

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

VINÍCIUS FARIA RAMOS

ANÁLISE EXERGÉTICA DE CALDEIRA DE BIOMASSA EM PROCESSO KRAFT
DE OBTENÇÃO DE CELULOSE

BELO HORIZONTE - MG
2018

VINÍCIUS FARIA RAMOS

ANÁLISE EXERGÉTICA DE CALDEIRA DE BIOMASSA EM PROCESSO KRAFT
DE OBTENÇÃO DE CELULOSE

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Simulação e Otimização de Processos.

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa.

BELO HORIZONTE – MG
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica: elaborada pela biblioteca.
<https://www.eng.ufmg.br/portal/category/sem-categoria/biblioteca/>

Será impressa no verso da folha de rosto e não deverá ