado consumidor pode ser feita de duas maneiras: a granel ou em sacos de 50 kg. O ensacamento é feito em máquinas especiais, que automaticamente enchem os sacos e os liberam assim que atingem o peso especificado. A embalagem é feita em papel kraft, que facilita a logística pelo consumidor.

O mercado nacional dispõe de 8 opções de cimentos para os mais variados tipos de obras. Na Tabela 1, são descritos os tipos de cimento produzidos e comercializados no Brasil, bem como suas composições. O Quadro 2 sintetiza a nomenclatura dos tipos de cimentos e suas classes.

Tabela 1 - Composição dos cimentos Portland

Cimento Portland (ABNT)	Tipo	Clínquer + Sulfato de cálcio (%)	Escória de alto forno (%)	Material pozolânico (%)	Material carbonático (%)
CP I	Comum	95-100	0-5	0-5	0-5
CP I-S	Comum	90-94	0	0	6-10
CP II-F	Composto	75-89	0	0	11-25
CP II-E	Composto	51-94	6-34	0	0-15
CP II-Z	Composto	71-94	0	6-14	0-15
CP III	Alto-forno	25-65	35-75	0	0-10
CP IV	Pozolânico	45-85	0	15-50	0-10
CP V	Alta resistência inicial	90-100	0	0	0-10

Fonte: ABNT, 2018.

Quadro 2 - Nomenclatura do cimento Portland

Nome técnico		Sigla	Classe	Identificação
Cimento Portland comum	Cimento Portland comum	CP I	25	CP I-25
			32	CP I-32
			40	CP I-40
Cimento Portland comum com adição	Cimento Portland comum com adição	CP I-S	25	CP I-S-25
			32	CP I-S-32
			40	CP I-S-40
Cimento Portland composto	Cimento Portland composto com escória	CP II-E	25	CP II-E-25
			32	CP II-E-32
			40	CP II-E-40
	Cimento Portland composto com pozolona	CP II-Z	25	CP II-Z-25
			32	CP II-Z-32
			40	CP II-Z-40
	Cimento Portland composto com filer	CP II-F	25	CP II-F-25
			32	CP II-F-32
			40	CP II-F-40
Cimento Portland de alto forno		CP III	25	CP III-25
			32	CP III-32
			40	CP III-40
Cimento Portland pozolânico		CP IV	25	CP IV-25
			32	CP IV-32
Cimento Portland de alta resistência		CP V-ARI	-	CP V-ARI
Cimento Portland resistente a sulfatos		-	25	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo RS
			32	
			40	
Cimento Portland de baixo calor de hidratação		-	25	Sigla e classe dos tipos originais acrescidos do sufixo BC
			32	
			40	
Cimento Portland branco	Cimento portland branco estrutural	CPB	25	CPB-25
			32	CPB-32
			40	CPB-40
	Cimento portland branco não estrutural	CPB	-	CPB
Cimento para poços petrolíferos		CPP	G	CPP – classe G

Fonte: ABNT, 2018.

O CP-I é o tipo mais básico de cimento Portland, indicado para o uso em construções que não requeiram condições especiais e não apresentem ambientes desfavoráveis como exposição às águas subterrâneas, esgotos, água do mar ou qualquer outro meio com presença de sulfatos (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O CP I-S, tem adição de material carbonático, que confere a ele menor permeabilidade (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

Os cimentos CP II são ditos compostos pois apresentam, além da sua composição básica (clínquer+gesso), a adição de outro material. O CP II-E contém adição de escória granulada de alto-forno, o que lhe confere a propriedade de baixo calor de hidratação. O CP II-E é composto de 94% a 51% de clínquer+gesso e 6% a 34% de escória, podendo ou não ter adição de material carbonático no limite máximo de 15% em massa. O CP II-E é recomendado para estruturas que exijam um desprendimento de calor moderadamente lento (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O CP II-Z contém adição de material pozolânico que varia de 6% a 14% em massa, o que confere ao cimento menor permeabilidade, sendo ideal para obras subterrâneas, principalmente com presença de água, inclusive marítimas. O cimento CP II-Z também pode conter adição de material carbonático no limite máximo de 15% em massa.

O CP II-F é composto de 75% a 89% de clínquer+gesso com adição de 11% a 25% de material carbonático em massa. Este tipo de cimento é recomendado para estruturas em concreto armado até argamassas de assentamento e revestimento, porém não é indicado para aplicação em meios muito agressivos (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O cimento Portland de alto-forno (CP III) contém adição de escória no teor de 35% a 75% em massa, o que lhe confere propriedades como: baixo calor de hidratação, maior impermeabilidade e durabilidade, sendo recomendado tanto para obras de grande porte e agressividade (barragens, fundações de máquinas, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, obras submersas, pavimentação de estradas, pistas de aeroportos, etc.) como também para aplicação geral em argamassas de assentamento e revestimento, estruturas de concreto simples, armado ou protendido (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O cimento Portland Pozolânico (CP IV) contém adição de pozolana no teor que varia de 15% a 50% em massa. Este alto teor de pozolana confere ao cimento uma alta impermeabilidade e, conseqüentemente, maior durabilidade. O concreto confeccionado com o CP IV apresenta resistência mecânica à compressão superior ao concreto de cimento Portland comum à longo prazo. É

especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O CP V-ARI é produzido com um clínquer de dosagem diferenciada de calcário e argila se comparado aos demais tipos de cimento e com moagem mais fina. Esta diferença de produção confere a este tipo de cimento uma alta resistência inicial do concreto em suas primeiras idades. É recomendado o seu uso, em obras onde seja necessário a desforma rápida de peças de concreto armado (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

Cimento Portland resistente a sulfatos (RS) é recomendado para meios agressivos sulfatados, como redes de esgotos ou industriais, água do mar e em alguns tipos de solos (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC) tem a propriedade de retardar o desprendimento de calor em peças de grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O Cimento Portland Branco se diferencia por coloração, e está classificado em dois subtipos: estrutural e não estrutural. O estrutural é aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos. Já o não estrutural não tem indicações de classe e é aplicado, por exemplo, em rejuntamento de azulejos e em aplicações não estruturais, e pode ser utilizado nas mesmas aplicações do cimento cinza. A cor branca é obtida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês. Adequado aos projetos arquitetônicos mais ousados, o cimento branco oferece a possibilidade de escolha de cores, uma vez que pode ser associado a pigmentos coloridos (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

O cimento para poços petrolíferos é usado pelas indústrias de exploração e produção de petróleo (ABCP, 2018; ABNT, 2018).

3.2 TERMODINÂMICA

3.2.1 Energia de Gibbs

Segundo SMITH; NESS; ABBOTT (2000) a energia de Gibbs total de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Sendo assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a temperatura e pressão constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema. Em literatura aberta, diversos estudos que empregam esta metodologia podem ser encontrados como já mencionado anteriormente (FOURNEL et al., 2015; GAMBOA; JR; ROCHA, 2017; JIA et al., 2019; KANGAS et al., 2014; KOSTIC et al., 1994; NÉRON; LANTAGNE; MARCOS, 2012; PASHCHENKO, 2018; SAHEBDELFAR; RAVANCHI, 2017; SILVA et al., 2008; SUNDMAN; LU; OHTANI, 2015; TANG et al., 2018).

Em um sistema fechado com F fases e N diferentes espécies químicas, a energia de Gibbs é calculada por uma combinação dos potenciais químicos de cada componente em cada fase, expressa pela Equação (8) (SILVA et al., 2008).

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mu_{i,j} \cdot n_{i,j} \quad (8)$$

Sendo,

G - Energia de Gibbs total do sistema fechado;

$\mu_{i,j}$ - Potencial químico do componente i na fase j;

$n_{i,j}$ - Número de mols do componente i na fase j.

Se considerarmos que as fases presentes no sistema se comportam idealmente temos a Equação (9), que descreve o potencial químico da espécie i na fase j.

$$\mu_{i,j} = G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}}\right) \quad (9)$$

Sendo,

$G_{f_{i,j}}^{\circ}$ - Energia de Gibbs padrão de formação do componente i na fase j;

R - Constante universal dos gases (8,314 J (K.mol)⁻¹);

T - Temperatura de operação da fornalha;

$f_{i,j}$ - Fugacidade de uma dada espécie (i) em uma determinada fase (j);

$f_{i,j}^{\circ}$ - Fugacidade do componente i na fase j no estado padrão;

P - Pressão do sistema.

A razão das fugacidades pode ser determinada pela Equação (10) para a fase gasosa e Equação (11) para as fases líquida e sólida ideal. Desta forma, a energia de Gibbs total (Equação (8)) pode ser descrita como na Equação (12) (SILVA et al., 2008).

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} = x_{i,j} \cdot P \quad (10)$$

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} = x_{i,j} \quad (11)$$

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left(G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}}\right) \right) \cdot n_{i,j} \quad (12)$$

Sendo,

$x_{i,j}$ - Fração mássica da espécie i na fase j;

Para determinar a energia de Gibbs de formação do componente i na fase j se faz necessário obter os valores da energia de Gibbs de formação dos produtos e reagentes (Equação (13)). A energia de Gibbs de formação dos produtos pode ser determinada pela entalpia de formação padrão, entropia padrão de formação e das capacidades caloríficas do componente i na fase j como explicitado na Equação (14) (FOURNEL et al., 2015).

$$G_{f_{i,j}}^{\circ} = G_{f_{\text{produtos}}}^{\circ} - G_{f_{\text{reagentes}}}^{\circ} \quad (13)$$

$$G^{\circ}_{f_{\text{produtos}}} = \left(H^{\circ} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p(T) dT \right) - T \cdot \left(S^{\circ} + \int_{T_{\text{ref}}}^T \frac{C_p(T) dT}{T} \right) \quad (14)$$

Sendo,

$G^{\circ}_{f_{\text{produtos}}}$ - Energia de Gibbs padrão de formação dos produtos;

$G^{\circ}_{f_{\text{reagentes}}}$ - Energia de Gibbs padrão de formação dos reagentes;

H° - Entalpia de formação padrão;

S° - Entropia padrão de formação;

C_p - Capacidades caloríficas;

T_{ref} - Temperatura de referência.

3.2.2 Balanço de energia, entropia e exergia

Na aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica, o balanço global de energia de um processo pode ser descrito pela Equação (15) (MORAN et al., 2011; SANDLER, 2006; SMITH; NESS; ABBOTT, 2000; WARK, 1995)

$$\frac{dE}{dt} = Q - W + dH + dE_c + dE_p \quad (15)$$

Sendo,

$\frac{dE}{dt}$ - Variação temporal da energia contida no sistema;

Q - Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira na forma de calor;

W - Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira do sistema na forma de trabalho;

dH - Variação de entalpia no sistema através de suas fronteiras;

dE_c - Variação da energia cinética no sistema através de suas fronteiras;

dE_p - Variação da energia potencial no sistema através de suas fronteiras.

Para cada componente, o termo de entalpia será calculado a partir do valor padrão de formação a 298 K (h°_f) somado à integral da capacidade calorífica

(Cp) da temperatura de referência (T_{ref}) até a temperatura de operação (T), conforme apresentado na Equação (16).

$$h = h_f^0 + \int_{T_{ref}}^T c_p dT \quad (16)$$

Para a realização da análise exérgica, é possível iniciar o estudo realizando o balanço de entropia, para a definição da geração de entropia (segunda Lei da Termodinâmica). A expressão geral para esse balanço consiste na Equação (17) (MORAN et al., 2011; SANDLER, 2006 e WARK, 1995).

$$\frac{dS}{dt} = \sum m_{entra} s_{entra} - \sum m_{sai} s_{sai} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{gen} \quad (17)$$

Sendo,

$\frac{dS}{dt}$ - Variação temporal da entropia contida no sistema;

\dot{Q} - Quantidade líquida de energia transferida através da fronteira na forma de calor;

\dot{S}_{gen} - Entropia gerada no sistema;

s_{entra} - Entropia de entrada;

s_{sai} - Entropia de saída;

Para cada componente, o termo de entropia será calculado a partir do valor padrão de formação a 298 K (s_f^0) somado à integral da capacidade calorífica (Cp) dividida pela temperatura. Os limites inferiores é a temperatura de referência (T_{ref}) e o limite superior a temperatura de operação (T), conforme apresentado na Equação(18).

$$s = S_f^0 + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (18)$$

Ao combinar a primeira e a segunda leis da termodinâmica ao forno, é possível realizar uma análise exérgica do processo de clínquerização (USTAOGLU; ALPTEKIN; EMIN, 2017). A análise de energia é realizada com

base apenas na primeira lei da termodinâmica. Isso faz com que nessa análise as perdas de energia devido às irreversibilidades do processo sejam omitidas. Por outro lado, a análise da exergia é capaz de evidenciar a degradação da energia envolvida no processo quantitativamente (WARK, 1995). Isso ocorre porque ela leva em consideração a união entre as duas leis enunciadas. Ou ainda, a junção do equacionamento dessas leis resulta em uma equação que possibilita explicitar a quantidade de energia que se torna indisponível para a realização de trabalho quando um determinado processo é realizado. Logo, a exergia indica o trabalho máximo que poderia ser realizado empregando o processo e que, devido às inerentes irreversibilidades do sistema, se torna indisponível. A expressão geral para o balanço de exergia consiste na Equação (19) (MORAN et al., 2011 e SANDLER, 2006).

$$\frac{dEx}{dt} = \sum m_{entra} ex_{entra} - \sum m_{sai} ex_{sai} + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \dot{W}_{VC} - \dot{E}_d \quad (19)$$

Sendo,

$\frac{dEx}{dt}$ – Variação temporal de exergia do sistema.

ex_{entra} – Exergia de entrada;

ex_{sai} – Exergia de saída;

T_0 – temperatura do estado morto;

A taxa de destruição de exergia no interior do sistema (\dot{E}_d), está relacionada à taxa de geração de entropia no interior do sistema (Equação (20)).

$$\dot{E}_d = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (20)$$

O conteúdo total da exergia de um processo, onde se tem fluxo de material que entra e sai do sistema, é obtido pela exergia de fluxo total. A exergia de fluxo total pode ser determinada como a soma da exergia termo-mecânica e exergia química (Equação (21)). A exergia termo-mecânica é o somatório da exergia física, exergia cinética e exergia potencial (Equação (22)). Na maioria das vezes, as variações de exergia potencial e cinética apresentam valores insignificantes

e não são consideradas na análise de exergia (ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN, 2004; FARAG, 2012; WARK, 1995).

$$ex_{total} = ex^{TM} + ex^{CH} \quad (21)$$

$$ex^{TM} = ex^{PH} + ex^{KN} + ex^{PT} \quad (22)$$

Sendo,

ex_{total} – Exergia total de fluxo;

ex^{TM} – Exergia termo-mecânica;

ex^{CH} – Exergia química;

ex^{PH} – Exergia física;

ex^{KN} – Exergia cinética;

ex^{PT} – Exergia potencial.

Muitos autores separaram a exergia de fluxo em apenas dois tipos: física e química. A exergia física diz respeito à exergia de fluxo associada a variação da temperatura e pressão do sistema. Nestes casos, apenas os processos associados a mudança de fase, reações químicas, pressão ou temperatura são considerados (Equação (23)). A exergia química está associada à contribuição da exergia relacionada às mudanças na composição química do sistema, em relação a atmosfera (gás), litosfera (sólido) e mar (líquido). Ou ainda, a exergia química contempla apenas o potencial para realização de trabalho associado às mudanças das concentrações das espécies em relação às concentrações destas mesmas espécies em um ambiente de referência.

Não ocorrem mudanças significativas nas expressões usadas por diferentes autores para o cálculo da exergia física. Porém, para o cálculo da exergia química, uma maior variedade de equações é verificada na literatura. Esta diversidade se explica pela possível adoção de diferentes técnicas para a obtenção da composição final do sistema. Alguns autores optam por uma abordagem puramente empírica enquanto outros incorporam ao sistema conceitos fenomenológicos que podem ser explicitados envolvendo outras grandezas termodinâmicas como a energia de Gibbs (Equação (24)), como fez ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN (2004).

$$ex^{PH} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (23)$$

$$ex^{CH} = g^{\circ}_{reagentes} - g^{\circ}_{produtos} \quad (24)$$

Sendo,

$g^{\circ}_{reagentes}$ – Energia de Gibbs dos reagentes;

$g^{\circ}_{produtos}$ – Energia de Gibbs dos produtos;

Para o cálculo da exergia deve ser considerado o conceito de estado morto. Ou seja, considera-se que o sistema está na mesma pressão e temperatura do ambiente. Contudo, esse conceito pode ser amplificado para duas definições: estado morto parcial e estado morto absoluto. No primeiro, o sistema está sob pressão ambiente e temperatura ambiente, mas ainda assim apresenta uma disponibilidade de energia relacionada à possibilidade de este sistema mudar quimicamente sua composição. Define-se, portanto que um sistema está no estado morto parcial quando a pressão e temperatura deste correspondem aos valores padrões do ambiente. Normalmente, considera-se a temperatura ambiente igual a 298K e a pressão igual a 1 atm. Já o estado morto absoluto ocorre quando o sistema, além de estar em equilíbrio com as condições de temperatura e pressão do ambiente, também apresenta sua composição em equilíbrio com a composição do ambiente de referência. Existem três condições ambientes nas quais usualmente são definidas as composições de referência: composição dos gases no ar atmosférico, composição padrão da água do mar e composição da litosfera, como já sinalizado anteriormente. A partir dessas definições, é possível afirmar que a exergia física de um sistema está relacionada a sua disponibilidade de energia em relação ao estado morto parcial, enquanto a exergia química de um sistema está relacionada a sua disponibilidade de energia em relação ao estado morto absoluto.

Para a análise exergética de componentes presentes no ar atmosférico (gasoso), é necessário observar que: um componente natural do ar atmosférico, em sua composição padrão e nas temperaturas e pressão de referência, não apresenta nenhuma disponibilidade para a realização de trabalho. Ou seja, a sua exergia é nula (estado morto absoluto). Assim, a exergia de um componente presente no ar atmosférico sob as condições de temperatura e pressão de referência está relacionada apenas a sua composição como previamente enunciado. Ou ainda, a exergia química é a diferença entre a disponibilidade de

energia para realização de trabalho desse componente isolado e do mesmo na mistura do ar atmosférico (RIVERO; GARFIAS, 2006). Uma vez que o estado morto parcial e o estado morto absoluto não se alteram por definição, o valor de exergia química calculado para um componente é um valor padrão, que pode ser inclusive tabelado.

A Equação (25) é usada para o cálculo da exergia química de um composto gasoso, formado por componentes que fazem parte da composição natural do ar atmosférico (definido como estado morto absoluto). Uma vez que no cálculo da exergia química é considerado que o componente já está nas mesmas condições de pressão (P_0) e temperatura (T_0) da atmosfera, o trabalho máximo que pode ser obtido desse componente está relacionado ao seu equilíbrio com o estado morto absoluto por meio de um processo isotérmico reversível, de forma que no estado final o componente estará sob as condições P_{00} e T_0 , em que P_{00} é a pressão parcial do gás avaliado no ar atmosférico, definido como referência. Esse processo pode ser ilustrado pela combinação de uma expansão do gás, até que ele atinja a pressão parcial do ar atmosférico, seguida de uma descarga reversível desse gás no ar atmosférico por meio de uma membrana semipermeável. Assumindo que esses gases se comportam como gases ideais, o trabalho envolvido nesse processo pode ser descrito pela Equação (25).

$$ex^{CH} = R \cdot T_0 \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P_{00}}\right) \quad (25)$$

Sendo,

R – Constante universal dos gases ideais;

T_0 - Temperatura do estado morto;

P_0 - Pressão do estado morto;

P_{00} - Pressão parcial do gás avaliado no ar atmosférico.

Para uma corrente composta por mais de uma substância gasosa, o efeito de mistura na exergia é contabilizado na exergia química. Assim, para uma corrente composta de uma mistura de gases ideais, por exemplo, a exergia química pode ser calculada pela Equação (26) (QUERINO; MACHADO; MARANGONI, 2019). Para misturas mais complexas, pode-se adicionar no logaritmo do termo de

mistura os coeficientes de fugacidade ou atividade para correção do desvio da não idealidade (KOTAS, 1985).

$$ex^{CH} = \sum_i x_i \cdot ex_i^{CH} + R \cdot T_0 \cdot \sum_i x_i \cdot \ln(x_i) \quad (26)$$

Sendo,

x_i – Fração mássica do componente i;

ex_i^{CH} – Exergia química do componente i.

Para as substâncias avaliadas utilizando como referência a composição da litosfera, a determinação da exergia química pode ser calculada pelas Equações (27) e (28) (KOTAS, 1985; SZARGUT, 1989).

$$ex^{CH} = -R \cdot T_0 \cdot \ln(x_i) \quad (27)$$

$$x_i = \frac{nm_i \cdot c_i \cdot M_0}{L_i} \quad (28)$$

Sendo,

nm_i - Concentração molar do elemento i na litosfera (kmol/kg);

c_i - Fração do elemento na forma da espécie de referência;

M_0 - Massa molar da litosfera (135,5 kg/kmol);

L_i - Número de átomos do elemento i nas moléculas das espécies de referência.

Para as espécies de referência presentes na água do mar têm as respectivas exergias químicas calculadas pela Equação (29). Nessa equação, considera-se que o pH da água do mar é igual a 8,1 (KOTAS, 1985; SZARGUT, 1989).

$$ex^{CH} = w \left[-\Delta G_0 \text{ reação} + \frac{1}{2} \cdot Z \cdot ex_{H_2}^{CH} \right. \\ \left. - \sum_k N_k \cdot ex_k^{CH} - 2,303 \cdot R \cdot T_0 \cdot Z \cdot (pH) - R \cdot T_0 \cdot \ln(u_0 \gamma) \right] \quad (29)$$

Sendo,

w - Número de íons ou moléculas de referência derivadas do componente sob consideração (molécula ou elemento);

$\Delta G_{0 \text{ reação}}$ - Variação da energia de Gibbs específica de formação do componente sob consideração;

Z - Número de cargas elétricas elementares positivas no íon de referência;

$ex_{H_2}^{CH}$ - Exergia química padrão do H_2 em J/mol;

N_k - Número de moléculas de elementos adicionais presentes nas moléculas das espécies de referência para o componente sob consideração;

u_0 - Concentração molar padrão convencional das espécies de referência na água do mar em mol/kg;

γ é o coeficiente de atividade do componente sob consideração.

Em muitos trabalhos da literatura que realiza balanços de exergia, como o realizado neste trabalho, é necessário se ter conhecimento da exergia química padrão de combustíveis com cadeias complexas. Para isso, podem ser aplicadas equações empíricas baseadas na combustão completa desses combustíveis e nas respectivas composições elementares. Os trabalhos de USTAOGLU; ALPTEKIN; EMIN, 2017; GÜRTÜRK; OZTOP, 2014 e FARAG, 2012 foram empregadas diferentes equações empíricas para a quantificação exergética dos combustíveis envolvidos nos processos analisados (Quadro A 1).

Para componentes que não estão naturalmente no ar atmosférico, no mar ou na litosfera, o cálculo pode ser realizado a partir de reações hipotéticas. Para uma reação que ocorre sob pressão e temperatura atmosféricas e constantes, é possível afirmar que a variação de exergia química envolvida é equivalente a variação de energia de Gibbs envolvida. Assim, é possível calcular a exergia química de componentes propondo uma reação hipotética em que a variação da energia de Gibbs é conhecida e apenas um componente apresenta valor de exergia química desconhecido (KOTAS, 1985; SZARGUT, 1989).

Para o cálculo de uma substância sólida, líquida ou gasosa que não está presente na litosfera, mar ou ar atmosférico, o cálculo da exergia química não pode ser realizado diretamente. Nestes casos, a exergia química apresenta duas contribuições. A primeira está relacionada a possibilidade de ocorrência de uma reação química na qual o componente em questão reage com o estado de referência (litosfera, mar ou ar) e forma como produtos componentes presentes

neste estado de referência. É importante observar que, à exceção substância química analisada, todos os demais componentes da reação estão presentes no estado de referência. Isso é o que permite o cálculo da exergia química do componente restante, com base nos valores dos componentes presentes no estado de referência.

Essa reação é considerada nas condições do estado morto parcial (P_0 e T_0). Assim, o trabalho máximo que pode ser obtido por essa reação corresponde à variação da energia de Gibbs envolvida. Como a exergia trata da disponibilidade energética, define-se essa contribuição por $-\Delta G_0$, para que esse valor de disponibilidade seja positivo no caso de reações espontâneas. A outra contribuição está relacionada ao trabalho discutido previamente de equilíbrio dos componentes presentes no estado de referência. Como a reação proposta ocorre nas condições do estado morto parcial, esse trabalho é a soma da contribuição do processo reversível de retirada do reagente do estado morto absoluto para o estado morto parcial ($ex^{CH}_{reagente}$) e da contribuição do trabalho envolvido em levar os produtos formados pela reação no estado morto parcial para o estado morto absoluto ($ex^{CH}_{produto}$) desconhecido (KOTAS, 1985; SZARGUT, 1989).

A Equação (30) permite calcular a exergia química de qualquer componente fora do estado de referência, a partir da proposta de uma reação química envolvendo reagentes e produtos.

$$ex^{CH} = -\Delta G_{0\text{ reação}} - \sum ex^{CH}_{reagente} + \sum ex^{CH}_{produtos} \quad (30)$$

Sendo,

$\Delta G_{0\text{ reação}}$ - Variação da energia de Gibbs;

$ex^{CH}_{reagente}$ - Exergia química dos reagentes;

$ex^{CH}_{produtos}$ - Exergia química dos produtos.

O cálculo da exergia química padrão de uma substância é realizado partindo da proposta de uma reação de formação dessa mesma substância, em que os reagentes são compostos presentes no meio de referência. Por meio das propriedades termodinâmicas das substâncias envolvidas na reação proposta, a

exergia química padrão da substância de interesse é calculada utilizando a Equação (31) (ANACLETO et al., 2021; FELLAOU; BOUNAHMIDI, 2017; KOTAS, 1985; SZARGUT, 1989).

$$ex^{CH} = \Delta G_{0 \text{ reação}} + \sum_i v_i \cdot ex_i^{CH} \quad (31)$$

Sendo,

v_i - Coeficiente estequiométrico de cada reagente e

ex_i^{CH} - Exergia química específica de cada reagente em J/mol.

3.3 REFERENCIAL TEÓRICO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Diversos processos industriais envolvem reações químicas complexas e desconhecidas ou envolve um número elevado de reações químicas. Assim, nem sempre uma abordagem cinética tradicional é viável para a descrição do sistema. Nestes casos, a predição da composição química do meio reacional é possível empregando-se o conceito termodinâmico de minimização da energia de Gibbs. Na literatura aberta é possível obter diversos trabalhos que aplicaram esta metodologia para determinação da composição de saída de um sistema.

RAMOS et al. (2019a) desenvolveram um modelo para análise exergética de uma caldeira de biomassa real. O modelo foi baseado no equilíbrio químico que utilizou a minimização de Energia de Gibbs e o balanço de energia para calcular a composição do gás de combustão e a temperatura da caldeira. O modelo de minimização de Gibbs previu com sucesso a combustão completa da biomassa e pode ser adaptado a outros processos termoquímicos. Os resultados da análise exergética mostraram que o forno e as paredes de água têm a maior destruição exergética, representando 47% e 30% da destruição total de exergia, respectivamente. A eficiência exergética global foi de 42,47%.

RAMOS et al. (2019b) modelaram e validaram um modelo baseado no equilíbrio químico para prever a composição do gás de síntese da gaseificação da biomassa lenhosa (serragem). O modelo utilizou a minimização de energia de Gibbs para avaliar a composição do sistema em equilíbrio químico. Os resultados foram validados por comparação com dados experimentais de um experimento de gaseificação e com outros modelos similares na literatura. O estudo mostrou boa concordância com os resultados experimentais, e destaca o papel do carbono sólido não queimado neste processo, que está presente entre os produtos em uma quantidade que não pode ser negligenciada.

SAHEBDEL FAR e RAVANCHI (2017) propuseram modelos de equilíbrio para prever a composição do produto de equilíbrio da desoxigenação do ácido propiônico, com diferentes restrições, correspondentes a diferentes sistemas catalíticos. O efeito do tipo de catalisador na composição de equilíbrio foi incorporado através da aplicação de diferentes combinações das reações envolvidas, incluindo reações de descarboxilação, decarbonilação, hidrogenação/hidrogenólise e troca água-gás. A modelagem consistiu na

implementação da minimização da energia de Gibbs do sistema vinculado com as restrições mássicas da reação de desoxigenação do ácido propiônico. Assim, foram utilizados quatro modelos de reação, cujos resultados foram comparados entre si e com os dados experimentais. Os resultados ilustram que conversões de alto equilíbrio de ácido propiônico (85%) são possíveis para todos os modelos. Os resultados foram validados, qualitativa e quantitativamente, com os dados da literatura. Portanto, foi possível avaliar o comportamento real do bio-óleo sob diferentes tratamentos de desoxigenação para a produção de biocombustíveis líquidos.

GAMBOA; JR; ROCHA (2017) aplicaram o método da minimização da energia de Gibbs em processos de combustão à pressão constante, típicos de fornos, motores de ignição por compressão e câmaras de combustão de turbinas a gás, utilizando como combustível óleo pirolítico de pneus. O modelo de equilíbrio químico, desenvolvido a partir da composição elementar e poder calorífico do óleo pirolítico de pneus, foi utilizado para estimar os produtos da combustão e o comportamento das emissões de poluentes com a mudança da quantidade de oxidante no processo de combustão. O modelo de equilíbrio químico foi uma ferramenta prática a ser empregada, se tornando bastante atrativa ainda, por poupar recursos e tempo para estimar as emissões de poluentes.

SUNDMAN; LU; OHTANI (2015) desenvolveram um *software* livre, para calcular o equilíbrio termodinâmico em sistemas de múltiplos componentes. Estes autores usaram diferentes tipos de condições para solução não ideais. Modelos termodinâmicos fornecem um método único na combinação de dados experimentais e dados termodinâmicos tabelados em banco de dados. Cálculos de equilíbrio (minimização da energia de Gibbs) baseados nesses bancos de dados, são essenciais para fornecer valores de muitas propriedades termodinâmicas, que são ferramentas de simulação em processos. A intenção dos autores foi propor um *software* livre para aplicações, teóricas e práticas na área da ciência dos materiais. Portanto, foi possível obter informações sobre os cálculos de equilíbrio, em particular como calcular e usar o potencial químico.

FOURNEL et al. (2015) propuseram um modelo de previsão das emissões gasosas (CO, CO₂, NO_x, SO₂ e HCl) da combustão de biomassa agrícola, a fim de avaliar rapidamente os valores emitidos ao meio ambiente. O modelo

proposto baseia-se no cálculo do equilíbrio termodinâmico de sistemas com multicomponentes reativos, usando a minimização da energia de Gibbs. O modelo foi validado inicialmente pela comparação de seus resultados de predição com aqueles fornecidos por modelos similares da literatura. Posteriormente, o modelo foi usado para avaliar as emissões gasosas da combustão de quatro biomassas. Os valores de predição revelaram boa concordância com os resultados experimentais de emissões gasosas.

KANGAS et al. (2014) apresentaram uma metodologia baseada na energia de Gibbs, para descrever o equilíbrio que ocorre na gaseificação da biomassa. O equilíbrio termodinâmico foi calculado minimizando a energia de Gibbs de um sistema isotérmico fechado. O método utilizado para incorporar as restrições foi o dos multiplicadores de Lagrange. A metodologia mostrou-se versátil, quando simulada com outras configurações de gaseificação. Alterando os modelos que definem as restrições, uma nova condição de gaseificação pode ser simulada. Um benefício do método proposto é que o processo de gaseificação pode ser resolvido como um equilíbrio parcial restrito com uma única etapa de cálculo. Outro benefício é que as reações químicas, entalpia de gaseificação e os estados do sistema são estimados simultaneamente. A validação do modelo foi realizada com dados da literatura.

NÉRON; LANTAGNE; MARCOS (2012) desenvolveram um modelo termodinâmico geral, aplicável a problemas industriais reais, para encontrar equilíbrio químico. O modelo aplica restrições mássicas, energéticas e cinéticas. A validação do modelo foi realizada com dados da literatura para 6 processos diferentes. O primeiro processo estudado foi um caso com restrição mássica de equilíbrio de fases para uma mistura líquido-vapor de nove hidrocarbonetos. O segundo processo estudado também foi um caso com restrição mássica, de uma solução eletrolítica em equilíbrio com uma fase gasosa ideal. A solução eletrolítica estudada foi $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$. O terceiro processo estudado foi o sistema de benzeno-acetonitrila-água (restrição mássica). O quarto processo estudado foi o craqueamento de etano. Neste caso, foi aplicada a inclusão da restrição energética. O quinto processo estudado foi a reforma da glicerina (restrição mássica). O sexto processo estudado foi a calcinação do oxi-hidrato de titânio. Neste modelo, foram incorporadas as restrições cinéticas. Portanto, o modelo baseado na minimização da energia de Gibbs com adições de restrições

mássicas, energéticas e cinéticas pode ser aplicado em um variado número de processos.

SILVA et al. (2008) descreveram uma metodologia de otimização, baseado na minimização da energia de Gibbs. Esta metodologia determinou a composição química da fornalha de uma caldeira onde é realizada a combustão de licor preto *Kraft*. O processo de combustão do licor preto envolve uma série de reações químicas desconhecidas e, além disso, os reagentes da combustão podem variar dependendo do processo. Como solução do problema este estudo propõe a obtenção do cálculo da composição química do sistema minimizando a energia de Gibbs. Os resultados obtidos foram validados com dados industriais e informações relatadas pela literatura.

KOSTIC et al. (1994) apresentaram um modelo matemático utilizado na proposta de um algoritmo para o cálculo do equilíbrio termodinâmico de um sistema de combustão de lignito. O lignito é um tipo de carvão com alto teor de carbono. A combustão do lignito em fornalhas de caldeiras tem como consequência a emissão de poluentes como o NO_x , portanto, o conhecimento dos mecanismos de formação de NO_x é de grande importância. A fornalha que foi objeto desse estudo opera com 25% de excesso de ar, a temperatura de 800 K a 1700 K e pressão de 1 bar. O modelo matemático que descreve o equilíbrio termodinâmico desse sistema utiliza a minimização da energia de Gibbs. Os resultados obtidos são usados como indicadores termodinâmicos úteis, para a redução das emissões de NO_x , pela organização e condução adequada do processo de combustão. Ainda de acordo com estes autores, as emissões de NO_x ultrapassam os limites permitidos quando altas temperaturas são atingidas. Um cálculo da composição de equilíbrio do sistema é realizado para o caso de combustão estequiométrica, ilustrando assim a possibilidade de reduzir as emissões de NO_x pela aplicação da chamada combustão sub-estequiométrica.

No Quadro 3 são apresentados os objetivos, as matérias primas empregadas e os produtos obtidos em cada estudo revisado. As informações reportadas no Quadro 3 ilustram a diversidade de aplicações da energia de Gibbs.

Quadro 3 - Estudos que realizam minimização da energia de Gibbs em processos industriais para prever a composição química de diferentes sistemas.

Referência	Objetivo	Volume de controle	Matéria-prima	Produto
(RAMOS et al., 2019a)	Realizar uma análise exérgica em uma caldeira de biomassa real, utilizando um modelo complementar de minimização da energia de Gibbs para calcular sua composição química.	Caldeira de biomassa	Biomassa	Gases de combustão
RAMOS et al. (2019b)	Construir e validar um modelo termodinâmico para prever a produção de CO, CO ₂ , H ₂ e CH ₄ com base na minimização da energia de Gibbs,	Reator de gaseificação	Biomassa (serragem)	Gases de combustão e carbono sólido
SAHEBDELFAR; RAVANCHI (2017)	Propor modelos de equilíbrio para prever a composição do produto da desoxigenação do ácido propiônico com diferentes restrições correspondentes a diferentes sistemas catalíticos.	Reator catalítico de desoxigenação	Ácido propiônico	Biocombustível
GAMBOA; JR; ROCHA (2017)	Aplicar o método da minimização da energia de Gibbs em processos de combustão utilizando como combustível óleo pirolítico de pneus.	Fornos, motores de ignição por compressão e câmaras de combustão de turbinas a gás.	Óleo pirolítico de pneus	Gases de combustão
SUNDMAN; LU; OHTANI (2015)	Propor um algoritmo de um software livre para calcular o equilíbrio termodinâmico em sistemas de múltiplos componentes usando diferentes tipos de condições para solução não ideal.	-	-	-

Continua.

Quadro 3 - Estudos que realizam minimização da energia de Gibbs em processos industriais para prever a composição química de diferentes sistemas.

Continuação.

FOURNEL et al. (2015)	Propor um modelo de previsão de emissões gasosas da combustão de combustíveis de biomassa agrícola, a fim de avaliar rapidamente os limites ambientais de emissões.	Fornalha de uma caldeira de biomassa.	Biomassa	Gases de combustão
KANGAS et al. (2014)	Propor uma metodologia baseada na energia de Gibbs restrita para descrever o equilíbrio que ocorre na gaseificação da biomassa.	Reator de gaseificação	Biomassa	Gás de síntese
NÉRON; LANTAGNE; MARCOS (2012)	Desenvolver um modelo termodinâmico geral, aplicável a problemas industriais reais, para encontrar equilíbrio químico. O modelo aplica restrições mássicas, energéticas e cinéticas.	Reatores	- Mistura líquido-vapor; - Benzeno, acetonitrilo e água - Eletrólitos; - Etano - Glicerina; - Oxi-hidrato de titânio.	-
SILVA et al. (2008)	Propor um modelo de otimização para a determinação da composição química na fornalha da caldeira de recuperação com base na minimização da energia de Gibbs.	Fornalha da indústria de celulose	Licor preto <i>Kraft</i> e ar	Gases de combustão
KOSTIC et al., (1994)	Propor um modelo para cálculo do equilíbrio termodinâmico de um sistema de carvão-ar, para 8 composições de lignito de Kolubara.	Fornalha	Carvão	Gases de combustão

Fonte: Próprio autor.

3.4 REFERENCIAL TEÓRICO DO BALANÇO DE EXERGIA PARA FORNOS ROTATIVOS

Trabalhos publicados em literatura aberta serão apresentados e comparados. Em comum, além de empregarem a análise exérgica, tais estudos possuem como objeto de estudo fornos rotativos industriais.

Na maioria dos trabalhos avaliados, cinco termos estão presentes em quase todos os balanços exérgicos: exergia de entrada (Ex_{in}), exergia de saída (Ex_{out}), exergia destruída (Ex_{dest}), exergia transferida por calor (Q) e trabalho (W) (Figura 5). Em alguns trabalhos avaliados, os balanços globais de exergia não explicitam os termos de exergia transferida por calor e trabalho, mas os termos que quantificam as exergias das correntes (*in* e *out*) englobam os respectivos termos (GÜRTÜRK; OZTOP, 2014; RASUL; WIDIANTO; MOHANTY, 2005). A determinação da exergia transferida por calor é um grande desafio no balanço exérgico, pois as metodologias aplicadas para quantificar o calor perdido por radiação, condução e convecção são frequentemente empíricas, o que atrela o cálculo a diversos parâmetros específicos para cada sistema.

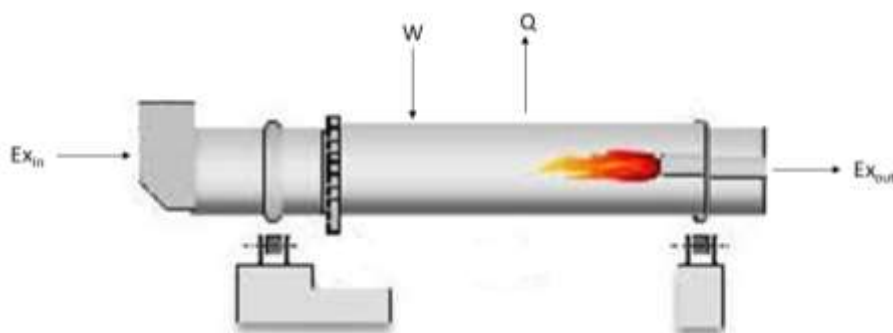


Figura 5 - Diagrama do balanço de exergia geral para fornos rotativos. Fonte: Adaptado OPTIMUS, 2018.

ANACLETO et al., 2021 realizaram uma análise no impacto da exergia química e da pré-calcinação no balanço exérgico. A eficiência exérgica do forno rotativo considerando todas as contribuições de exergia química foi de 55,5%, enquanto considerando apenas a exergia química de combustível foi de 38,2%. Os resultados da pesquisa mostraram que é inadequado desprezar a exergia química dos fluxos de massa, uma vez que sua contribuição na análise exérgica foi relevante.

USTAOGU; ALPTEKIN; EMIN (2017) realizaram uma análise energética e exérgica de um forno rotativo de clínquer do tipo úmido com o auxílio de

dados operacionais de uma planta de cimento na Turquia. Os autores consideraram a contribuição da exergia física e química tanto para as correntes de entrada como para as correntes de saída, além da influência do trabalho e da transferência de calor (Quadro 4). O cálculo da exergia química foi realizado utilizando diferentes equações conforme a característica da corrente analisada (Apêndice - Quadro A 1). Estes autores consideram exergia química para substâncias gasosas simples e misturas. As relações matemáticas empregadas neste estudo para a descrição de tais substâncias foram desenvolvidas a partir de relações entre a exergia química e a energia de Gibbs. Já a exergia química do combustível (carvão) foi determinada por equações empíricas que correlacionam o poder calorífico superior e as frações mássicas do carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio do combustível. Foram propostas duas equações empíricas. A escolha da equação está relacionada à taxa de carbono. A exergia física, por sua vez, foi calculada utilizando duas expressões distintas: uma para gás e outra para sólidos e líquidos. Ambas as equações são dependentes da capacidade calorífica, pressão e temperatura (Quadro A 1).

Quadro 4 - Equacionamento dos balanços de exergia aplicados em fornos rotativos.

Referência	Balanco de Exergia
ANACLETO et al. (2021)	$\sum (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} = \sum \dot{E}x_{dest} \quad (32)$
USTAOGU; ALPTEKIN; EMIN (2017)	$\sum (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} = \sum \dot{E}x_{dest} \quad (33)$
ATMACA; YUMRUTAS (2014)	$\sum (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} = \sum \dot{E}x_{dest} \quad (34)$
GÜRTÜRK; OZTOP (2014)	$\sum \dot{E}x_{in} - \sum \dot{E}x_{out} - \sum \dot{E}x_{loss} = \sum \dot{E}x_{dest} \quad (35)$
YILMAZOGLU; AMIRABEDIN (2012)	$\sum (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{E}x_{in} - \sum \dot{E}x_{out} = \sum \dot{E}x_{dest} \quad (36)$
OKTAY; KARAKOÇ; SÖG (2010)	$\sum (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q} - \dot{W} + \sum \dot{m}_{in} (ex_{ch\ in} + ex_{ph\ in}) - \sum \dot{m}_{out} (ex_{ch\ out} + ex_{ph\ out}) = \sum \dot{E}x_{dest} \quad (37)$
RASUL; WIDIANTO; MOHANTY (2005)	$\sum \dot{E}x_{in} = \sum \dot{E}x_{out} + I \quad (38)$
ÇAMDALI; ERİSEN; ÇELEN (2004)	$\sum \dot{m}_{in} ex_{in} = \sum \dot{m}_{out} ex_{out} + \sum (1 - \frac{T_0}{T}) \dot{Q} + \sum \dot{E}x_{dest} \quad (39)$

Fonte: próprio autor.

ATMACA; YUMRUTAS (2014) aplicaram o balanço de exergia para analisar os parâmetros que afetam o consumo de energia de um forno rotativo na indústria de cimento. No balanço de exergia, proposto pelos autores, é quantificada a exergia do calor, do trabalho e das correntes (Apêndice - Quadro A 1). A exergia do calor foi determinada pela análise de transferência de calor por condução, convecção e radiação. O trabalho avaliado pelo modelo foi o trabalho elétrico. O somatório de exergia das correntes (*in* e *out*) é determinado pela equação da exergia física. A exergia física foi calculada pela equação dependente da entalpia, temperatura ambiente e entropia. A exergia química não é contabilizada no balanço de exergia do sistema (Apêndice - Quadro A 1).

GÜRTÜRK; OZTOP (2014) utilizaram os balanços de energia e de exergia para analisar um forno rotativo utilizado para a produção de gesso. O modelo foi construído com o intuito de determinar as perdas de energia do sistema e as irreversibilidades do processo e, assim, propor melhores condições operacionais. No balanço de exergia foram considerados os somatórios das exergias referentes às correntes de entrada e saída do sistema, a exergia perdida na forma de calor e a exergia destruída pelas irreversibilidades do sistema (Quadro 4). Para as correntes de entradas e saída foram considerados os efeitos das exergias física e química utilizando as equações expostas no Apêndice - Quadro A 1. A exergia química foi quantificada por duas equações: uma para mistura gasosa e outra para hidrocarbonetos. A equação da exergia química para mistura gasosa é dependente da exergia química padrão e um termo logarítmico de mistura da fração molar dos constituintes. A equação da exergia química empregada pelos autores para a análise dos hidrocarbonetos é uma equação empírica dependente dos índices moleculares do hidrocarboneto, da exergia química padrão e da energia de Gibbs. A exergia destruída também foi calculada utilizando a equação descrita no Apêndice - Quadro A 1, enquanto a exergia perdida foi determinada pela diferença entre os demais valores calculados do balanço de exergia.

LUIZA et al. (2013) avaliaram as vantagens da aplicação do SPL (*spent pot lining* - resíduo sólido de revestimento) na produção de clínquer a partir do balanço exergético. A produção de clínquer inclui processos térmicos e químicos, de modo que a ênfase dos autores foi na exergia térmica, que é a soma da exergia física e química. Os autores não apresentaram o balanço global

de exergia para o sistema. O Quadro A 1 apresenta as equações para a determinação da exergia física para os gases e sólidos, e da exergia química para os gases e sólidos. A exergia química dos sólidos é calculada pela exergia química total da mistura sólida, multiplicada pelo quantidade de matéria dos constituintes. A exergia química dos gases, por sua vez, é calculada pela equação que relaciona a energia de Gibbs, a exergia química padrão elementar e um termo logarítmico de mistura da fração molar dos constituintes. A exergia física dos sólidos é calculada pela equação dependente da entalpia, temperatura ambiente e entropia. A exergia física dos gases, por sua vez, é calculada pela equação dependente da capacidade calorífica isobárica e temperatura do gás.

FARAG (2012) calculou o balanço de exergia para o processo de produção de cimento. A autora não apresentou a equação do balanço global de exergia usado para o sistema, mas a exergia física e a exergia química das correntes foram determinadas pelo estudo. A exergia química do combustível (óleo pesado) foi determinada por uma equação empírica que correlaciona o poder calorífico superior e as frações mássicas de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre do combustível. A exergia química envolvida na formação do clínquer foi reportada pela autora em forma de tabela. Os valores foram obtidos usando os dados das entalpias de reações da mistura para formar clínquer e a exergia química padrão dos fluxos de gás e sólidos. A exergia química das substâncias gasosas e líquidas foram calculadas pela equação que correlaciona a exergia química padrão e um termo logarítmico de mistura das frações mássicas de cada espécie (Apêndice - Quadro A 1).

YILMAZOGLU e AMIRABEDIN (2012) realizaram a modelagem de um forno rotativo do tipo direto utilizado para a secagem de carvão. A fim de verificar a modelagem, realizaram uma análise exérgica. Nesse tipo de forno, a secagem do carvão ocorre por gases de combustão gerados previamente em um queimador. Diferente da maioria dos fornos, este opera em co-corrente, com o intuito de evitar a auto-ignição das partículas de carvão. Na análise exérgica os autores consideraram as contribuições da exergia física e química no termo referente às correntes de entradas e saída, e as contribuições do calor e do trabalho no balanço exérgico (Quadro 4). Contudo, não foram apresentadas as equações para cálculo da exergia química. Já as equações de exergia física foram adaptadas a partir da equação apresentada no Apêndice - Quadro A 1

com o acréscimo de termos inerentes ao processo de secagem e parâmetros psicrométricos.

OKTAY; KARAKOÇ; SÖG (2010) modelaram um sistema de recuperação de calor na indústria cimenteira da Turquia. O balanço de exergia do forno rotativo foi proposto considerando-se as influências da exergia química e física nas correntes de entrada e saída do forno, além dos termos referentes a exergia do calor e trabalho (Quadro 4). A exergia química para o gás foi calculada como dependente da vazão mássica, temperatura do estado morto e um termo logarítmico das pressões (Quadro A 1). Os autores não mencionam as equações utilizadas para a determinação da exergia química dos componentes sólidos. A exergia física foi calculada pela equação dependente da entalpia, temperatura ambiente e entropia.

RASUL; WIDIANTO e MOHANTY (2005) avaliaram o desempenho térmico de uma indústria de cimento na Indonésia, com uma visão integrada para melhorar a produtividade da planta. O balanço de exergia aplicado ao forno rotativo possui dois somatórios de entradas e saídas e o termo responsável em quantificar a exergia perdida pelas irreversibilidades do processo de produção de cimento (Quadro 4). A exergia de entrada é a soma da exergia física (farinha, ar primário e refrigerado) e da exergia química do combustível (carvão). A exergia química do carvão é obtida por meio do valor calorífico líquido do carvão e o calor de evaporação da água presente no combustível. A exergia de saída é a soma da exergia física (clínquer e gases de escape), da exergia do calor perdido por radiação e convecção e da exergia devido à reação química (Apêndice - Quadro A 1).

ÇAMDALI; ERİSEN e ÇELEN (2004) realizaram uma análise de energia e exergia para um forno rotativo de clínquer operando a seco com pré-calcinação. Para a realização do balanço de exergia, inicialmente, os autores consideraram apenas a exergia física das correntes de entrada e de saída do forno e o calor (Quadro 4). Contudo, a fim de complementar a análise, foi considerada na exergia de entrada as reações que ocorrem decorrentes da queima do combustível, utilizando a diferença entre os valores de Gibbs padrão para os reagentes e os produtos. Esse procedimento foi realizado em consequência da grande influência da exergia química dos combustíveis na análise. Neste estudo

todas correntes gasosas foram consideradas ideais e não foram considerados os efeitos de mistura dessas correntes (Apêndice - Quadro A 1).

As composições químicas do sistema dos trabalhos publicados na literatura, são em sua maioria determinados por balanços de massa, onde se faz necessário conhecer as reações químicas do sistema. Quando a determinação da composição química do sistema não é realizada pelo balanço de massa, esta informação é fornecida ao modelo de análise exergética como dado de entrada.

No Quadro 5 são resumidos os estudos analisados de cada trabalho, as matérias primas empregadas, os produtos obtidos em cada forno e a capacidade dos equipamentos analisados. As informações reportadas no Quadro 5 ilustram a diversidade de fornos rotativos analisados.

Quadro 5 - Estudos que realizam análises de exergia em processos industriais.

Referência	Objetivo	Matéria-prima	Produto	Capacidade de produção
ANACLETO et al., 2021	Realizar uma análise exergética de um forno rotativo utilizado na produção de cimento.	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Combustível (coque).	- Clínquer; - Gases de combustão.	93,9 t/h
USTAOGLU; ALPTEKIN; EMIN (2017)	Analisar as eficiências energética e exergética de um forno rotativo utilizando dados operacionais.	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Combustível (carvão).	- Clínquer; - Gases de combustão; - Poeira.	30 t/h
ATMACA; YUMRUTAS (2014)	Analisar parâmetros que afetam o consumo de energia de um forno rotativo na indústria do cimento.	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Combustível (carvão).	- Clínquer; - Gases de combustão; - Poeira.	65 t/h
GÜRTÜRK; OZTOP (2014)	Realizar uma análise energética de um forno rotativo utilizado na produção de gesso.	- Gesso cru; - Combustível (gás natural); - Ar; - Gases de combustão (reciclo).	- Pó de gesso; - Gases de combustão.	22,8 t/h
LUIZA et al. (2013)	Confirmar as vantagens da aplicação do SPL (resíduo sólido da indústria de alumínio) como mineralizador na produção de clínquer a partir de um ponto de vista exergético.	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Combustível (coque carvão vegetal, carvão, SPL e pneu).	- Clínquer; - Gases de combustão.	-
FARAG (2012)	Analisar a energia e exergia de um forno de cimento egípcio com desvio completo de gás de forno através do <i>by pass</i> .	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Água do resfriador; - Combustível (óleo).	- Clínquer; - Gases de combustão; - Poeira do <i>by pass</i> .	174 t/h
YILMAZOGLU; AMIRABEDIN (2012)	Modelar um forno rotativo para secagem de carvão do tipo direto e realizar uma análise exergética como estudo de caso.	- Carvão úmido; - Gases de combustão do queimador.	- Carvão seco; - Gases de exaustão.	12 t/h
OKTAY; KARAKOÇ; SÖG (2010)	Examinar a recuperação de calor do forno rotativo para uma fábrica de cimento na Turquia utilizando análise de exergia.	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Combustível (carvão).	- Clínquer; - Gases de combustão; - Poeira.	39,50 t/h

Continua.

Quadro 5 - Estudos que realizam análises de exergia em processos industriais.

Continuação.

RASUL; WIDIANTO; MOHANTY (2005)	Avaliar o desempenho térmico de uma indústria de cimento Portland na Indonésia pelos modelos de balanço de massa, energia e exergia.	- Farinha crua; - Ar primário e o ar de refrigeração; - Combustível (carvão).	- Clínquer; - Gases de escape frio e de forno.	129 t/h
ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN (2004)	Realizar uma análise energética e exérgica de um forno de clínquer e comparar as duas abordagens.	- Farinha; - Ar primário e secundário; - Combustível (carvão).	- Clínquer; - Gases de combustão; - Poeira.	93 t/h

Fonte: Próprio autor.

A análise de trabalhos publicados na literatura indica que não existe uma concordância entre os autores no que diz respeito ao cálculo da eficiência exérgica. Tal fato dificulta a comparação dos resultados numéricos obtidos em cada estudo. O formato mais comum para este cálculo envolve a razão entre as exergias que saem e entram no forno rotativo. Neste caso, a eficiência quantifica efetivamente a exergia de entrada que é convertida na exergia dos produtos.

No Quadro 6 se encontram os valores numéricos das eficiências energéticas e exérgicas e as equações utilizadas para o cálculo das eficiências exérgicas dos estudos analisados neste trabalho. Além disso, são listados no Quadro 6 os principais resultados obtidos em cada trabalho, especialmente analisando as mudanças de processo estudadas.

Quadro 6 - Avaliação dos resultados das eficiências.

Referência	Eficiência energética (%)	Eficiência exergética (%)	Equação da eficiência exergética	Resultados
ANACLETO et al. (2021)	31,1	55,5	$\eta_{exergética} = \frac{ \sum m_{out} \cdot ex_{out} }{ \sum m_{in} \cdot ex_{in} }$ (40)	Os resultados mostraram que é inadequado desprezar a exergia química dos fluxos de massa, uma vez que sua contribuição na análise exergética foi relevante.
USTAOGU; ALPTEKIN; EMIN (2017)	46	35	$\eta_{exergética} = \frac{ \sum m_{out} \cdot ex_{out} }{ \sum m_{in} \cdot ex_{in} }$ (41)	Os valores de eficiências energética e exergética encontrados para esse processo de clínquerização em meio úmido foram inferiores aos encontrados para fornos rotativos de clínquer que operam a seco.
ATMACA; YUMRUTAS (2014)	55,8	38,7	$\eta_{exergética} = \frac{ \sum m_{out} \cdot ex_{out} }{ \sum m_{in} \cdot ex_{in} }$ (42)	A análise do desempenho do forno rotativo indica que o processo tem perdas de exergia por combustível, refratários do forno e temperatura ambiente (principalmente considerando o inverno).
GÜRTÜRK; OZTOP (2014)	69	16	$\eta_{exergética} = \frac{ \sum m_{out} \cdot ex_{out} }{ \sum m_{in} \cdot ex_{in} }$ (43)	As eficiências energéticas e exergética podem ser elevadas realizando-se um pré-aquecimento das correntes de entrada, como o ar e o gás natural.
LUIZA et al. (2013)	-	29,8 e 29,4	$\eta_{exergética} = \frac{ \sum m_{out} \cdot ex_{out} }{ \sum m_{in} \cdot ex_{in} }$ (44)	A eficiência exergética do caso 1(29,8) com resíduo do SPL apresentou valor superior que a eficiência exergética do caso 2 (29,4). O estudo de caso que empregou SPL reduziu o consumo de combustível fóssil em 0,20 kg/s.
FARAG (2012)	70.2	29,8	$\eta_{exergética} = \frac{ ex_{clinker} - ex_{farinha} }{ ex_{ar\ secundário} + ex_{fuel} }$ (45)	Em processos operando com o <i>by pass</i> as eficiências energéticas e exergéticas diminuem, entretanto, o consumo de combustível diminui em cerca de 23% com o <i>by pass</i> .

Continua.

Quadro 6 - Avaliação dos resultados das eficiências.

Continuação.

YILMAZOGLU; AMIRABEDIN (2012)	-	17	$\eta_{\text{exergética}} = \frac{ m_{\text{out}} \cdot ex_{\text{out}} }{ m_{\text{fuel}} \cdot ex_{\text{fuel}} }$ <p>(46)</p>	Desenvolver formas de se reutilizar o calor perdido ou integrar sistemas de energia solar ao forno rotativo são possíveis recursos para se obter uma maior eficiência exergética
OKTAY; KARAKOÇ; SÖĞ (2010)	61	49	$\eta_{\text{exergética}} = \frac{ \sum m_{\text{out}} \cdot ex_{\text{out}} }{ \sum m_{\text{in}} \cdot ex_{\text{in}} }$ <p>(47)</p>	O modelo matemático de análise de energia e exergia permitiu avaliar a importância de se empregar os sistemas de recuperação de energia.
RASUL; WIDIANTO; MOHANTY (2005)	52,07	57,07	$\eta_{\text{exergética}} = \frac{ \sum ex_{\text{reações químicas}} }{ \sum ex_{\text{in}} }$ <p>(48)</p>	A irreversibilidade do sistema foi de cerca de 20%. A principal causa de irreversibilidade no processo foi decorrente da conversão da energia química do combustível (carvão) em energia térmica.
ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN (2004)	97	64,4	$\eta_{\text{exergética}} = \frac{ \sum m_{\text{out}} \cdot ex_{\text{out}} }{ \sum m_{\text{in}} \cdot ex_{\text{in}} }$ <p>(49)</p>	A partir do balanço de energia foi possível observar que 3% da energia é perdida na forma de calor, taxa que, embora pareça pequena, é significativa quando se considera esse valor quantitativamente ao longo do tempo. Além disso, a análise exergética permitiu observar que os gases de chaminé apresentam alto percentual de energia que não é utilizada no processo e pode ser direcionada para outras aplicações.

Fonte: Próprio autor

As eficiências exergéticas de seis sistemas analisados pelos estudos, apresentaram valores inferiores, quando comparados aos valores das eficiências energéticas (Quadro 6). O estudo desenvolvido por RASUL; WIDIANTO; MOHANTY (2005) foi o único que apresentou eficiência exergética com valor superior a eficiência energética.

As diversas equações para a determinação da eficiência exergética são propostas de acordo com o objetivo de cada pesquisa.

FARAG (2012); RASUL; WIDIANTO; MOHANTY (2005); YILMAZOGLU; AMIRABEDIN (2012) utilizaram metodologias distintas para o cálculo das eficiências dos fornos rotativos para produção de cimento (Quadro 6).

FARAG (2012) utilizou uma equação para o cálculo da eficiência exergética que relaciona a diferença entre a exergia do clínquer e da farinha dividida pela soma da exergia do ar secundário e do óleo combustível. A eficiência exergética

calculada foi menor nos processos operando com o *by pass*. Entretanto, o consumo de combustível diminuiu em cerca de 23% com o *by pass*.

A equação da eficiência exergética usada por YILMAZOGLU; AMIRABEDIN (2012) relaciona a exergia de saída com a exergia do combustível. Os autores concluíram que para se obter uma eficiência exergética maior é viável reutilizar o calor perdido ou integrar sistemas de energia solar ao forno rotativo.

RASUL; WIDIANTO; MOHANTY (2005) calcularam a eficiência exergética dividindo a exergia das reações químicas com a exergia de entrada. A conversão da energia química do combustível (carvão) em energia térmica foi a principal causa das irreversibilidades do processo ocasionando baixos valores de eficiência exergética.

4. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho está dividida em dois subitens: minimização da energia de Gibbs, e balanços energético e exergético.

A minimização da energia de Gibbs foi empregada na predição da concentração das espécies químicas presentes no forno. Na literatura, usualmente a composição do sistema é determinada pelo balanço de massa ou informada como dado de entrada. O modelo de predição da composição, sem a utilização de balanços de massa, que são dependentes da cinética de reação, pode ser uma alternativa eficiente na modelagem do forno rotativo. No Quadro 7 é possível visualizar itens comparativos da metodologia cinética e da minimização da energia de Gibbs.

Quadro 7 - Comparação do uso da metodologia cinética com a metodologia da minimização da livre de Gibbs.

Itens	Metodologia cinética	Minimização da energia livre de Gibbs
Determinar as reações químicas do processo	Sim	Não
Determinar fatores que influenciam as reações químicas	Sim	Sim
Determinar as equações de taxa de reação química	Sim	Não
Determinação de parâmetros cinéticos	Sim	Não
Limitar faixa de temperatura de operação	Sim	Não
Flexibilidade na mudança do estado físico do combustível	Não	Sim
Flexibilidade na mudança de combustível	Baixa	Alta
Aplicação de informações termodinâmicas	Baixa	Sim

Fonte: TURETTA e COSTA, 2015.

Com a composição do sistema determinada, pode-se efetuar os balanços de energia, entropia e exergia e, posteriormente, analisar as eficiências energéticas e exergéticas do forno rotativo de produção de clínquer.

O fluxograma apresentado na Figura 6 ilustra uma representação esquemática da metodologia proposta.

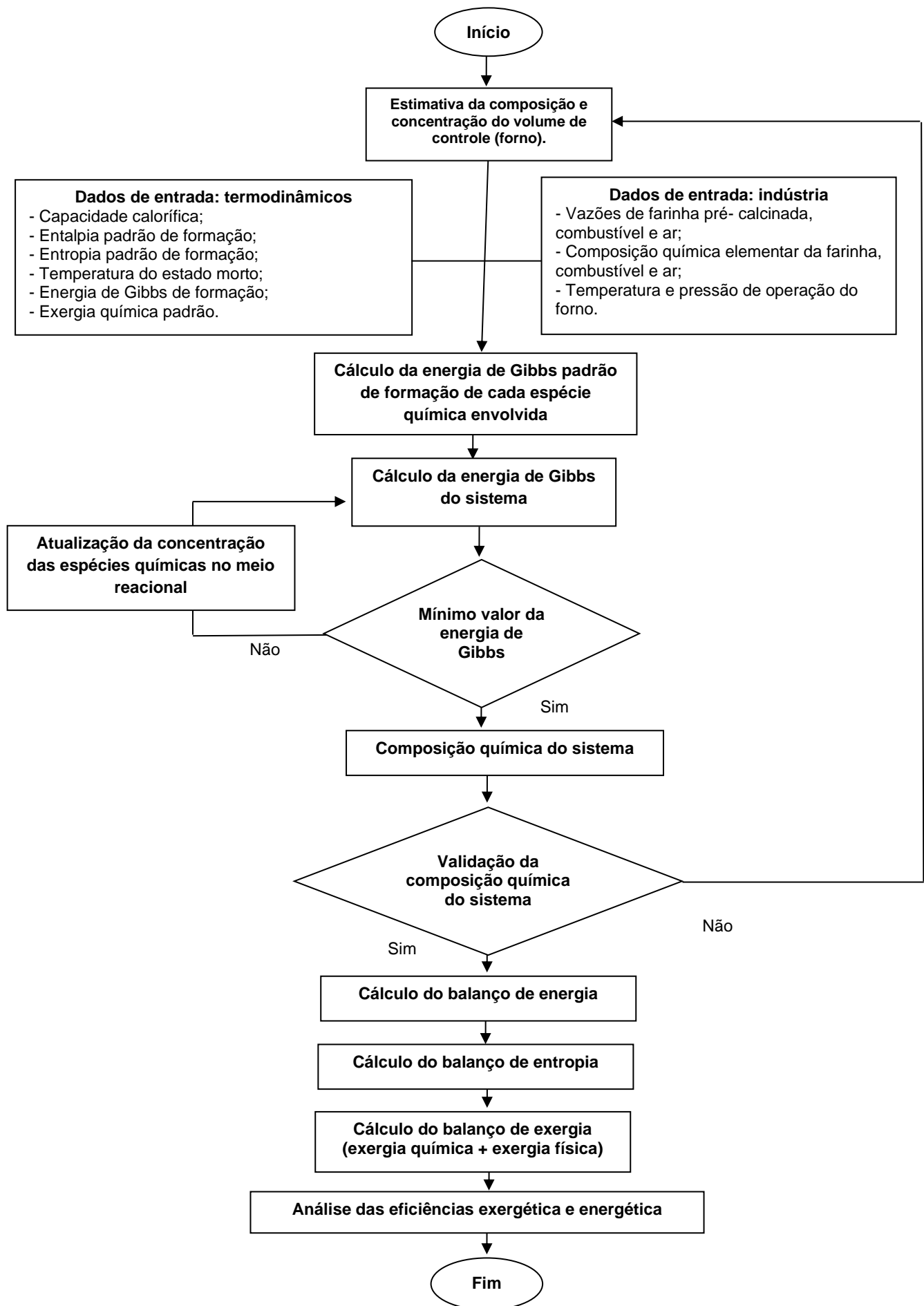


Figura 6 - Representação esquemática da metodologia.
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 6 é possível visualizar a metodologia do estudo detalhadamente. Ou ainda, a metodologia se inicia com a obtenção dos dados termodinâmicos e dados do processo. Ao formar o banco de dados é possível calcular a energia de Gibbs padrão de formação, de cada espécie química envolvida. A energia de Gibbs do sistema é determinada pela equação (12). A rotina de otimização determinará o menor valor da energia de Gibbs, assim a composição química do sistema é determinada. A composição do sistema é validada com dados reais de processo. Após a validação da composição química da corrente de saída é possível realizar os balanços energética, entrópico e exergético e determinar as eficiências energéticas e exergéticas.

4.1 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

A energia de Gibbs total de um sistema fechado (Equação (12)) a temperatura e pressão constantes, deve atingir o valor mínimo na condição de equilíbrio químico, (SMITH; NESS; ABBOTT, 2000). Além disso, as equações que descrevem as relações mássicas do sistema devem ser respeitadas durante a resolução do problema de minimização. Isto é, a solução do problema de otimização deve respeitar o princípio da conservação da massa. Assim, para a completa apresentação do problema de otimização se faz necessário explicitar relações matemáticas que descreva restrições de igualdade.

A composição química elementar do meio reacional é constante para um sistema fechado. Ou seja, os elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo uma concentração química elementar fixa. Assim, estabelece-se um conjunto de equações algébricas lineares, uma para cada elemento, de acordo com o que mostra a Equação (50) (SILVA et al., 2008).

(50)

$$b_k = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N a_{k,i} \cdot n_{i,j}$$

$$k = 1, 2, \dots, M$$

Sendo,

b_k - Número total de átomos do k-ésimo elemento da mistura reacional;

$a_{k,i}$ - Coeficiente estequiométrico do elemento k na espécie química i;

F – Número de fases;

N – Número de espécies.

4.1.1 Formulação do problema de otimização

Diante do exposto, é possível apresentar o problema de otimização a ser resolvido neste estudo.

A função objetivo que será minimizada é a Equação (51) sujeita a dois conjuntos distintos de restrições. O primeiro conjunto de restrições de igualdade (Equação (52)) é composto por 14 equações ($k = 14$), uma para cada elemento químico presente no meio reacional (C, H, O, N, Si, Ca, Al, Fe, Mg, K, P, F Na e S). Estas restrições obedecem a concentração química elementar fixa em um sistema, como já mencionado anteriormente. O segundo conjunto de restrições (Equação(53)) impede que a massa molar do componente seja negativo (o que fisicamente não faz sentido). Neste trabalho, são consideradas 24 espécies químicas ($i = 24$) distribuídas em duas fases ($j = 2$). Uma fase sólida composta por C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , F, C e S e uma fase gasosa composta por CO_2 , CO , H_2O , SO_2 , SO_3 , O_2 , NO , NO_2 e N_2 . Foi adicionado a rotina de otimização limites máximos de geração dos compostos SiO_2 , Al_2O_3 e C_2S .

$$\text{Minimizar: } G(\mathbf{n}_{i,j}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left(G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} \right) \right) \cdot \mathbf{n}_{i,j} \quad (51)$$

$$\text{Sujeito a: } \mathbf{b}_k(\mathbf{n}_{i,j}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_{k,i} \cdot \mathbf{n}_{i,j} \quad (52)$$

$$\mathbf{n}_{i,j} \geq 0 \quad (53)$$

O problema de otimização proposto é restrito e não linear. Entretanto, as restrições de igualdade (Equação(52)) são lineares. Assim, na busca pela solução do problema de otimização foi empregada o método de Programação Quadrática Sequencial (SQP) implantado no programa comercial *Matlab*[®].

4.2 BALANÇO ENERGÉTICO E EXERGÉTICO

O forno rotativo é um equipamento de alta demanda energética, utilizado em muitos processos industriais, além da produção do cimento. O desenvolvimento de estudos para a otimização da operação desse equipamento é fundamental para que tais processos ocorram com a máxima eficiência energética. O estudo da eficiência de equipamentos industriais pode ser realizado a partir da Primeira e da Segunda Leis da Termodinâmica. Utilizando essas ferramentas é possível se determinar as eficiências energética e exergética envolvidas no processo (USTAOGLU, ALPTEKIN & AKAY, 2017). A análise energética de um sistema é baseada no princípio da conservação da energia, enquanto a análise de exergética é capaz de avaliar a degradação da energia quantitativamente (ÇAMDALI, ERİŞEN & ÇELEN, 2004). Para realizar os balanços de energia, entropia e exergia é necessário a determinação preliminar da composição do sistema e dados termodinâmicos das correntes. Neste estudo, a composição química do sistema é determinada pela minimização da energia de Gibbs (descrita no item anterior) e os dados termodinâmicos obtidos em tabelas específicas da área.

4.2.1 Balanço energético

Na literatura, Atmaca e Yumrutas (2014); Çamdali; Erisen; Çelen (2004); Oktay; Karakoç; Sög (2010); Rasul; Widiyanto; Mohanty (2005) e Ustaoglu; Alptekin; Emin (2017) empregam o balanço de energia para avaliar a reação de clinquerização dentro do forno rotativo.

Neste trabalho, o balanço de energia explicitado na Equação (15) é aplicado para forno rotativo, considerando as seguintes hipóteses:

- O sistema opera em regime permanente ($\frac{dE}{dt} = 0$);
- As variações de energia cinética e potencial não são significantes;
- Não ocorrem variações de pressão ou de volume (fronteiras da fornalha são rígidas);
- Não há transferência de energia na forma de trabalho elétrico através das fronteiras do sistema;

Assim, a Equação (15) pode ser reescrita como a Equação (54).

$$\sum m_{entra} \cdot h_{entra} = \sum m_{sai} \cdot h_{sai} + \sum Q - W \quad (54)$$

Sendo,

h_{entra} - Entalpia de entrada;

m_{entra} – Massa de entrada;

h_{sai} - Entalpia de saída;

m_{sai} – Massa de saída;

W – Trabalho;

Q – Calor.

Neste sistema, o termo referente ao somatório de calor está relacionado ao calor perdido pelas paredes do forno. Dessa forma, a Equação (54) pode ser reescrita, resultando na Equação (55). Os termos referentes às energias das correntes de entrada e saída e o calor fornecido pelo combustível é conhecido. Já o calor perdido no processo é calculado a partir da diferença entre os demais termos.

$$\sum m_{entra} \cdot h_{entra} = \sum m_{sai} \cdot h_{sai} + Q_{perdido} - W \quad (55)$$

Sendo,

$Q_{perdido}$ - Calor perdido do sistema.

A eficiência energética (η_e) do processo será calculada a partir da Equação (56).

$$\eta_e = \frac{\sum m_{sai} \cdot h_{sai}}{\sum m_{entra} \cdot h_{entra}} \quad (56)$$

4.2.2 Balanço de entropia

A partir das considerações (hipóteses) enunciadas para o balanço de energia e aplicadas para o balanço de entropia, a Equação (17) pode ser reescrita, conforme representado na Equação (57).

$$\dot{S}_{gen} = \sum m_{sai} s_{sai} - \sum m_{entra} s_{entra} - \frac{\dot{Q}}{T} \quad (57)$$

4.2.3 Balanço exerético

Devido à importância dos fornos rotativos de clínquer na produção de cimento, diversos autores realizaram a modelagem desse equipamento com o intuito de realizar o balanço exergia (ANACLETO et al., 2021; ANACLETO et al., 2018; ATMACA e YUMRUTAS, 2014; ÇAMDALI; ERİSEN; ÇELEN, 2004; FARAG, 2012; FERRER *et al.*, 2019; GÜRTÜRK; OZTOP, 2014; LUIZA *et al.*, 2013; OKTAY; KARAKOÇ; SÖG, 2010; RASUL; WIDIANTO; MOHANTY, 2005; USTAOGU; ALPTEKIN; EMIN, 2017; YAO *et al.*, 2019; YILMAZOGU; AMIRABEDIN, 2012).

A exergia é uma propriedade termodinâmica. Sua avaliação se dá tradicionalmente em relação a um estado de referência denominado frequentemente de estado morto (WARK, 1995). Um sistema no estado morto

está sob as mesmas temperatura e pressão do ambiente, bem como em repouso em relação ao mesmo. Dessa forma, não há interação entre sistema e ambiente.

Pelo fato da exergia ser uma propriedade termodinâmica, seu valor independe do histórico do sistema e por isso tradicionalmente os autores separam os diferentes tipos (efeitos) de exergia presentes no processo, e estes são computados separadamente.

Para as condições de operação do forno rotativo, o balanço de exergia, considerando as seguintes hipóteses, pode ser escrito conforme a expressão apresentada na Equação(58).

- O sistema opera em regime permanente ($\frac{dEx}{dt} = 0$);
- As variações de exergia cinética e potencial são insignificantes;
- Não ocorrem variações de pressão ou de volume (fronteiras do forno rígidas).

$$W_{util} = \sum m_{sai} ex_{sai} - \sum m_{entra} ex_{entra} - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}_{perdido} + T_0 \dot{S}_{gen} \quad (58)$$

Realizado o balanço de exergia, torna-se possível determinar o trabalho útil (W_{util}), que corresponde à disponibilidade de energia do processo analisado. Ou seja, energia que disponível para realização de trabalho que não foi utilizada. Considerando que o trabalho realizado da vizinhança sobre o sistema é positivo, enquanto o trabalho realizado do sistema sobre a vizinhança é negativo, a expressão para o cálculo desse termo está descrita pela Equação (58).

Assim, para uma análise de disponibilidade energética, será considerado o módulo do valor. Dessa forma, o trabalho útil será máximo quando a geração de entropia for nula. Neste trabalho a eficiência exergética (η_{ex}) será determinada pela Equação (59).

$$\eta_{ex} = 1 - \frac{ex_{perdida}}{\sum m_{entra} \cdot ex_{entra}} \quad (59)$$

Os valores das propriedades termodinâmicas envolvidas nas análises energética e exergética estão apresentados nas Tabela 2 e

Tabela 3. Esses valores não são rotineiramente explicitados nos textos técnicos e acadêmicos consultados pelo autor. A Tabela 2 contém os valores

dos parâmetros referentes às expressões de calor específico sob pressão constante em função da temperatura para cada substância, enquanto na

Tabela 3 são apresentados os valores padrões da entalpia e entropia de formação, da energia livre de Gibbs de formação e da exergia química para cada substância.

Tabela 2 - Parâmetros referentes às expressões de calor específico sob pressão constante em função da temperatura para cada substância envolvida no processo.

Componente	α	β	σ	δ	ϵ	T (K)
C ₃ S ^{a,1}	209	0,036	-4,25*10 ⁶	-	-	-
C ₂ S ^{a,1}	152	0,037	-3,03*10 ⁶	-	-	-
C ₃ A ^{a,1}	261	0,019	-5,06*10 ⁶	-	-	-
C4AF ^{a,1}	374	0,073	-	-	-	-
MgO ^{b,2}	47,25995	5,681621	-0,872665	0.104300	-1,053955	298-3105
P ₂ O ₅ ^{c,3}	225	-	-	-	-	298-1000
K ₂ O ^{b,2}	245,0104	-567,0492	778,7219	-346,2641	-4,653361	298-700
K ₂ O ^{b,2}	72,55098	41,39097	-0,728497	0,218564	0,066026	700-2000
Na ₂ O ^{b,2}	25,5754	177,71	-166,3350	57,6116	0,338149	298-1023
Na ₂ O ^{b,2}	-125,7730	302,074	-140,6420	21,324	0,382831	1023-1243
CaO ^{b,2}	49,95403	4,887916	-0,352056	0,046187	-0,825097	298-3200
SiO ₂ ^{b,2}	72,77482	1,293543	-0,004360	0,000798	-4,140645	298-1996
Al ₂ O ₃ ^{b,2}	102,429	38,7498	-15,91090	2,628181	-3,007557	298-2327
Fe ₂ O ₃ ^{b,2}	93,43834	108,3577	-50,86447	25,58683	-1,611330	298-950
Fe ₂ O ₃ ^{b,2}	150,624	-	-	-	-	950-1050
Fe ₂ O ₃ ^{b,2}	110,9362	32,04714	-9,192333	0,901506	5,433677	1050-2500
F ^{b,2}	21,97336	-0,958182	0,251916	-0,021107	0,103471	298-3000
S ^{b,2}	21,21978	3,865858	22,27461	-10,31908	-0,122518	298-388,36
C ^d	1,771	0,771*10 ⁻³	-0,867*10 ⁵	-	-	298-2000
H ₂ O ^{b,2}	30,09200	6,832514	6,793435	-2,534480	0,082139	298-1700
CO ₂ ^{b,2}	24,99735	55,18696	-33,69137	7,948387	-0,136638	298-1200
CO ₂ ^{b,2}	58,16639	2,720074	-0,492289	0,038844	-6,447293	1200-6000
CO ^{b,2}	25,56759	6,096130	4,054656	-2,671301	0,131021	298-1300
SO ₂ ^{b,2}	21,43049	74,35094	-57,75217	16,35534	0,086731	298-1200
SO ₂ ^{b,2}	57,48188	1,009328	-0,076290	0,005174	-4,045401	1200-6000
SO ₃ ^{b,2}	24,02503	119,4607	-94,38686	26,96237	-0,117517	298-1200
O ₂ ^{b,2}	31,32234	-20,23531	57,86644	-36,50624	-0,007374	298-700
O ₂ ^{b,2}	30,03235	8,772972	-3,988133	0,788313	-0,741599	700-2000
N ₂ ^{b,2}	28,98641	1,853978	-9,647459	16,63537	0,000117	298-500
N ₂ ^{b,2}	19,50583	19,88705	-8,598585	1,369784	0,527601	500-2000
NO ^{b,2}	23,83491	12,58878	-1,139011	-1,497459	0,214194	298-1200
NO ₂ ^{b,2}	16,10857	75,89525	-54,38740	14,30777	0,239423	298-1200
H ₂ ^{b,2}	33,066178	-11,363417	11,432816	-2,772874	-0,158558	298-1000
Al ^{b,2}	28,08920	-5,414849	8,560423	3,427370	-0,2773375	298-933
Mg ^{b,2}	26,54083	-1,533048	8,062443	0,572170	-0,174221	298-923
Ca ^{b,2}	19,77517	10,10813	14,50338	-5,529491	-0,178031	298-1100
Fe ^{b,2}	18,42868	24,64301	-8,913720	9,664706	-0,012643	298-700
Si ^{b,2}	22,81719	3,899510	-0,082885	9,664706	-0,354063	298-1685
K ^{b,2}	-63,47410	-3226,340	14644,60	-16229,50	16,29410	298-317
Na ^{d,4}	1,988	4,688*10 ⁻³	-	-	-	-
P ^{b,2}	24,32214	-1,809807	7,486431	3,147950	-0,296815	298-6000

a - MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER, (2007).

b - National Institute of Standard Technology (NIST).

c - JUNG e HUDON, (2012).

d - SMITH, VAN NESS E ABOOT, (2007).

$$1 - cp(T) = \alpha + \beta T + \sigma T^{-2} + \delta T^{-0,5}$$

$$2 - cp(T) = \alpha + \beta \left(\frac{T}{1000}\right) + \sigma \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + \delta \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + \epsilon \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2}$$

$$3 - cp(T) = \alpha + \beta T + \sigma T^{-2} + \delta T^2 + \epsilon T^{-1}$$

$$4 - cp(T) = R(\alpha + \beta T + \sigma T^{-2})$$

Tabela 3 - Valores padrões para a entalpia e entropia de formação, energia livre de Gibbs de formação e exergia química para os compostos envolvidos no processo.

Componente	H ⁰ _f (J/mol)	g ⁰ _f (J/mol)	S ⁰ (J/mol.K)	ex ^{CH0} (J/mol)
C ₃ S	-2931000 ^a	-2784300 ^a	169	273951*
C ₂ S	-2308000 ^a	-2193200 ^a	128	132052*
C ₃ A	-3561000 ^a	-3382300 ^a	205	412768*
C4AF	-5080000 ^a	-4786500 ^a	326	488781*
MgO	-601240 ^b	-568943 ^c	26,85 ^b	62420 ^c
P ₂ O ₅	-15044968 ^f	-1355675 ^c	114,3905 ^f	377120 ^c
K ₂ O	-363170 ^b	-322766 ^c	94,03 ^b	412540 ^c
Na ₂ O	-417980 ^b	-379090 ^c	75,04 ^b	296320 ^c
CaO	-635000 ^a	-603509 ^c	39 ^a	129880 ^c
SiO ₂	-903000 ^a	-856444 ^c	41 ^a	1640 ^c
Al ₂ O ₃	-16775690 ^b	-1582271 ^c	50,92 ^b	4480 ^c
Fe ₂ O ₃	-825500 ^b	-742294 ^c	87,40 ^b	17660 ^c
F	79,39 ^b	0	158,78 ^b	861300 ^d
S	0	0	32,054 ^e	410270 ^d
C	0	0	6,201 ^b	609300 ^d
H ₂ O	-241826 ^b	-228590 ^g	188,835 ^b	9490 ^g
CO ₂	-393510 ^b	-394380 ^h	213,785 ^b	19870 ^h
CO	-110503 ^b	-137150 ^h	197,660 ^b	275100 ^h
SO ₂	-296810 ^b	-300194 ^e	248,223 ^b	310930 ^h
SO ₃	-395770 ^b	-371017 ^c	256,77 ^b	242000 ^c
O ₂	0	0	205,152 ^e	3920 ^d
N ₂	0	0	191,609 ^e	670 ^d
NO	90290 ^b	86550 ^e	210,76 ^b	88900 ^h
NO ₂	33100 ^b	51310 ^e	240,04 ^b	55600 ^h
H ₂	0	0	130,68 ^e	236120 ^d
Al	0	0	28,27 ^b	70200 ^g
Mg	0	0	32,67 ^b	611000 ^g
Ca	0	0	41,59 ^b	729100 ^g
Fe	0	0	34,76 ^b	374300 ^g
Si	0	0	18,82 ^b	854900 ^g
K	0	0	64,63 ^e	366600 ^g
Na	0	0	51,30 ^e	366600 ^g
P	0	0	41,09 ^b	861400 ^g

a - MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER, (2007).

b - National Institute of Standard Technology (NIST).

c - SONG et al., (2012).

d - RIVERO e GARFIAS (2006).

e - SMITH, VAN NESS E ABOOT, (2007).

f - JUNG e HUDON, (2012).

g - SZARGUT, (1989).

h - MORAN et al., (2011).

* Calculado pela Equação (60).

Para o cálculo de uma substância sólida que não está presente na litosfera, como a 2CaO.SiO₂ – Belita, o cálculo da exergia química não pode ser realizado diretamente. Nestes casos, a exergia química apresenta duas contribuições. A primeira está relacionada a possibilidade de ocorrência de uma reação química na qual o componente sólido em questão reage com o estado de referência (litosfera neste caso) e forma como produtos componentes presentes neste estado de referência. Para a Belita, por exemplo, pode-se considerar a reação descrita no Quadro 1. É importante observar que, à exceção da Belita, todos os

demais componentes da reação estão presentes na litosfera. Isso é o que permite o cálculo da exergia química do componente restante, com base nos valores dos componentes presentes no estado de referência. Para o exemplo da análise da Belita, a exergia química, pode ser descrita pela Equação (60).

$$ex_{Belita}^{CH} = -\Delta G_{0\text{ reação}} - ex_{CaO}^{CH} - ex_{SiO_2}^{CH} \quad (60)$$

Sendo,

ex_{Belita}^{CH} - Exergia química da Belita;

ex_{CaO}^{CH} - Exergia química do óxido de cálcio;

$ex_{SiO_2}^{CH}$ - Exergia química do óxido de silício.

A metodologia aplicada para o cálculo da exergia química da Belita também foi aplicado nos cálculos da Alita, Aluminato e Ferrita, os resultados constam na Tabela 3.

4.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EM ESTUDO

Durante a realização deste trabalho foi realizado visita técnica em uma indústria cimenteira brasileira com a finalidade de se obter informações reais do processo cimenteiro com enfoque na geração de clínquer. Ressalta-se que esta oportunidade serviu para uma melhor compreensão das dificuldades e desafios vivenciados na fábrica. Além disso, a maior interação entre a pesquisadora e os profissionais da planta proporcionou um aprimoramento das metodologias propostas para este estudo, objetivando o desenvolvimento de conhecimentos científicos mais aplicados à realidade industrial.

A Figura 7 ilustra, o forno rotativo usado para a clinquerização da farinha, é possível visualizar as correntes de entrada (farinha quente, ar primário, ar secundário e combustível) e saída (clínquer e gases do forno).



Figura 7 - Esquema do forno rotativo.
Fonte: Próprio autor.

A obtenção do clínquer ocorre por meio do aquecimento da matéria prima a temperaturas próximas de 1500°C necessárias para as reações de clinquerização. A necessidade do emprego de altas temperaturas faz com que os gastos com energia térmica seja umas das principais fontes de gastos do processo. O combustível convencional é misturado com combustíveis alternativos também denominado de coprocessamento. Os combustíveis alternativos visam reduzir custos do processo, porém sua utilização pode influenciar na etapa de dosagem da farinha alterando os valores dos módulos.

Neste trabalho serão utilizados dados de 3 industrias cimenteiras diferentes. Os dados nomeados da Indústria A são obtidos do trabalho de Çamdali; Erisen; Çelen, (2004) .Os autores realizaram uma análise de energia e exergia para um forno rotativo de clínquer operando a seco com pré-calcinação. O estudo informa as composições, vazões mássicas e as temperaturas de cada corrente. A visita técnica mencionada anteriormente foi realizada na Fábrica que forneceu os dados intitulados Industria B. Os dados da industria C foram obtidos de uma industria mineira. Na Tabela 4 consta os dados de vazão mássica das correntes de entrada (farinha, ar e combustível) e das temperaturas das correntes de entrada e saída do forno rotativo para as 3 industrias.

Tabela 4 - Dados industriais do forno rotativo

Variável	Unidade	Industria A	Industria B	Industria C
Vazão mássica farinha	Kg/h	120540	225000	93969
Vazão mássica do combustível	Kg/h	10250	10500	5555
Vazão mássica do ar primário e secundário	Kg/h	243049	231750	77812
Temperatura da farinha	k	1065	1223	1118
Temperatura do combustível	K	318	1223	298
Temperatura do ar primário e secundário	K	1373	923	1458
Temperatura do clínquer	K	1423	1548	1473
Temperatura dos gases de exaustão	K	1373	1223	1118

Fonte: Próprio autor.

A produção de cimento é um processo de consumo energético intensivo. Tal processo é caracterizado por uma alta produção associada a uma alta demanda energética. Consequentemente, a demanda de combustível nesta etapa é considerável. Isso acarreta alguns obstáculos, como uma alta carga de emissões e um alto custo associado ao consumo de combustível. Devido a isso, algumas estratégias são adotadas na produção de clínquer a fim de minimizar o gasto de energia envolvido. Duas delas são a adição uso de combustíveis alternativos (co-processamento) associados com o uso de combustíveis tradicionais. Nesta técnica de co-processamento, o combustível é substituído por algum tipo de resíduo. Na Tabela 5 é possível visualizar a fração mássica dos combustíveis para as 3 indústrias. A Indústria A opera com coque, a indústria B opera com coque (tradicional) e moinha de carvão (alternativo) e a Indústria C opera com coque (tradicional) e combustível de co-processamento (alternativo).

Tabela 5 - Fração mássica dos combustíveis

Componente	Indústria A	Indústria B		Indústria C	
	Fração mássica dos combustíveis				
	Combustível ^a	Combustível Tradicional ^a	Combustível Alternativo ^b	Combustível Tradicional ^c	Combustível alternativo ^c
C	0,5530	0,5530	0,4937	0,6755	0,5598
S	0,038	0,0380	0,0112	0,0190	0,0025
N ₂	0,0160	0,0160	-	-	-
H ₂	0,440	0,0440	-	-	-
O ₂	0,04497	0,04497	-	-	-
H ₂ O	0,1570	0,1570	-	-	-
CaO	0,0038	0,0038	0,0838	0,0310	0,0196
SiO ₂	0,0811	0,0811	0,2977	0,0550	0,0664
Al ₂ O ₃	0,0290	0,02900	0,0302	0,0206	0,0102
Fe ₂ O ₃	0,0210	0,0210	0,0540	0,0260	0,0707
MgO	0,0032	0,0032	0,0091	-	-
K ₂ O	0,0020	0,0020	0,0115	0,0038	0,0013
SO ₃	0,0068	0,0068	-	-	-
Na ₂ O	-	-	0,0042	0,0018	0,0042
P ₂ O ₅	-	-	0,0031	0,0650	0,0409
F	-	-	0,0013	-	-
O	-	-	-	0,0501	0,0061
N	-	-	-	0,0070	0,0025
H	-	-	-	0,0252	0,0548
H ₂ O	-	-	-	0,0200	0,1500

Fonte: a - ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004)

b – Indústria B

c - Indústria C

A farinha é a principal fonte de matéria que irá produzir os compostos do clínquer. Na Tabela 6 é possível observar a fração mássica da farinha para as 3 indústrias.

Tabela 6 - Fração mássica da farinha

Componente	Fração mássica da farinha		
	Industria A ^a	Industria B ^b	Industria C ^c
CaO	0,5719	0,6953	0,5087
P ₂ O ₅	-	0,0030	0,0112
SiO ₂	0,1570	0,1918	0,1930
Al ₂ O ₃	0,0457	0,0591	0,0511
Fe ₂ O ₃	0,0305	0,0294	0,0308
MgO	0,0144	0,0087	-
K ₂ O	0,0070	0,0067	0,0070
SO ₃	0,0020	0,0030	0,0118
Na ₂ O	0,0014	0,0009	0,0014
F	-	0,0022	-
CO ₂	0,1698	-	-
CaCO ₃	-	-	0,1846

a - ÇAMDALI, ERİŞEN e ÇELEN (2004)

b – Industria B

c - Industria C

Os testes foram realizados em um computador com processador Intel i7 de memória RAM 8GB e sistema operacional Windows 10.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste estudo contemplarão as informações obtidas na aplicação da análise exergética na validação dos dados termodinâmicos (composição de saída conhecida), os resultados do emprego da técnica de minimização da energia de Gibbs (para prever a composição de saída) e as análises energética e exergética (com a composição de saída obtida pela minimização da energia de Gibbs).

5.1 APLICAÇÃO DA ANÁLISE EXERGÉTICA E VALIDAÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS

Neste item são apresentados resultados iniciais obtidos a partir da análise de estudo previamente publicado na literatura. Tais resultados iniciais possibilitaram a publicação de um artigo científico (ANACLETO *et al.*, 2018). Destaca-se neste ponto que, tais resultados foram obtidos admitindo-se que a composição química do meio reacional é conhecida. As análises energética e exergética que foram realizadas utilizaram como dados de entrada a composição, vazão e temperatura do sistema (entrada e saída) disponível na literatura (Industria A) (ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN, 2004). O balanço de exergia quantificou os efeitos da exergia física e química. Porém, a exergia química avaliada, considerou somente a influência da composição do combustível.

Çamdali; Erisen; Çelen, (2004) realizaram uma análise de energia e exergia para um forno rotativo de clínquer operando a seco com pré-calcinação. O estudo informa as composições, vazões mássicas e as temperaturas de cada corrente (Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6). Contudo, os valores dos dados termodinâmicos não são informados. Desta forma, para a obtenção destes resultados são utilizados os dados termodinâmicos de diversas literaturas conforme descrita na Tabela 2 e Tabela 3.

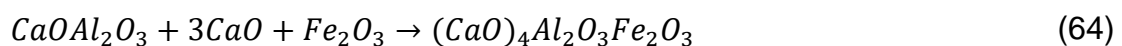
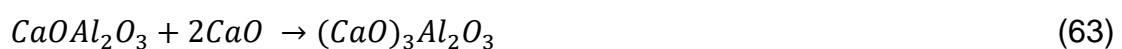
Para a obtenção destes resultados duas alterações foram propostas na metodologia adotada por ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN, (2004), com o intuito de avaliar a robustez do modelo proposto (Simulação 1 e Simulação 2). A primeira

alteração (Simulação 1) em relação ao trabalho de referência foi a consideração de que não entra CO₂ com a farinha no forno de clínquer. Uma vez que esse gás é gerado anteriormente, especialmente no processo pela queima de combustível em um pré-calcinador, o mesmo não é alimentado ao forno rotativo. O destino desse gás seria sair pela torre de ciclones ao invés de alimentar o forno rotativo. Para realizar essa modificação, considerou-se nula a entrada de CO₂ na farinha e o valor da vazão mássica prévia para ele apresentada na Tabela A 1 foi subtraída na vazão de CO₂ dos gases de chaminé. A segunda alteração (Simulação 2) realizada foi em relação à porcentagem de calcinação que ocorre na etapa de pré-aquecimento. O trabalho de referência não apresenta o valor da vazão mássica de carbonato de cálcio que entra no forno (Tabela A 1), apenas a vazão de óxido de cálcio está disponível. Isso sugere que foi feita a consideração de 100% de calcinação do CaCO₃ antes mesmo da farinha entrar no forno. Contudo, conforme reportado por profissionais da indústria de cimento, é frequente a realização do processo de clinquerização com 60% da calcinação ocorrendo antes da farinha entrar no forno. Nesse caso, apenas o restante (40%) da reação ocorre no forno. Essa modificação na composição do sistema foi realizada respeitando a estequiometria da reação de calcinação (Equação(61)), e com base na vazão de CaO apresentada no Apêndice - Tabela A 1.



A modificação na composição do sistema com os valores de vazão mássica para cada corrente nas novas condições está apresentada no Apêndice - Tabela A 2.

Ainda nesta segunda alteração, as energias e exergias envolvidas na calcinação e nas reações de formação do clínquer (Equações (62) a (65)) foram acrescentadas ao balanço de exergia e energia.



Os valores referentes às reações de combustão (Equações (66) a (69)) foram contabilizados como entradas no sistema, enquanto as demais reações foram contabilizadas como saída (Equações (62) a (65)).



Os balanços de energia e de exergia foram avaliados em função da porcentagem de pré-calcinação que ocorre na farinha antes desta entrar no forno, variando de 0 a 100% aproximadamente. Esses balanços foram realizados considerando a primeira alteração, referente ao CO₂.

O Apêndice - Tabela A 3 apresenta uma comparação detalhada dos valores encontrados na literatura de referência para o balanço de energia realizado e os que foram recalculados neste trabalho. O desvio percentual e os valores das correntes, considerando apenas os fluxos globais, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação entre os resultados obtidos por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho.

Entrada			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Desvio Percentual
	Ė (kJ/h)	Ė (kJ/h)	
<i>Farinha (1065K)</i>	-1301497870	-1301862985	0,03%
<i>Carvão (318K)</i>	-41247955	-45047296	9,21%
<i>Ar (1373K)</i>	272530825	289685543	6,29%
<i>Reações de combustão</i>	-245744933	-243406917	0,95%
Total	-1315959933	-1300631655	1,16%

Saída			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Simulação	Desvio Percentual
	Ė (kJ/h)	Ė (kJ/h)	
<i>Clínquer (1423K)</i>	-1082377957	-1030733134	4,77%
<i>Poeira (1320K)</i>	-86899683	-87004294	0,12%
<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	-110832522	-117200017	5,75%
Total	-1280110161	-1234937445	3,53%

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

A partir da análise da Tabela 7 é possível observar que o desvio entre os valores simulados e os valores apresentados na literatura são inferiores a 10%. Isso indica que os valores de capacidade calorífica utilizados na simulação são válidos para o sistema estudado.

Em um segundo momento foram consideradas as modificações descritas anteriormente. No Apêndice - Tabela A 4 é apresentada uma comparação detalhada entre os valores simulados já mostrados no Apêndice - Tabela A 1 (Simulação 1) e os valores calculados considerando a primeira e a segunda alteração na metodologia (Simulação 2). Na Tabela 8 a mesma comparação é realizada considerando apenas os valores globais de cada corrente.

Tabela 8 - Comparação entre os valores calculados pelas Simulações 1 e 2 para o balanço de energia.

Entrada		
	Simulação 1	Simulação 2
	Ė (kJ/h)	Ė (kJ/h)
<i>Farinha (1065K)</i>	-1301862985	-1402517475
<i>Carvão (318K)</i>	-45047296,38	-45047296,38
<i>Ar (1373K)</i>	289685543,1	289685543,1
<i>Reações de combustão</i>	-243406917	-238996651
Total	-1300631655	-1396875879
Saída		
	Simulação 1	Simulação 2
	Ė (kJ/h)	Ė (kJ/h)
<i>Clínquer (1423K)</i>	-1030733134	-1030733134
<i>Poeira (1320K)</i>	-87004293,79	-87004293,79
<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	-117200017,3	-126481964,2
<i>Reações de clínquerização</i>	-	-1244219392
<i>Calcinação</i>	-	87694684
Total	-1234937445	-1196387109

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

A partir dos valores do Apêndice - Tabela A 4 e da Equação (56) é possível determinar a eficiência energética de cada condição simulada. Os valores estão expostos na Tabela 9. O desvio percentual foi calculado em relação a simulação 1. As eficiências energéticas foram calculadas pela Equação (56)

Tabela 9 - Valor de eficiência energética do forno rotativo.

Referência	Eficiência energética	Desvio Percentual
Simulação 1	0,95	-
Simulação 2	0,86	9,47%
Çamdali; Erisen; Çelen (2004)	0,97	2,11%
Atmaca; Yumrutas (2014)	0,558	41,26%
Ustaoglu; Alptekin; Emin (2017)	0,46	51,58%
Oktay; Karakoç; Sög (2010)	0,61	35,79%

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

A eficiência energética calculada considerando as reações de calcinação e de clinkerização foi inferior à obtida anteriormente. Isso indica que é importante considerá-las no cálculo de eficiência, uma vez que uma parcela considerável da energia fornecida ao sistema é utilizada para que essas reações ocorram. Nesse caso, a redução da eficiência ocorre principalmente em função da reação de calcinação que ocorrerá dentro do forno, visto que essa é uma reação endotérmica. As reações de clinkerização são exotérmicas, o que contribui para um aumento do valor de eficiência energética. Contudo, são menos impactantes, de forma que ao somar a contribuição das reações, o efeito observado foi a redução na eficiência em função da calcinação. Em vista dessa variação na eficiência, infere-se que a não consideração dessas reações no balanço de energia pode omitir a real distribuição desta grandeza no processo.

Na Tabela 9 é possível visualizar os valores numéricos das eficiências energéticas das simulações realizadas neste estudo e os valores reportados em outros trabalhos. A eficiência que apresentou menor desvio (2,11%) em relação a simulação 1 foi o trabalho que possuía uma configuração similar ao sistema abordado neste estudo. A eficiência energética é um parâmetro muito utilizado por diferentes autores. Porém, não se trata de um parâmetro de fácil comparação quando diferentes sistemas ou equipamentos são analisados. Isto porque existem diferentes maneiras de equacionar esta propriedade e qualquer alteração na configuração do sistema exerce significativa influência no valor encontrado. Assim, a autora acredita que os maiores desvios apresentados na Tabela 9 se explicam em virtude das significativas diferenças entre o sistema analisado neste estudo e as configurações dos demais trabalhos.

No Apêndice - Tabela A 5 são apresentados os valores detalhados encontrados na literatura de referência para o balanço de exergia realizado e os que foram recalculados neste trabalho por simulação, bem como o desvio percentual entre eles. Na Tabela 10 a mesma comparação é realizada considerando apenas os valores globais de cada corrente.

Tabela 10 - Comparação do balanço de exergia realizado por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho.

Entrada			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Desvio Percentual
	Éx (kJ/h)	Éx (kJ/h)	
<i>Farinha (1065K)</i>	47567977,2	46605877,09	2,02%
<i>Carvão (318K)</i>	46865,71	14741,92	68,54%
<i>Ar (1373K)</i>	160346734	170043633,4	6,05%
<i>Reações de combustão</i>	234897846,5	240913372,9	2,56%
Total	442859423,4	457577625,3	3,32%

Saída			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Desvio Percentual
	Éx (kJ/h)	Éx (kJ/h)	
<i>Clínquer (1423K)</i>	83265566,08	61560066,01	26,07%
<i>Poeira (1320K)</i>	4846096,33	4787012,47	1,22%
<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	197162483,9	194935302,2	1,13%
<i>Exergia perdida</i>	157585277,1	196295244,6	24,56%
Total	442859423,4	457577625,3	3,32%

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

Os desvios encontrados para os valores recalculados no balanço de exergia foram superiores aos observados para o balanço de energia, embora tenham sido usados os mesmos valores de capacidade calorífica no cálculo. O desvio foi significativo especialmente para a exergia que entra no sistema devido ao fluxo de massa de entrada dos componentes do combustível a 318 K. Contudo, essa exergia apresenta valor insignificante em relação à exergia total de entrada no sistema. Isso pode ser confirmado pela análise do desvio percentual para a exergia total de entrada, inferior a 5%.

Assim como na análise energética, o balanço de exergia será analisado para as mesmas condições de Simulação 1 e 2. Os valores calculados para cada simulação estão apresentados na Tabela 11 e Apêndice - Tabela A 4.

Tabela 11 - Exergia de entrada e saída para as Simulações 1 e 2.

Entrada		
	Simulação 1	Simulação 2
	Éx (kJ/h)	Éx (kJ/h)
<i>Farinha (1065K)</i>	46605877,09	45405240,59
<i>Carvão (318K)</i>	14741,92	14741,92
<i>Ar (1373K)</i>	170043633,4	170043633,4
<i>Reações de combustão</i>	240913372,9	238046913
Total	457577625,3	453510528,8
Saída		
	Simulação 1	Simulação 2
	É (kJ/h)	É (kJ/h)
<i>Clínquer (1423K)</i>	61560066,01	61560066,01
<i>Poeira (1320K)</i>	4787012,47	4787012,47
<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	194935302,2	195759852,4
<i>Reações de clínquerização</i>	-	262106930,9
<i>Calcinação</i>	-	-64380006,54
<i>Exergia perdida</i>	196295244,6	229810625,7
Total	457577625,3	453510528,8

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

A partir dos valores do Apêndice - Tabela A 5 e da Equação (59) é possível determinar a eficiência exergética de cada condição simulada. Os valores estão expostos na Tabela 12. O desvio percentual foi calculado em relação a simulação 1. As eficiências energéticas foram calculadas pela Equação (49).

Tabela 12 - Valor de eficiência exergetica.

Referência	Eficiência exergetica	Desvio Percentual
Simulação 1	0,57	-
Simulação 2	0,49	14,03%
Çamdali; Erisen; Çelen (2004)	0,644	12,98%
Atmaca; Yumrutas (2014)	0,387	32,10%
(USTAOGLU; ALPTEKIN; EMIN, 2017)	0,35	38,59%
(OKTAY; KARAKOÇ; SÖG, 2010)	0,49	14,03%

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

É possível observar que, assim como na análise energética, ocorreu uma redução no cálculo da eficiência. O mesmo raciocínio é válido, visto que novamente o impacto da reação de calcinação é significativo no valor da eficiência.

Na Tabela 12 é possível visualizar os valores numéricos das eficiências exergeticas das simulações realizados neste estudo e em outros trabalhos. A eficiência exergetica que apresentou menor desvio (12,98%) em relação a simulação 1 foi o trabalho que possuía a mesma configuração do sistema deste estudo.

Os resultados obtidos neste trabalho apontam que o maior impacto nos cálculos das eficiências energética e exergetica ocorreu devido à adição da reação de calcinação nos balanços. Em vista disso, infere-se que é relevante analisar como essas eficiências são afetadas em função da porcentagem dessa reação que ocorre no forno. Na Figura 8 é apresentado o comportamento do valor de cada eficiência em função da porcentagem da reação de descarbonatação do calcário que ocorreu antes que a farinha entrasse no forno. Ou seja, para 0%, há presença de apenas carbonato de cálcio na farinha e ausência de óxido de cálcio. Para 100%, toda a calcinação já aconteceu, de forma que na farinha que entra no forno há apenas óxido de cálcio.

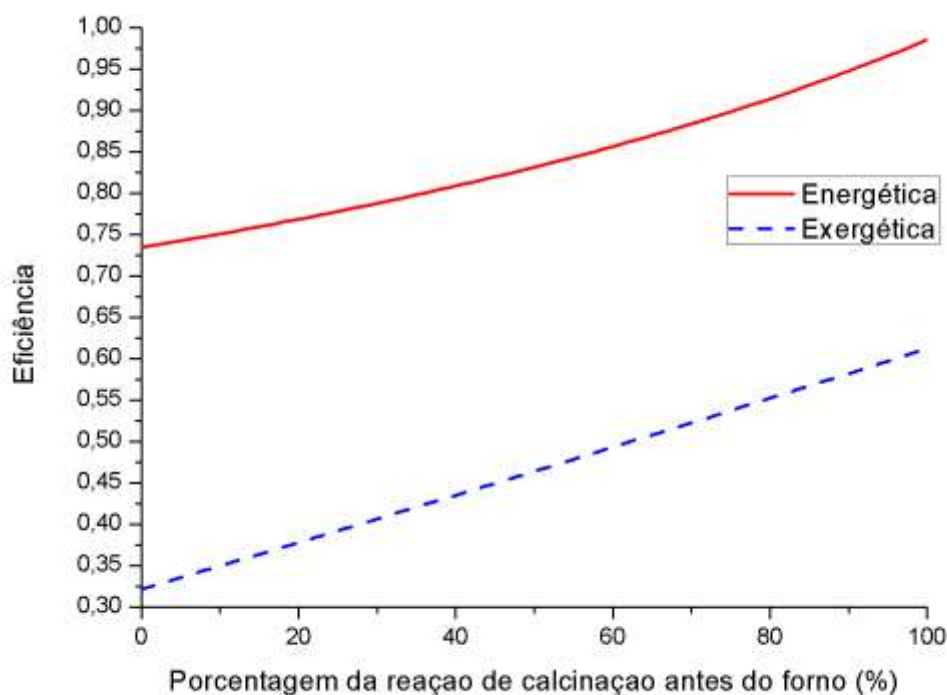


Figura 8 - Eficiências energética e exérgica do forno em função da porcentagem da reação de calcinação que ocorreu antes do forno rotativo.
 Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

Conforme esperado, quanto maior é a porcentagem da reação que ocorre antes do forno, maior é a sua eficiência energética, visto que menor fração da energia fornecida ao equipamento é utilizada para a realização dessa reação endotérmica. Esse é um dos motivos pelo qual a indústria de cimento busca realizar grande parte da calcinação na etapa de pré-aquecimento. A ação traz benefícios como: possibilidade de aumento da capacidade do forno; redução da carga térmica nos refratários e maior estabilidade do forno.

Assim como na eficiência energética, a eficiência exérgica também se comportou conforme esperado. A ocorrência da calcinação dentro do forno resultou em uma redução da eficiência exérgica. Isso porque parte da energia útil fornecida ao forno, que poderia ser utilizada para realização de trabalho, é gasta para a realização da reação de decomposição do carbonato de cálcio.

A obtenção destes resultados proporcionou uma familiaridade com o emprego da técnica de análise exérgica para fornos rotativos empregados na produção de clínquer, além de evidenciar a importância da exergia química para a descrição do sistema.

5.2 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

A metodologia da minimização da energia de Gibbs realizada tem como o objetivo determinar a composição de saída do forno rotativo. Esta metodologia pode ser usada como sensor virtual para prever a composição de saída do forno mediante alterações nos dados de entrada e operação. Para as simulações foram utilizadas como dados de entrada as informações da Indústria B e C conforme descrito na Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6.

Na Tabela 13 é possível visualizar a vazão molar de saída, obtida pela modelagem com base no modelo fenomenológico da minimização da energia de Gibbs.

Tabela 13 - Resultados da minimização da energia de Gibbs para o forno em vazão molar

Composição de saída do forno	Industria B	Industria C
	Vazão molar (kmol/h)	Vazão molar (kmol/h)
3CaO.SiO ₂ - C ₃ S	548963,28	247631,34
2CaO.SiO ₂ - C ₂ S	127000,00	50000,00
3CaO.Al ₂ O ₃ - C ₃ A	88843,24	28931,36
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ - C4AF	44662,47	19799,38
MgO	50774,64	0,00
P ₂ O ₅	7374,90	11360,33
K ₂ O	17107,42	7582,88
Na ₂ O	3999,42	2446,34
CaO	457423,40	160070,20
SiO ₂	0,00	0,34
Al ₂ O ₃	0,48	0,00
Fe ₂ O ₃	0,05	42,73
F	26403,81	0,00
S	0,00	16,65
C	0,16	0,10
H ₂ O	89817,62	47517,80
CO ₂	438848,47	232087,34
CO	14,62	90,21
SO ₂	13122,65	16460,02
SO ₃	202,38	27,06
O ₂	5459081,54	1950543,16
N ₂	12673339,79	4257851,97
NO	34319,53	6492,91
NO ₂	153,62	361,38

Fonte: Próprio autor.

É importante pontuar que a Industria B possui uma carga de processamento de farinha maior que o dobro, quando comparado com a Industria C. O combustível utilizado também se difere em termos de composição e vazão, conforme informações das Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6.

Na Tabela 14 é possível visualizar os mesmos resultados anteriores em função da fração mássica de saída do clínquer e dos gases de exaustão.

Tabela 14 - Resultados da minimização da energia de Gibbs para o forno em fração mássica.

Composição de saída do forno	Industria B Fração mássica [% kg/kg]	Industria C Fração mássica [% kg/kg]
3CaO.SiO ₂ - C ₃ S	55,95	60,11
2CaO.SiO ₂ - C ₂ S	9,76	9,16
3CaO.Al ₂ O ₃ - C ₃ A	10,72	8,31
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ - C ₄ AF	9,69	10,23
MgO	0,91	0,00
P ₂ O ₅	0,47	1,71
K ₂ O	0,72	0,76
Na ₂ O	0,11	0,16
CaO	11,45	9,54
SiO ₂	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,01
F	0,22	0,00
S	0,00	0,00
C	0,00	0,00
Total do Clínquer	100,00	100,00
H ₂ O	0,29	0,44
CO ₂	3,50	5,26
CO	0,00	0,00
SO ₂	0,15	0,54
SO ₃	0,00	0,00
O ₂	31,61	32,17
N ₂	64,25	61,47
NO	0,19	0,10
NO ₂	0,00	0,01
Total dos gases de exaustão	100,00	60,11

Fonte: Próprio autor.

Com base nos resultados apresentados na composição da corrente dos gases de exaustão é possível perceber a formação dos SO₂, SO₃, NO e NO₂ que compõe as correntes de SO_x e NO_x que são considerados poluentes ambientais. Vale ressaltar que as indústrias cimenteiras investem constantemente esforços para a utilização de combustíveis de coprocessamento, por exemplo pneu picado, que muitas vezes tem composição variável e/ou desconhecida nas rotinas de produção. Os órgãos ambientais fiscalizam constantemente as indústrias para a baixa emissão destes componentes. O modelo proposto pode ser útil como sensor virtual, com função de controle ambiental de poluentes gasosos. Também é possível notar elevado percentual de N₂ e O₂. Para o processo de combustão dentro do forno, o excesso de oxigênio é necessário

para garantir a combustão completa, o que é comprovado mediante a baixa concentração de CO. Entretanto, do ponto de vista energético e exergetico, essas correntes ricas com estes compostos, contribuem negativamente na eficiência.

Na Tabela 15 é possível visualizar os dados da fração mássica dos compostos do clínquer simulado comparados com os reais fornecidos pelas indústrias B e C.

Tabela 15 - Validação dos resultados da minimização da energia de Gibbs para o forno

Composição de saída do forno	Industria B			Industria C		
	Fração mássica [% kg/kg]		Desvio percentual	Fração mássica [% kg/kg]		Desvio percentual
	Simulado	Real		Simulado	Real	
C3S	55,95	66,66	19,15%	60,11	66,9	11,29%
C2S	9,76	9,78	0,16%	9,16	10,4	13,54%
C3A	10,72	8,15	-23,94%	8,31	8,9	7,09%
C4AF	9,69	11,26	16,22%	10,23	10,36	1,27%
CaO	11,45	1,27	-88,91%	9,24	-	-
Na ₂ O	0,11	-	-	0,16	0,1	-12,66%
K ₂ O	0,72	-	-	0,76	0,8	9,91%

Fonte: Próprio autor.

A cal livre (CaO) do clínquer apresentou maior desvio na validação da simulação da Industria B. Ao avaliar a vazão molar de óxido de silício (Tabela 13) disponível para a reação com o óxido de cálcio dentro do forno, percebe-se que pelo balanço de componente não seria possível, visto que o valor SiO₂ tende a zero. Não se pode validar a corrente de cal livre para a Industria C por falta de dados, mas percebe-se a mesma tendência.

Sabe-se que dentro do forno há a formação da uma fase líquida (Figura 3), importante na formação do clínquer, que não é contemplada pela metodologia. A metodologia não contempla dados termodinâmicos da fase líquida dos conglomerados do clínquer (belita, alita, aluminato e ferrita). As simulações também não levaram em consideração o perfil de temperatura dentro do forno. Considera-se assim uma temperatura uniforme de 1500 K e aspectos da fluidodinâmica do sistema podem ter influenciado no resultado.

Segundo BHATTY, J. I.; MILLER, F. M; KOSMATKA, S. H. (2011) e KULIK et al, (2021) é improvável de os componentes de saída do forno estejam em fase

de equilíbrio, pois não são mantidos na temperatura final de queima. Também deve ser pontuado que muitas substâncias se formaram no resfriamento e que, portanto, sua formação pode não ser contemplada pela metodologia adotada até este momento. Conforme visualizado na Figura 3 é possível notar uma zona de resfriamento ainda dentro do forno rotativo.

A análise dos dados da Tabela 15 evidencia, que a metodologia proposta, apesar de realizar diversas considerações sobre o processo, mesmo assim, ainda consegue prever com eficiência os principais componentes do clínquer, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF para duas realidades industriais distintas (Indústria B e C).

Outro ponto importante a ser avaliado segundo profissionais da indústria é a metodologia de rotina para o controle do processo. Este controle é realizado mediante a utilização das equações de Bogue. Essas equações usam dados da farinha. Assim usualmente a composição química da corrente de saída do forno não é avaliada com frequência. A metodologia da minimização da energia de Gibbs, proposta neste trabalho, poderia ser aplicada como um sensor virtual de previsão da composição do clínquer baseando-se, não somente nos dados da farinha, mas também levando em consideração a contribuição do combustível e ar. Na Tabela 5 é possível visualizar que os combustíveis possuem CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 que contribuem diretamente na formação dos conglomerados do clínquer (alita, belita, ferrita e aluminato), as equações de Bogue não contempla estes efeitos. Os conglomerados do clínquer são os responsáveis principais pela qualidade e tipo de cimento.

5.3 ANÁLISES ENERGÉTICA E EXERGÉTICA

Os balanços de energia realizados para os fornos rotativos das Indústrias B e C a partir dos dados de operação expostos na Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 permitiu determinar que a eficiência energética dos equipamentos. A vazão mássica de saída, usada nos balanços de exergia e energia, foi determinada pela minimização da energia de Gibbs. Aplicando a Equação (56) obteve-se eficiência de 88,69% para a Indústria B e 98,52% para a indústria C. Esses valores não são distantes do valor obtido para o forno rotativo estudado por

ÇAMDALI, U.; ERISEN, A.; ÇELEN, F. (2004) que foi de 97% utilizando a Equação (56). O detalhamento do balanço de energia por corrente pode ser observado na Tabela 16 e Tabela 17.

Tabela 16 - Balanço de energia para o forno rotativo da Industria B

Balanço de energia - Industria B					
Entrada					
	m (Kg/h)	T (K)	M.H (J/h)	m.H (J/h)	Porcentagem (%)
Farinha	2,25.10 ⁵	1223	-2,52.10 ¹²	2,52.10 ¹²	86,68
Combustível	1,05.10 ⁴	1223	-5,09.10 ¹⁰	5,09.10 ¹⁰	1,75
Ar (1° e 2°)	2,32.10 ⁵	923	1,54.10 ¹¹	1,54.10 ¹¹	5,31
Reações de combustão	—	—	-1,82.10 ¹¹	1,82.10 ¹¹	6,26
Total	4,67.10⁵	—	-2,60.10¹²	2,91.10¹²	100,00
Saída					
	m (Kg/h)	T (K)	m*H (J/h)	m.H (J/h)	Porcentagem (%)
Clínquer	1,37.10 ⁵	1548	-2,50.10 ¹²	2,50.10 ¹²	75,43
Gases de combustão	3,30.10 ⁵	1223	3,61.10 ¹¹	3,61.10 ¹¹	10,86
Reações	—	—	-8,40.10 ¹⁰	8,40.10 ¹⁰	2,53
Perda de calor	—	—	-3,71.10 ¹¹	3,71.10 ¹¹	11,18
Total	4,67.10⁵	—	-2,60.10¹²	3,32.10¹²	100,00

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 - Balanço de energia para o forno rotativo da Industria C

Balanço de energia – Industria C					
Entrada					
	m (Kg/h)	T (K)	m.H (J/h)	m.H (J/h)	Porcentagem (%)
Farinha	9,40.10 ⁴	1118	-1,06.10 ¹²	1,06.10 ¹²	82,18
Combustível	5,56.10 ³	298	-3,40.10 ¹⁰	3,40.10 ¹⁰	2,63
Ar (1° e 2°)	7,78.10 ⁴	1458	1,00.10 ¹¹	1,00.10 ¹¹	7,75
Reações de combustão	—	—	-9,62.10 ¹⁰	9,62.10 ¹⁰	7,44
Total	1,77.10⁵	—	-1,09.10¹²	1,29.10¹²	100,00
Saída					
	m (Kg/h)	T (K)	m.H (J/h)	m.H (J/h)	Porcentagem (%)
Clínquer	85902	1473	-1,06.10 ¹²	1,06.10 ¹²	86,24
Gases de combustão	91432	1118	6,82.10 ¹⁰	6,82.10 ¹⁰	5,55
Reações	—	—	-3,57.10 ¹⁰	3,57.10 ¹⁰	2,91
Perda de calor	—	—	-6,53.10 ¹⁰	6,53.10 ¹⁰	5,31
Total	1,77.10⁵	—	-1,09.10¹²	1,23.10¹²	100,00

Fonte: Próprio autor.

Os resultados indicam que, a maior contribuição energética para o sistema é resultado do fluxo da farinha oriunda da torre de ciclones. Entretanto, é possível observar que a contribuição do ar também é relevante. Isso evidencia o benefício

de se utilizar o ar secundário no forno rotativo com o intuito de ter uma maior recuperação de energia no processo. Já em relação à saída, é possível observar que clínquer apresenta alto potencial energético seguido dos gases de exaustão. Consequentemente, é possível inferir que os gases de exaustão levam a torre de ciclones uma contribuição energética significativa. Nas plantas modernas, é comum que os gases de combustão que deixam a torre de ciclones sejam utilizados em outros pontos da indústria, como por exemplo nas secagens da farinha crua e do combustível (o baixo teor de O_2 favorece esta aplicação). Embora tenha sido mencionado que os gases de exaustão podem ter a respectiva energia recuperada no processo, analisando como volume de controle apenas o forno rotativo, esta corrente consiste em uma perda energética, pois não apresenta utilidade no processo e carrega uma parte relevante da energia que é fornecida ao equipamento. Assim, é possível definir os gases de exaustão como um produto indesejado, sendo o produto desejado apenas o clínquer.

Nas Figura 9 e Figura 10 é possível visualizar o diagrama de Sankey energético para as indústrias B e C.

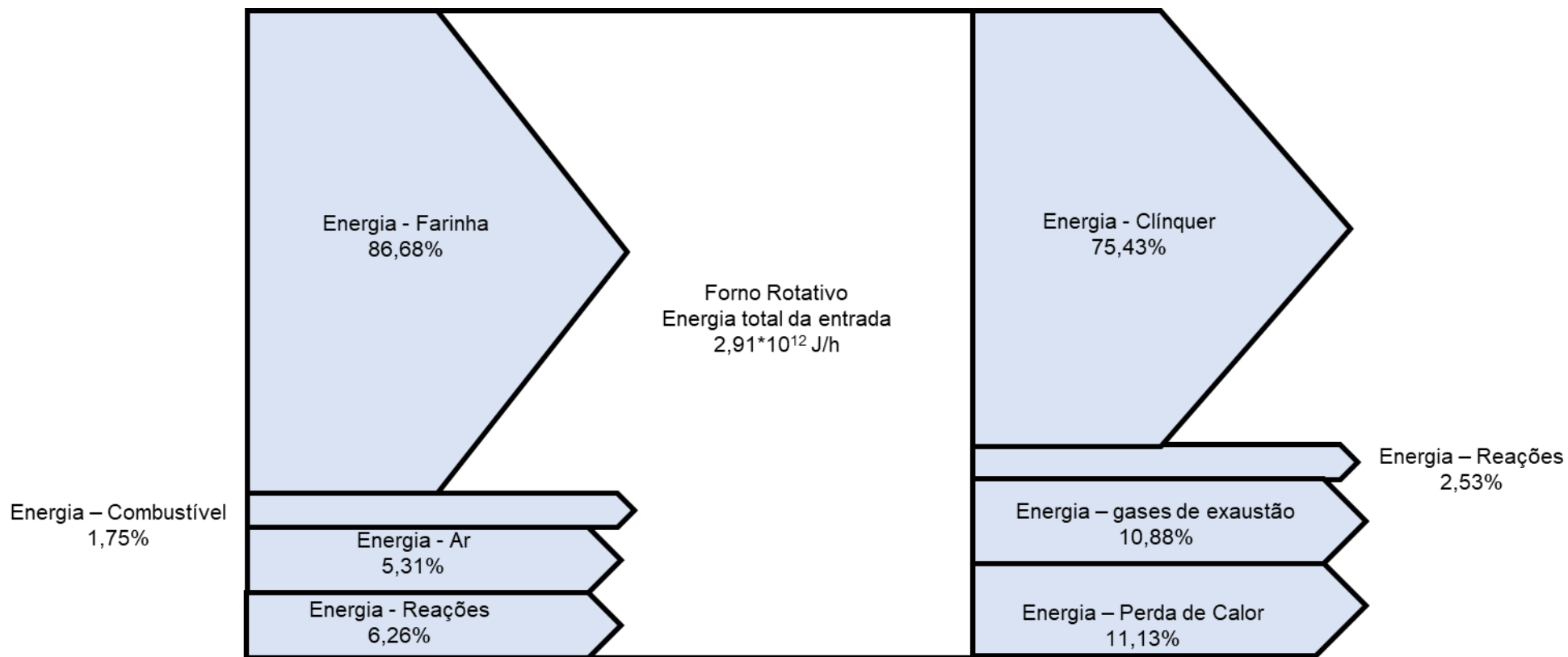


Figura 9 - Diagrama Sankey para a energia da Indústria B
 Fonte: Próprio autor.

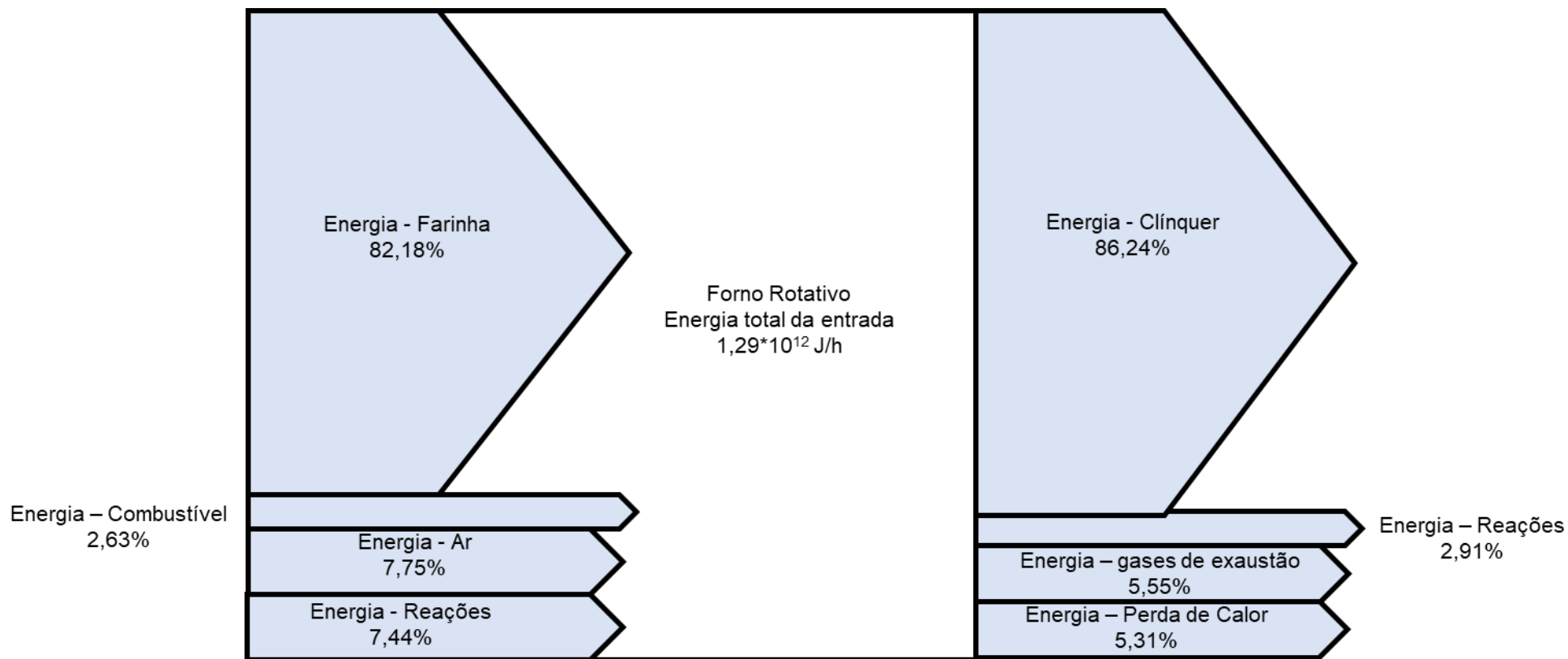


Figura 10 - Diagrama Sankey para a energia da Indústria C
 Fonte: Próprio autor.

Ao avaliar o conteúdo energético da corrente de entrada para os dados da Indústria B e C notam-se diferenças. O percentual energético da farinha na Indústria B foi superior ao da Indústria C, isso pode ser explicado pela diferença na composição da farinha e na temperatura. A Indústria B, opera com a temperatura da farinha 108 K maior, quando comparada com a Indústria C, o que aumenta a entalpia da corrente. Ao avaliar o comportamento do combustível, percebe-se que na Indústria C a porcentagem é maior, mesmo operando com uma temperatura inferior. Isso está relacionado com a composição do combustível. A indústria B opera com coque e moinha de carvão e a Indústria C opera com coque e combustível de coprocessamento, portanto o tipo de combustível influencia significativamente no processo.

A partir dos dados operacionais realizado para o forno rotativo da Indústria B e C a partir dos dados de operação expostos na Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 e a teoria discutida previamente, foi possível realizar o balanço de exergia detalhado do processo, no qual foram evidenciados os valores de exergia física e química de cada corrente envolvida no processo, bem como os valores de exergia perdida e destruída na operação. Nos balanços de exergia apresentados, o termo exergia perdida representa a parcela que deixa o forno relacionada a transferência de calor pela superfície externa do equipamento. Os resultados numéricos obtidos para a Indústria B podem ser vistos na Tabela 18. A fim de ilustrar como seria a distribuição da exergia entre as correntes quando feitas tais considerações, foi construído um diagrama Sankey, ilustrado na Figura 11.

Tabela 18 - Balanço de exergia para o forno rotativo da Industria B

Balanço de exergia – Industria B						
Entrada						
	Química (J/h)	Física (J/h)	Total (J/h)	% química	% física	% total
Farinha	4,02.10 ¹¹	1,13.10 ¹¹	5,16.10 ¹¹	78,01%	21,99%	64,44%
Combustível	1,94.10 ¹¹	7,66.10 ⁹	2,02.10 ¹¹	96,20%	3,80%	25,21%
Ar (1° e 2°)	1,09.10 ¹⁰	7,20.10 ¹⁰	8,29.10 ¹⁰	13,15%	86,85%	10,35%
Total entrada	6,07.10 ¹¹	1,93.10 ¹¹	8,00.10 ¹¹	75,88%	24,12%	100,00%
Total	6,07.10 ¹¹	1,93.10 ¹¹	8,00.10 ¹¹	100,00%		100,00%
Saída						
	Química (J/h)	Física (J/h)	Total (J/h)	% química	% física	% total
Clínquer	3,22.10 ¹¹	1,75.10 ¹¹	4,97.10 ¹¹	64,79%	35,21%	24,53%
Gases de combustão	4,67.10 ¹⁰	3,07.10 ¹¹	3,54.10 ¹¹	13,17%	86,83%	17,48%
Total saída parcial	3,69.10 ¹¹	4,82.10 ¹¹	8,51.10 ¹¹	42,00%		–
Exergia destruída	–	–	8,75.10 ¹¹	43,21%		43,21%
Exergia perdida	–	–	3,00.10 ¹¹	14,79%		14,79%
Total	–	–	2,03.10 ¹²	100,00%		100,00%
W útil (J/h)			6,26.10 ¹¹			

Fonte: Próprio autor.

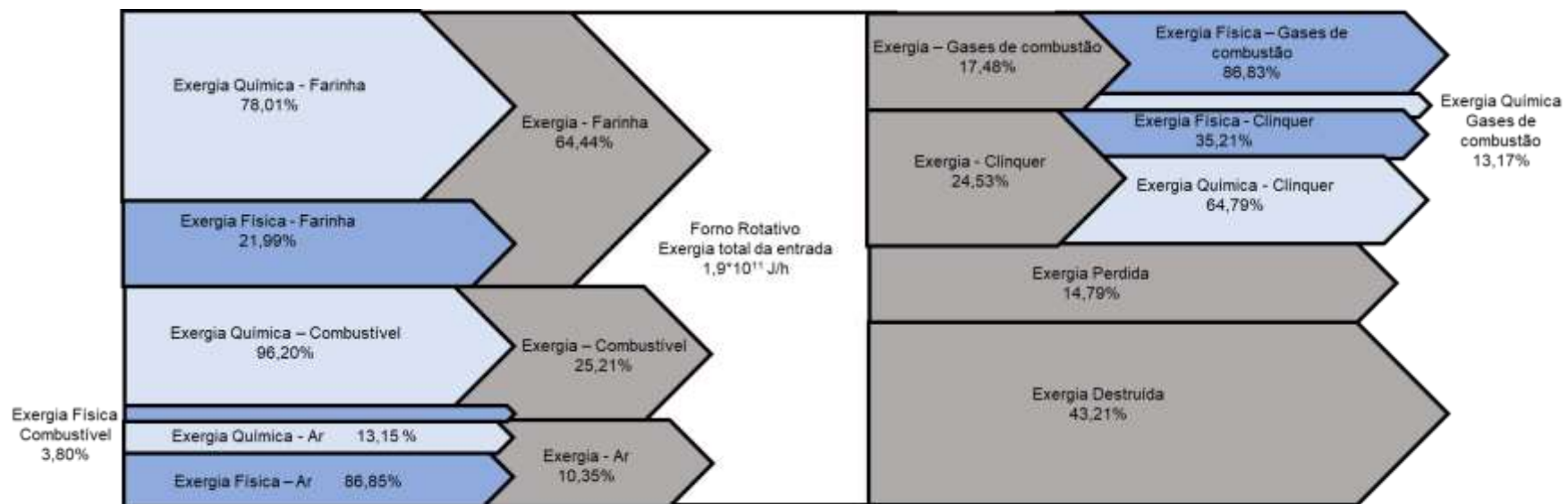


Figura 11 - Diagrama Sankey para a exergia da Indústria B
 Fonte: Próprio autor.

Os resultados numéricos obtidos para a Indústria C podem ser vistos na Tabela 19 e Figura 12.

Tabela 19 - Balanço de exergia para o forno rotativo da Indústria C

Balanço de exergia – Indústria C						
Entrada						
	Química (J/h)	Física (J/h)	Total (J/h)	% química	%física	%total
Farinha	1,68.10 ¹¹	3,95.10 ¹⁰	2,08.10 ¹¹	80,98%	19,02%	55,46%
Combustível	1,03.10 ¹¹	0	1,03.10 ¹¹	100,00%	0,00%	27,45%
Ar (1° e 2°)	3,67.10 ⁹	6,03.10 ¹⁰	6,40.10 ¹⁰	5,73%	94,27%	17,10%
Tota entrada	2,74.10 ¹¹	9,98.10 ¹⁰	3,74.10 ¹¹	73,34%	26,66%	100,00%
Total	2,74.10 ¹¹	9,98.10 ¹⁰	3,74.10 ¹¹	100,00%		100,00%
Saída						
	Química (J/h)	Física (J/h)	Total (J/h)	% química	%física	%total
Clínquer	1,34.10 ¹¹	6,72.10 ¹⁰	2,02.10 ¹¹	66,63%	33,37%	31,01%
Gases de combustão	1,89.10 ¹⁰	9,03.10 ¹⁰	1,09.10 ¹¹	17,32%	82,68%	16,81%
Total saída parcial	1,53.10 ¹¹	1,58.10 ¹¹	3,11.10 ¹¹	47,82%		–
Exergia destruída	–	–	2,87.10 ¹¹	44,17%		44,17%
Exergia perdida	–	–	5,21.10 ¹⁰	8,01%		8,01%
Total	–	–	6,50.10 ¹¹	100,00%		100,00%
W útil (J/h)			1,72.10 ¹¹			

Fonte: Próprio autor.

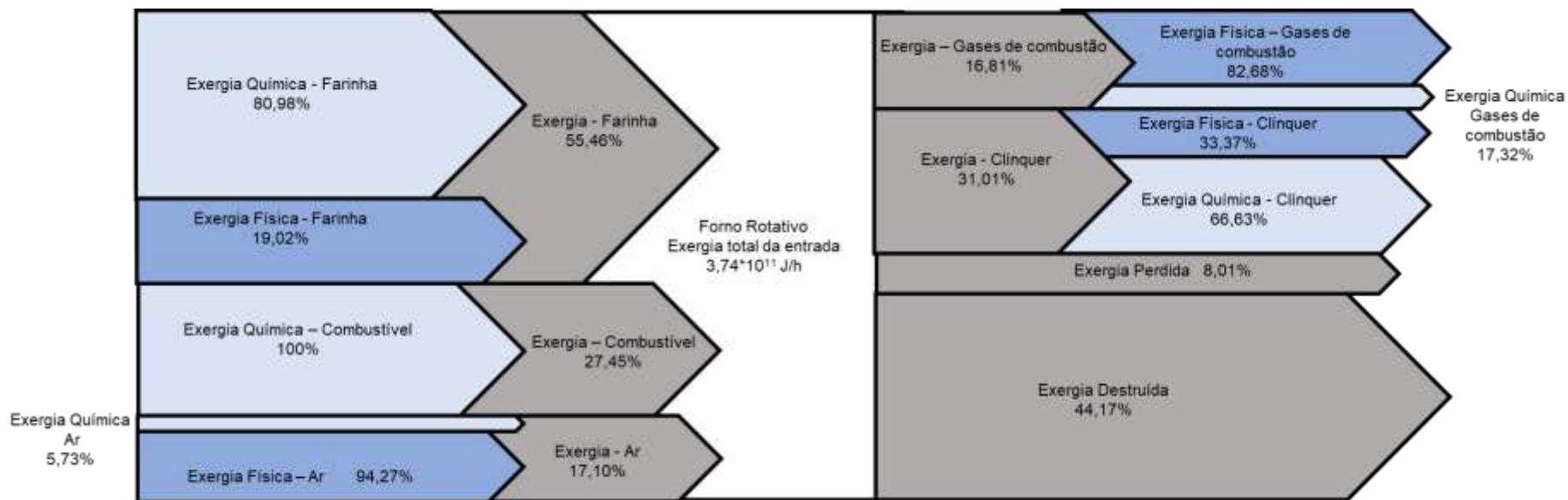


Figura 12 - Diagrama Sankey para a exergia da Indústria C
 Fonte: Próprio autor.

A análise dos dados de exergia das correntes do processo permite inferir que a exergia química apresenta uma contribuição relevante na descrição exérgica do sistema para ambas as Indústrias (B e C). Dessa forma, mesmo para um sistema que opera em alta temperatura, como é o caso do forno rotativo, é possível constatar que é adequado considerar integralmente o efeito da exergia química no processo. Ainda sobre a exergia química, foi possível observar que a sua contribuição no balanço de exergia apresentou maior impacto para as correntes de farinha, combustível e clínquer, enquanto para os gases de combustão seu efeito foi menos relevante para ambas as Indústrias (B e C). Isso ocorre porque as espécies sólidas presentes neste processo são substâncias que se encontram mais distantes das respectivas condições de equilíbrio no estado morto que as espécies gasosas e, assim, possuem um maior potencial para a realização de trabalho.

Ao comparar o trabalho útil, o valor calculado pelo balanço exérgico para a Indústria B é maior que da Indústria C. O trabalho útil corresponde à disponibilidade de energia do processo analisado. Ou seja, energia que disponível para realização de trabalho que não foi utilizada.

Aplicando a Equação (56) obteve-se eficiência exérgica de 62,56% para a Indústria B e 86,08% para a indústria C, considerando a influência da exergia química e física. Porém, aplicando a Equação (56) e considerando apenas os efeitos da exergia física no fluxo de entrada obteve-se eficiência exérgica de 55,21% para a Indústria B e 47,82% para a indústria C. O forno rotativo estudado por ÇAMDALI, U.; ERİSEN, A.; ÇELEN, F. (2004) apresentou eficiência exérgica de 64,4%. No Quadro 6 é possível observar eficiências exérgicas variando de 16% a 64,4% com equações distintas.

Os resultados obtidos nesta etapa conduzem a quatro conclusões:

- a técnica da minimização da energia de Gibbs pode ser usada como sensor virtual de predição da composição dos gases de exaustão e clínquer.
- os dados de processo utilizados neste trabalho são coerentes em ambas as indústrias, visto que a eficiência exérgica encontrada foi próxima à disponível na literatura quando se utilizou a mesma metodologia (Equação (59));
- a exergia química de fato é relevante na avaliação exérgica, pois o valor de eficiência encontrado ao considerar a sua contribuição completa no processo foi consideravelmente distinto e

- a metodologia escolhida para o cálculo de eficiência do sistema pode afetar consideravelmente a interpretação do sistema.

Na comparação da porcentagem exergética da farinha e dos gases de exaustão percebe-se que os valores são superiores para a Indústria B em comparação com a Indústria C. Isso deve-se ao fato das correntes entrarem e saírem com temperatura superiores na Indústria B. O fato da corrente de gases sair com elevado conteúdo exergético, contribui negativamente para a eficiência exergética. A porcentagem exergética do combustível, ar e clinker da Indústria C é superior ao da Indústria B. A composição do combustível da Indústria C apresenta maior capacidade exergética mesmo sendo alimentado com temperatura inferior.

6. CONCLUSÕES

A metodologia utilizada na aplicação da análise exergética na validação dos dados termodinâmicos, onde foram considerados dados da Indústria A, se mostrou adequada para a análise exergética e energética do forno rotativo de produção de clínquer, visto que os valores calculados por simulação apresentaram pequeno desvio em relação aos fornecidos pela literatura. Foi possível concluir que as reações de formação do clínquer e a reação de calcinação apresentam influência significativa nos balanços de energia e exergia. Especificamente em relação à calcinação, constatou-se que é desejado que ela ocorra na menor quantidade possível dentro do forno. Essa quantidade deve ser avaliada para cada realidade industrial, visto que não são apenas fatores energéticos que influenciam na operação deste equipamento. A obtenção destes resultados (Indústria A) proporcionou uma familiaridade com o emprego da técnica de análise da exergética química não contemplada pela maior parte das literaturas.

Neste trabalho, um problema de otimização não linear e restrito foi empregado na análise de um forno rotativo. Para isto, foi considerado um conceito termodinâmico que preconiza que a energia de Gibbs total de um sistema, a temperatura e pressão constantes, devem diminuir durante um processo e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. A solução do problema de otimização fornece a composição química da saída do forno rotativo. De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que a metodologia da minimização da energia de Gibbs pode ser usada como sensor virtual para a predição da corrente de gases de exaustão e clínquer. No controle da corrente gasosa o sensor virtual pode ser útil na avaliação das emissões de gases poluentes NO_x e SO_x, além da perda energética atrelada as correntes de N₂ e O₂. Para a predição da composição do clínquer o sensor virtual pode ser útil na substituição das equações de Bogue, pois avaliação a influência do combustível e ar além da farinha.

Os resultados obtidos na análise exergética da indústria B e C indicaram que é inadequado negligenciar o impacto da exergia química na análise exergética do forno, uma vez que os resultados obtidos são consideravelmente distintos quando tal impacto é desconsiderado. O forno estudado apresenta eficiência

exergética clássica de 62,56% (Industria B) e 86,08% (Industria C) quando considerada a exergia química e de 55,21% (Industria B) e 47,82% (Industria C) quando desconsiderada a exergia química. Desta forma, conclui-se que é importante realizar a análise exergética considerando a exergia química.

Todos os dados utilizados neste estudo foram disponibilizados, a fim de facilitar a outros pesquisadores o desenvolvimento de novas pesquisas, pois verificou-se que tal procedimento ainda não é usual na literatura aberta. Ou ainda, para o desenvolvimento do estudo, foi necessária uma busca exaustiva de parâmetros termodinâmicos que agora se encontram listados neste trabalho.

7. TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho não envolveu nas análises energéticas e exergeticas os custos relacionados às matérias-primas e combustíveis. Nem simulou diferentes condições operacionais que fornecessem novas condições de operação mais eficientes. Dessa forma, é possível complementar o trabalho por meio da adição destes custos, visto que as condições ótimas, energeticamente e exergeticamente consideradas, não necessariamente coincidem com as condições ótimas financeiras. Em um processo usual, é comum oscilar entre períodos de operação privilegiando o bom desempenho energético do processo, a fim de lidar com um processo mais estável, e períodos em que se privilegia a redução de custos ou aumento do lucro. Além disso, com os custos dos materiais envolvidos no processo é possível realizar uma análise exergoeconômica do processo estudado. Neste sentido, possivelmente uma rotina que analise diferentes funções objetivo podem ser propostas.

Para trabalhos futuros pode-se propor uma metodologia híbrida, onde, seja adicionada ao modelo fenomenológico da minimização da energia de Gibbs, uma modelagem empírica para a predição da cal livre.

A utilização da técnica de minimização de energia de Gibbs pode ser útil para a predição da captura de CO₂ e análise de cenários variando o combustível utilizado no forno.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP. **Associação brasileira de cimento Portland**. Disponível em: <<https://cienciapolitica.org.br/>>. Acesso em: 24 mar. 2019.

ABNT. **NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos**.

ALSOP, P. A.; CHEN, H.; TSENG, H. **CEMENT PLANT OPERATIONS HANDBOOK For Dry Process Plants**. 5. ed. Surrey: Tradeship publication Ltd, 2007.

ANACLETO, T. F.; TURETTA, L. F.; COSTA JR, E. F.; COSTA, A. O. S. Efeito da reação de calcinação nas análises energética e exergetica de um forno rotativo empregado na produção de clínquer. **Cerâmica**, v. 64, p. 507–518, 2018.

ANACLETO, T.F.; SILVA, A.E.G.O.; SILVA, S.R.; COSTA JÚNIOR, E.F.; COSTA, A.O.S. Chemical exergy influence in the exergetic analysis of a real clinker rotary kiln. **Braz. J. Chem. Eng.** v. 38, p.197–214, 2021.

ASSIS, P. S.; CAMILO, R. D.; FIGUEIRA, R. M.; CAMPOS, V. F.; PASSOS, H.; OLIVEIRA, O. D.; FERNANDO, L.; CASTRO, A.; TAVARES, R. P. **Dados termodinâmicos para metalurgistas**. 1. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1977.

ATMACA, A.; YUMRUTAS, R. Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry. **Applied Thermal Engineering**, v. 66, p. 435–444, 2014.

BHATTY, J. I.; MILLER, F. M.; KOSMATKA, S. H. **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. 1. ed. Nova York: Portland Cement Association, 2011.

BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, v. 1, n. 4, p. 192–197, 1929.

BRANÇÃO, L. O. **Blog do cimento**. Disponível em: <<http://blogdocumento.blogspot.com/2015/09/fluxogramas-de-fabricacao-de-cimento.html>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

ÇAMDALI, U.; ERİSEN, A.; ÇELEN, F. Energy and exergy analyses in a rotary burner with pre-calcinations in cement production. **Energy Conversion and Management** 45, v. 45, p. 3017–3031, 2004.

CIMENTO.ORG. **Cimento.org o mundo do cimento**. Disponível em: <<https://cimento.org/cimento-no-brasil/>>. Acesso em: 24 mar. 2019.

COSTA, V. A. F. On the exergy balance equation and the exergy destruction. **Energy**, v. 116, p. 824–835, 2016.

DUDA, W. H. **MANUAL TECNOLÓGICO DEL CEMENTO**. Barcelona: Editores técnicos asociados, S. A., 1977.

FARAG, L. M. Energy and Exergy Analyses of Egyptian Cement Kiln Plant With Complete Kiln Gas Diversion through by Pass. **International Journal of Advances in Applied Sciences**, v. 1, n. 1, p. 35–44, 2012.

- FELLAOU, S.; BOUNAHMIDI, T. Evaluation of energy efficiency opportunities of a typical Moroccan cement plant: Part I. **Energy analysis**. *Applied Thermal Engineering*, v. 115, p. 1161–1172, 2017.
- FERRER, S; MEZQUITA, A; AGUILELLA, V M; MONFORT, E. Beyond the energy balance : Exergy analysis of an industrial roller kiln firing porcelain tiles. *Applied Thermal Engineering*, v. 150, p. 1002–1015, 2019.
- FOURNEL, S.; MARCOS, B.; GODBOUT, S.; HEITZ, M. Bioresource Technology Predicting gaseous emissions from small-scale combustion of agricultural biomass fuels. *Bioresource Technology*, v. 179, p. 165–172, 2015.
- GAMBOA, A. R.; JR, J. A. D. C.; ROCHA, A. M. A. Calculation of Tyre Pyrolytic Oil Combustion Products Using the Method of Gibbs Free Energy. *IEEE LATIN AMERICA TRANSACTIONS*, v. 15, n. 6, p. 1077–1083, 2017.
- GHOSH., S. N. **Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing**. 2. ed. New Delhi: Tech Books International, 2002.
- GÜRTÜRK, M.; OZTOP, H. F. Energy and exergy analysis of a rotary kiln used for plaster production. *Applied Thermal Engineering*, v. 67, p. 554–565, 2014.
- HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of cement and concrete**. 4. ed. Burlington: Elsevier Ltd, 1998.
- JIA, C.; ZHANG, L.; PENG, X.; LUO, J.; ZHAO, Y.; LIU, J.; GUO, J.; TANG, L. Prediction of entropy and Gibbs free energy for nitrogen. *Chemical Engineering Science*, v. 202, p. 70–74, 2019.
- JUNG, I. H.; HUDON, P. Thermodynamic assessment of P2O5. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 11, p. 3665–3672, 2012.
- KANGAS, P.; HANNULAB, I.; KOUKKARIA, P.; HUPAC, M. Modelling super-equilibrium in biomass gasification with the constrained Gibbs energy method. *Fuel*, v. 129, p. 86–94, 2014.
- KULIK, D. A., Winnefeld, F., KULIK, A., MIRON, G. D., LOTHENBACH, B. CemGEMS – an easy-to-use web application for thermodynamic modelling of cementitious materials. *RILEM Technical Letters*. v.6, p. 36–52, 2021.
- KOSTIC, Z.; REPIC, B.; DAKIC, D.; JOVANOVIC, L. Influence of furnace combustion conditions on NOx emission from lignite flames. *Journal of Hazardous Materials*, v. 37, n. 93, p. 225–232, 1994.
- KOTAS, T. J. **The exergy method of thermal plant analysis**. 1. ed. London: Butterworths, 1985.
- LUIZA, M.; RENÓ, G.; MARTINS, F.; JOSÉ, R.; JOAQUIM, J.; SOARES, C.; LOURDES, M.; MOTTA, N. Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 98–104, 2013.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1379–1410, 2007.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos. p. 1–99, 2019.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTNER, D. D.; BAILEY, M. B. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

MORRIS, D. R.; SZARGUT, J. A. N. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. **Energy**, v. 1, n. 8, p. 733–755, 1986.

NÉRON, A.; LANTAGNE, G.; MARCOS, B. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. **Chemical Engineering Science**, v. 82, p. 260–271, 2012.

NIST - National Institute of Standard Technology, “Pesquisa para dados de espécies através da fórmula química”. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/formser/>. Acesso em: 22 mar. 2019

OKTAY, Z.; KARAKOÇ, H.; SÖG, Z. Mathematical modeling of heat recovery from a rotary kiln. **Applied Thermal Engineering journal**, v. 30, p. 817–825, 2010.

OPTIMUS. **OPTIMUS**. Disponível em: <<https://optimus.eng.br/>>. Acesso em: 20 out. 2018.

PASHCHENKO, D. Energy optimization analysis of a thermochemical exhaust gas recuperation system of a gas turbine unit. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. June, p. 917–924, 2018.

PAULA, L. G. DE. **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-processamento de Misturas de Resíduos**. **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-processamento de Misturas de Resíduos**. Dissertação - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. 2009

PEREIRA, L. B. **Modelagem e análise de transferência de calor de um resfriador de cliquer tipo satélite para forno de cimento**. Tese do pr ed. Tese-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais: 2014.

QUERINO, M. V.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Energy and exergetic evaluation of the multicomponent separation of petrochemical naphtha in falling film distillation columns. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 1357– 3278, 2019.

RAMOS, V. F.; PINHEIRO, O. S; JR, E. F. DA C.; COSTA, A. O. S. DA.A method for exergetic analysis of a real kraft biomass boiler. **Energy**, v. X, p. 1–

32, 2019a.

RAMOS, V. F.; JR, E. F. DA C.; COSTA, A. O. S. DA. The role of char formation in equilibrium modelling of gasification processes. **Engenharia Agrícola**, v. X, p. 1–14, 2019b.

RASUL, M. G.; WIDIANTO, W.; MOHANTY, B. Assessment of the thermal performance and energy conservation opportunities of a cement industry in Indonesia. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, p. 2950–2965, 2005.

RIVERO, R. Ñ.; GARFIAS, M. Standard chemical exergy of elements updated. **Energy**, v. 31, p. 3310–3326, 2006.

SAHEBDELFAH, S.; RAVANCHI, M. T. Deoxygenation of propionic acid : Thermodynamic equilibrium analysis of upgrading a bio-oil model compound. **Renewable Energy**, v. 114, p. 1113–1122, 2017.

SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical and engineering thermodynamics**. 4. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2006.

SILVA, W. L.; RIBEIRO, J. C. T.; COSTA JR., E. F. DA; COSTA, A. O. S. Brazilian Journal of Chemical Engineering Reduction efficiency prediction of CENIBRA ' s recovery boiler by direct minimization of gibbs free energy. **Brazilian Journal of chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 1–11, 2008.

SIO, A. O. ; CACO, C.; MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, FREDRIK P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the. **Cement and concrete research**, v. 37, p. 1379–1410, 2007.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro: JC, 2000.

SONG, G. et al. A uni fi ed correlation for estimating speci fi c chemical exergy of solid and liquid fuels. **Energy**, v. 40, p. 164–173, 2012.

SUNDMAN, B.; LU, X.; OHTANI, H. The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software. **Computational Materials Science**, v. 101, p. 127–137, 2015.

SZARGUT, J. Chemical Exergies of the Elements. **Applied Energy**, v. 32, p. 269–286, 1989.

TANG, Y. et al. Investigation on the solution of nitric oxide emission model for diesel engine using optimization algorithms. **Fuel**, v. 228, n. May, p. 81–91, 2018.

TURETTA, L. F.; ANACLETO, T. F.; COSTA, A. O. S. Análise de modelos exergéticos em fornos rotativos industriais. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 15–28, 2018.

TURETTA, L. F.; COSTA, A. O. S. Proposta de emprego de conceitos de equilíbrio químico na descrição matemática da câmara de combustão de caldeira siderúrgica. **VI Encontro Científico de Física Aplicada**, v. 1, 2015.

USTAOGU, A.; ALPTEKIN, M.; EMIN, M. Thermal and exergetic approach to wet type rotary kiln process and evaluation of waste heat powered ORC (Organic Rankine Cycle). **Applied Thermal Engineering**, v. 112, p. 281–295, 2017.

WARK, J. K. **Advanced thermodynamics for engineers**. 1. ed. Woburn: [s.n.].

YAO, Z. et al. Energy efficiency analysis of marine high-powered medium-speed diesel engine base on energy balance and exergy. **Energy**, v. 176, p. 991–1006, 2019.

YILMAZOGLU, M. Z.; AMIRABEDIN, E. 3E Analysis of a Solar Assisted Rotary Type Coal Dryer. **International journal of renewable energy research**, v. 2, n. 1, p. 16–22, 2012.

APÊNDICE

Quadro A 1 - Equacionamento da exergia química, física e a destruição da exergia aplicados em fornos rotativos.

Referência	Exergia química	Exergia física	Destruição de exergia
USTAOGU; ALPTEKIN; EMIN, 2017	$Ex_{ch} \text{ (gás no estado padrão)} = \dot{m}RT_0 \ln \frac{P_0}{P}$ $Ex_{ch} \text{ (componente puro)} = -\Delta G^\circ - \sum_{k=1}^k (x_k Ex_{ch_k})_{produtos} + \sum_{k=1}^k (x_k Ex_{ch_k})_{reagentes}$ $Ex_{ch} \text{ (mistura)} = m * \left(\sum_{k=1}^k x_k e_{ch0_k} + RT_0 \sum_{k=1}^k x_k \ln x_k \right)$ $Ex_{ch} \text{ (fuel)} = PCS \left(1,0437 + 0,1882 * \frac{x_H}{x_C} + 0,061 * \frac{x_O}{x_C} + 0,0404 * \frac{x_N}{x_C} \right);$ <p style="text-align: center;">Para $TXc < 0,667$</p> $Ex_{ch} \text{ (fuel)}$ $= PCS \left[\frac{\left(1,0438 + 0,1882 * \frac{x_H}{x_C} - 0,2509 \left(1 + 0,7256 \frac{x_H}{x_C} \right) + 0,0383 * \frac{x_N}{x_C} \right)}{\left(1 - 0,3035 \frac{x_O}{x_C} \right)} \right];$ <p style="text-align: center;">Para $0,667 < TXc < 2,67$</p>	$ex_{ph(gas)} = Cp \left[(T - T_0) - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right] + RT_0 \ln \frac{P}{P_0}$ $ex_{ph(liquido e sólido)}$ $= Cp \left[(T - T_0) - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right] + v(P - P_0)$	-
ATMACA; YUMRUTAS, 2014	-	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$	-
GÜRTÜRK; OZTOP, 2014	$ex_{ch} \text{ (mistura gasosa)} = \sum_{k=1}^k x_k e_{ch0_k} + RT_0 \sum_{k=1}^k x_k \ln x_k$ $ex_{ch0} \text{ (hidrocarboneto } C_aH_b)$ $= \left[g_k + \left(a + \frac{b}{4} \right) * g_{O_2} - a * g_{CO_2} - \frac{b}{2} * g_{H_2O(l)} \right] (T_0, P_0) + a$ $* e_{ch CO_2} + \frac{b}{2} * e_{ch H_2O(l)} - \left(a + \frac{b}{4} \right) * e_{ch O_2}$	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$	I $= T_0$ $* \left(\sum \dot{m}_{out} \dot{s}_{out} \right)$ $- \sum \dot{m}_{in} \dot{s}_{in} - \sum \frac{\dot{Q}}{T}$

Continua.

Quadro A 1 - Equacionamento da exergia química, física e a destruição da exergia aplicados em fornos rotativos.

Continuação.

Referência	Exergia química	Exergia física	Destruição de exergia
LUIZA et al., 2013	$ex_{ch(sólido)} = n_{ms} \cdot b_{ms}$ $ex_{ch(gás)} = n_{mg} \left[\sum_k y_{gk} \cdot (\Delta G^\circ + ex_{ch0k}) + R \cdot T_0 \sum_k y_{gk} \cdot \ln(y_k) \right]$	$ex_{ph(sólido)} = \sum_k^n [(h - h_0) - T_0(s - s_0)]_k$ $ex_{ph(gás)} = (T_g - T_0) \cdot \sum_k n_{gk} \cdot \frac{1}{(T_g - T_0)} \left[\int_{T_0}^{T_g} C_p dT - T_0 \int_{T_0}^{T_g} \frac{C_p}{T} dT \right]$	
FARAG, 2012	$ex_{ch(liquido e gás)} = \sum_{k=1}^k x_k (ex_{ch0k} + RT_0 \ln(x_k))$ $ex_{ch(fuel)} = PCS(1,0401 + 0,1728 * \frac{x_H}{x_C} + 0,0452 * \frac{x_O}{x_C} + 0,2196 * \frac{x_S}{x_C} (1 - 2,0628 * \frac{x_H}{x_C}))$	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$ $ex_{ph(gás)} = Cp(T - T_0) - T_0(cp * \ln \frac{T}{T_0} - R * \ln \frac{P}{P_0})$ $ex_{ph(sólido)} = Cp(T - T_0) - T_0(\ln \frac{T}{T_0} - v \frac{P}{P_0})$	$I = ex_{in} - ex_{out} = T_0 * S_{gen}$
YILMAZOGLU; AMIRABEDIN, 2012	-	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$	-
OKTAY; KARAKOÇ; SÖG, 2010	$ex_{ch(gás)} = m \cdot R \cdot T_0 \ln \frac{P_0}{P}$	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$	$I = \dot{E}x_{dest} = T_0 * S_{gen}$
RASUL; WIDIANTO; MOHANTY, (2005), 2005	$ex_{ch(carvão)} = NHV + Z * wa$	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$	-
ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN, 2004	$ex_{ch} = g_{produtos}^0 - g_{reagentes}^0$	$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$	$\dot{E}x_{dest} = T_0 * S_{gen}$

Fonte: Próprio autor.

Tabela A 1 - Balanço de massa para o forno rotativo por componente.

Vazão de entrada		Vazão de saída	
<i>Farinha (1065K)</i>	(kg/h)	<i>Clínquer (1423 K)</i>	(kg/h)
CaO	68948,80	C ₃ S	57111,30
CO ₂	20467,70	C ₂ S	13438,50
SiO ₂	18924,80	C ₃ A	9104,70
Al ₂ O ₃	5520,70	C ₄ AF	10955,40
Fe ₂ O ₃	3676,50	MgO	1357,80
MgO	1735,80	SO ₃	232,50
K ₂ O	843,80	K ₂ O	660,30
SO ₃	241,10	Na ₂ O	139,50
Na ₂ O	180,80	Total	93000,00
Total	120540,00	<i>Poeira (1320 K)</i>	(kg/h)
<i>Carvão (318 K)</i>	(kg/h)	CaO	7427,79
C	5668,25	SiO ₂	40,30
S	389,50	Al ₂ O ₃	83,75
N ₂	164,00	Fe ₂ O ₃	291,79
H ₂	451,00	MgO	410,80
O ₂	461,25	SO ₃	78,30
H ₂ O	1610,27	K ₂ O	204,00
CaO	38,95	Na ₂ O	41,30
SiO ₂	831,28	Total	8578,03
Al ₂ O ₃	297,25	<i>Gases de chaminé (1373 K)</i>	(kg/h)
Fe ₂ O ₃	215,25	CO ₂	40693,43
MgO	32,80	CO	355,00
K ₂ O	20,50	SO ₂	779,00
SO ₃	69,70	H ₂ O	5669,30
Total	10250,00	O ₂	38206,02
<i>Ar (1373 e 298 K)</i>	(kg/h)	N ₂	186558,22
O ₂	56654,78	Total	272260,97
N ₂	186394,22		
Total	243049,00		
Somatório	373839,00	Somatório	373839,00

Fonte: Adaptado de (ÇAMDALI; ERISEN; ÇELEN, 2004).

Tabela A 2 - Balanço de massa modificado para o forno rotativo por componente.

Vazão de entrada		Vazão de saída	
<i>Farinha (1065 K)</i>	(kg/h)	<i>Clínquer (1423 K)</i>	(kg/h)
CaCO ₃	49223,91	C ₃ S	57111,30
CaO	41396,28	C ₂ S	13438,50
CO ₂	0	C ₃ A	9104,70
SiO ₂	18924,80	C ₄ AF	10955,40
Al ₂ O ₃	5520,70	MgO	1357,80
Fe ₂ O ₃	3676,50	SO ₃	232,50
MgO	1735,80	K ₂ O	660,30
K ₂ O	843,80	Na ₂ O	139,50
SO ₃	241,10	Total	93000,00
Na ₂ O	180,80		
Total	121716,69	<i>Poeira (1320 K)</i>	(kg/h)
<i>Carvão (318 K)</i>	(kg/h)	CaO	7427,79
C	5668,25	SiO ₂	40,30
S	389,50	Al ₂ O ₃	83,75
N ₂	164,00	Fe ₂ O ₃	291,79
H ₂	451,00	MgO	410,80
O ₂	461,25	SO ₃	78,30
H ₂ O	1610,27	K ₂ O	204,00
CaO	38,95	Na ₂ O	41,30
SiO ₂	831,28	Total	8578,03
Al ₂ O ₃	297,25	<i>Gases de chaminé (1373 K)</i>	(kg/h)
Fe ₂ O ₃	215,25	CO ₂	41870,12
MgO	32,80	CO	355,00
K ₂ O	20,50	SO ₂	779,00
SO ₃	69,70	H ₂ O	5669,30
Total	10250,00	O ₂	38206,02
<i>Ar (1373 and 298 K)</i>	(kg/h)	N ₂	186558,22
O ₂	56654,78	Total	273442,02
N ₂	186394,22		
Total	243049,00		
Somatório	375015,69	Somatório	375015,69

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

Tabela A 3 - Comparação detalhada entre os resultados obtidos por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho por componente.

	Entrada			Saída			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Erro	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Erro	
<i>Farinha (1065K)</i>	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$		<i>Clínquer (1423K)</i>	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$		
CaO	-733180855	-734136892	0,13%	C ₃ S	-654910126	-641770969,4	2,01%
CO ₂	-165814978	-1658262561	0,01%	C ₂ S	-159973113,5	-155128182,2	3,03%
SiO ₂	-271205631	-270561138	0,24%	C ₃ A	-110598797	-110386111,6	0,19%
Al ₂ O ₃	-86066608,9	-86067166,6	0,00%	(CaO) ₄	-85641719,1	-52028662,87	39,25%
Fe ₂ O ₃	-16449764	-16435232	0,09%	Al ₂ O ₃	-34793961,43	-34813884,02	0,06%
MgO	-24324806,9	-24327800,5	0,01%	Fe ₂ O ₃	-14961104,2	-14957143,63	0,03%
K ₂ O	-2399007,78	-2561475,1	6,77%	MgO	-18399058,99	-18397100,35	0,01%
SO ₃	-1035186,96	-1035123,16	0,01%	SO ₃	-917059,05	-931653,74	1,59%
Na ₂ O	-1021031,84	-911901,54	10,69%	K ₂ O	-1608781,33	-1694811,2	5,35%
Total	-1301497870	-1301862985	0,03%	Na ₂ O	-574236,41	-624615,38	8,77%
				Total	-1082377957	-1030733134	4,77%
<i>Carvão (318 K)</i>	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$		<i>Poeira (1320 K)</i>	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$		
C	95396,65	81153,66	14,93%	CaO	-77148740,83	-77235542,41	0,11%
S	5639,96	5570,6	1,23%	SiO ₂	-563990,44	-563948,52	0,01%
N ₂	3409,56	3410,71	0,03%	Al ₂ O ₃	-1278828,16	-1278782,43	0,00%
H ₂	129152,87	129298,38	0,11%	Fe ₂ O ₃	-1239515,17	-1238497,89	0,08%
O ₂	8570,03	8486,07	0,98%	MgO	-5622233,45	-5621775,11	0,01%
H ₂ O	-21561515,3	-25413874,6	17,87%	SO ₃	-316804,15	-321721,36	1,55%
CaO	-440481,66	-440527,78	0,01%	K ₂ O	-520901,76	-552287,42	6,03%
SiO ₂	-12589378,2	-12519503,9	0,56%	Na ₂ O	-208668,66	-191738,65	8,11%
Al ₂ O ₃	-4880170,24	-4880441,46	0,01%	Total	-86899682,62	-87004293,79	0,12%
Fe ₂ O ₃	-1108035,97	-1109874,92	0,17%	<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$	
MgO	-488581,26	-488677,91	0,02%	CO ₂	-313599035,1	-319812250	1,98%
K ₂ O	-78338,7	-78667,08	0,42%	CO	-964822,55	-1018536,1	5,57%
SO ₃	-343622,39	-343648,16	0,01%	SO ₂	-2941659,8	-2977060,35	1,20%
Total	-41247954,6	-45047296,4	9,21%	H ₂ O	-62819585,74	-62804698,06	0,02%
<i>Ar (1373 K)</i>	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$		O ₂ (**)	42982918,68	42397203,88	1,36%
O ₂ (*)	59888721,99	62869784,88	4,98%	N ₂ (**)	226509662,8	227015323,3	0,22%
N ₂ (*)	212642102,9	226815758,2	6,67%	Total	-110832521,7	-117200017,3	5,75%
Total	272530824,9	289685543,1	6,29%				
<i>Energia de reação</i>	$\dot{E} (kJ/h)$	$\dot{E} (kJ/h)$					
C (para CO ₂)	-185879172	-185710496	0,09%				
H ₂ (para H ₂ O)	-56247620	-54100849	3,82%				
S (para SO ₂)	-3618141	-3595571	0,62%				
Total	-245744933	-243406917	0,95%				
Somatório	-1315959933 (-365544 kW)	-1300631655 (-361287 kW)	1,16%	Somatório	-1280110161 (-355586 kW)	-1234937445 (-343038 kW)	3,53%

(*): Ar primário + Ar secundário; (**): Ar residual;

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

Tabela A 4 - Comparação detalhada entre os valores calculados pelas Simulações 1 e 2 para o balanço de energia por componente.

	Entrada			Saída	
	Simulação 1	Simulação 2		Simulação 1	Simulação 2
<i>Farinha (1065K)</i>	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	<i>Clínquer (1423K)</i>	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$
CaO	-734136891,5	-440482134,9	C ₃ S	-641770969,4	-641770969,4
CO ₂	-1658262561	-	C ₂ S	-155128182,2	-155128182,2
SiO ₂	-270561138,4	-270561138,4	C ₃ A	-110386111,6	-110386111,6
Al ₂ O ₃	-86067166,56	-86067166,56	(CaO) ₄	-52028662,87	-52028662,87
Fe ₂ O ₃	-16435232,04	-16435232,04	Al ₂ O ₃	-34813884,02	-34813884,02
MgO	-24327800,47	-24327800,47	Fe ₂ O ₃	-14957143,63	-14957143,63
K ₂ O	-2561475,1	-2561475,1	MgO	-18397100,35	-18397100,35
SO ₃	-1035123,16	-1035123,16	SO ₃	-931653,74	-931653,74
Na ₂ O	-911901,54	-911901,54	K ₂ O	-1694811,2	-1694811,2
CaCO ₃	-	-560135503	Na ₂ O	-624615,38	-624615,38
Total	-1301862985	-1402517475	Total	-1030733134	-1030733134
<i>Carvão (318 K)</i>	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	<i>Poeira (1320 K)</i>	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$
C	81153,66	81153,66	CaO	-77235542,41	-77235542,41
S	5570,6	5570,6	SiO ₂	-563948,52	-563948,52
N ₂	3410,71	3410,71	Al ₂ O ₃	-1278782,43	-1278782,43
H ₂	129298,38	129298,38	Fe ₂ O ₃	-1238497,89	-1238497,89
O ₂	8486,07	8486,07	MgO	-5621775,11	-5621775,11
H ₂ O	-25413874,57	-25413874,57	SO ₃	-321721,36	-321721,36
CaO	-440527,78	-440527,78	K ₂ O	-552287,42	-552287,42
SiO ₂	-12519503,91	-12519503,91	Na ₂ O	-191738,65	-191738,65
Al ₂ O ₃	-4880441,46	-4880441,46	Total	-87004293,79	-87004293,79
Fe ₂ O ₃	-1109874,92	-1109874,92	<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$	$m_{ex}h_{ex}(kJ/h)$
MgO	-488677,91	-488677,91	CO ₂	-319812250	-329094196,9
K ₂ O	-78667,08	-78667,08	CO	-1018536,1	-1018536,1
SO ₃	-343648,16	-343648,16	SO ₂	-2977060,35	-2977060,35
Total	-45047296,38	-45047296,38	H ₂ O	-62804698,06	-62804698,06
<i>Ar (1373 K)</i>	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	$m_{in}h_{in}(kJ/h)$	O ₂ (**)	42397203,88	42397203,88
O ₂ (*)	62869784,88	62869784,88	N ₂ (**)	227015323,3	227015323,3
N ₂ (*)	226815758,2	226815758,2	Total	-117200017,3	-126481964,2
Total	289685543,1	289685543,1			
<i>Energia de</i>	$\dot{E}(kJ/h)$	$\dot{E}(kJ/h)$	<i>Energia de reação</i>	$\dot{E}(kJ/h)$	$\dot{E}(kJ/h)$
C (para CO ₂)	-185710496	-180696313	Formação C ₃ S	-	-28283434
C (para CO)	-	-603918	Formação C ₂ S	-	-9866707
H ₂ (para H ₂ O)	-54100849	-54100849	Formação C ₃ A	-	-455920
S (para SO ₂)	-3595571	-3595571	Formação C ₄ AF	-	-1290637
Total	-243406917	-238996651	Calcinação	-	87694684
			Total	-	47797986
Somatório	-1300631655	-1396875879	Somatório	-1234937445	-1196387109

(*): Ar primário + Ar secundário; (**): Ar residual;

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

Tabela A 5 - Comparação do balanço de exergia realizado por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho por componente.

	Entrada				Saída		
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Erro		Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Erro
<i>Farinha (1065K)</i>	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	\dot{E}^{PH} (kJ/h)		<i>Clínquer (1423K)</i>	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	
CaO	24813983,63	24621797,15	0,77%	C ₃ S	38982444,96	37380411,89	4,11%
CO ₂	9123681,95	9016235,75	1,18%	C ₂ S	9460417,06	8928845,66	5,62%
SiO ₂	8340159,36	7865850,11	5,69%	C ₃ A	6064725,29	6243172,24	2,94%
Al ₂ O ₃	2459361,43	2447970,84	0,46%	(CaO) ₄	22041142,08	3153745,7	85,69%
Fe ₂ O ₃	1340304,84	1269307,79	5,30%	Al ₂ O ₃	2447395,14	1810641,81	26,02%
MgO	820755,67	813046,38	0,94%	Fe ₂ O ₃	2179805,72	2112828,09	3,07%
K ₂ O	482780,17	360229,26	25,38%	MgO	1120945,36	1116355,59	0,41%
SO ₃	82451,37	82298,93	0,18%	SO ₃	141315,82	137439	2,74%
Na ₂ O	104498,78	129140,88	23,58%	K ₂ O	581374,34	517037,42	11,07%
Total	47567977,2	46605877,09	2,02%	Na ₂ O	246000,31	159588,61	35,13%
				Total	83265566,08	61560066,01	26,07%
<i>Carvão (318 K)</i>	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	\dot{E}^{PH} (kJ/h)					
C	15187,18	5104	66,39%	<i>Poeira (1320 K)</i>	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	
S	982,64	179,56	81,73%	CaO	4044505,93	4040359,73	0,10%
N ₂	516,67	109,58	78,79%	SiO ₂	27894,05	25895,67	7,16%
H ₂	16527,34	4156,71	74,85%	Al ₂ O ₃	78358,17	57270,8	26,91%
O ₂	2067,35	272,8	86,80%	Fe ₂ O ₃	155909,23	150116,46	3,72%
H ₂ O	4948,47	4323,36	12,63%	MgO	295571,35	294108,24	0,50%
CaO	138,5	19,16	86,17%	SO ₃	41262,53	40052,73	2,93%
SiO ₂	3561,51	270,33	92,41%	K ₂ O	160180,8	137296,38	14,29%
Al ₂ O ₃	1492	153,54	89,71%	Na ₂ O	42414,27	41912,46	1,18%
Fe ₂ O ₃	892,53	92,12	89,68%	Total	4846096,33	4787012,47	1,22%
MgO	258,86	19,9	92,31%	<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	
K ₂ O	43,3	11,95	72,40%	CO ₂	30088733,78	28410124,28	5,58%
SO ₃	249,36	28,9	88,41%	CO	256417,74	241406,92	5,85%
Total	46865,71	14741,92	68,54%	SO ₂	394416,6	389179,28	1,33%
<i>Ar (1373 K)</i>	\dot{E}^{PH} (kJ/h)	\dot{E}^{PH} (kJ/h)		H ₂ O	7900863,4	7887257,97	0,17%
O ₂ (*)	35342985,7	37321199,77	5,60%	O ₂ (**)	25366122,86	25168123,58	0,78%
N ₂ (*)	125003748,3	132722433,6	6,17%	N ₂ (**)	133155929,5	132839210,2	0,24%
Total	160346734	170043633,4	6,05%	Total	197162483,9	194935302,2	1,13%
<i>Reações</i>	\dot{E}_x (kJ/h)	\dot{E}_x (kJ/h)					
C (para CO ₂)	186284202,1	186125797,6	0,09%	<i>Exergia perdida</i>	157585277,1	196295244,6	24,56%
H ₂ (para H ₂ O)	44955847,2	51140985,58	13,76%				
S (para SO ₂)	3657797,2	3646589,74	0,31%				
Total	234897846,5	240913372,9	2,56%				
<i>Somatório</i>	442859423,4	457577625,3	3,32%	<i>Somatório</i>	442859423,4	457577625,3	3,32%

(*): Ar primário + Ar secundário; (**): Ar residual;
 Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.

Tabela A 6 - Exergia de entrada e saída para as Simulações 1 e 2 por componente.

	Entrada			Saída	
	Simulação 1	Simulação 2		Simulação 1	Simulação 2
<i>Farinha (1065K)</i>	É ^{PH} (kJ/h)	É ^{PH} (kJ/h)	<i>Clínquer (1423K)</i>	É ^{PH} (kJ/h)	É ^{PH} (kJ/h)
CaO	24621797,15	14773078,29	C ₃ S	37380411,89	37380411,89
CO ₂	9016235,75	-	C ₂ S	8928845,66	8928845,66
SiO ₂	7865850,11	7865850,11	C ₃ A	6243172,24	6243172,24
Al ₂ O ₃	2447970,84	2447970,84	(CaO) ₄	3153745,7	3153745,7
Fe ₂ O ₃	1269307,79	1269307,79	Al ₂ O ₃	1810641,81	1810641,81
MgO	813046,38	813046,38	Fe ₂ O ₃	2112828,09	2112828,09
K ₂ O	360229,26	360229,26	MgO	1116355,59	1116355,59
SO ₃	82298,93	82298,93	SO ₃	137439	137439
Na ₂ O	129140,88	129140,88	K ₂ O	517037,42	517037,42
CaCO ₃	-	17664318,11	Na ₂ O	159588,61	159588,61
Total	46605877,09	45405240,59	Total	61560066,01	61560066,01
<i>Carvão (318 K)</i>	É ^{PH} (kJ/h)	É ^{PH} (kJ/h)			
C	5104	5104	<i>Poeira (1320 K)</i>	É ^{PH} (kJ/h)	É ^{PH} (kJ/h)
S	179,56	179,56	CaO	4040359,73	4040359,73
N ₂	109,58	109,58	SiO ₂	25895,67	25895,67
H ₂	4156,71	4156,71	Al ₂ O ₃	57270,8	57270,8
O ₂	272,8	272,8	Fe ₂ O ₃	150116,46	150116,46
H ₂ O	4323,36	4323,36	MgO	294108,24	294108,24
CaO	19,16	19,16	SO ₃	40052,73	40052,73
SiO ₂	270,33	270,33	K ₂ O	137296,38	137296,38
Al ₂ O ₃	153,54	153,54	Na ₂ O	41912,46	41912,46
Fe ₂ O ₃	92,12	92,12	Total	4787012,47	4787012,47
MgO	19,9	19,9	<i>Gases de chaminé (1373 K)</i>	É ^{PH} (kJ/h)	É ^{PH} (kJ/h)
K ₂ O	11,95	11,95	CO ₂	28410124,28	29234674,51
SO ₃	28,9	28,9	CO	241406,92	241406,92
Total	14741,92	14741,92	SO ₂	389179,28	389179,28
<i>Ar (1373 e 298K)</i>	É ^{PH} (kJ/h)	É ^{PH} (kJ/h)	H ₂ O	7887257,97	7887257,97
O ₂ (*)	37321199,77	37321199,77	O ₂ (**)	25168123,58	25168123,58
N ₂ (*)	132722433,6	132722433,6	N ₂ (**)	132839210,2	132839210,2
Total	170043633,4	170043633,4	Total	194935302,2	195759852,4
<i>Exergia de reação</i>	É _x (kJ/h)	É _x (kJ/h)	<i>Exergia de reação</i>	É _x (kJ/h)	É _x (kJ/h)
C (para CO ₂)	186125797,6	181100401,1	Formação C ₃ S	-	19093056,67
C (para CO)	-	2158936,55	Formação C ₂ S	-	7911644,144
H ₂ (para H ₂ O)	51140985,58	51140985,58	Formação C ₃ A	-	-774111,36
S (para SO ₂)	3646589,74	3646589,74	Formação C ₄ AF	-	-257610,705
Total	240913372,9	238046913	Calcinação	-	-64380006,54
			Total	-	-38407027,79
			Exergia perdida	196295244,6	229810625,7
Somatório	457577625,3	453510528,8	Somatório	457577625,3	453510528,8

(*) : Ar primário + Ar secundário; (**) : Ar residual;

Fonte: ANACLETO *et al.*, 2018.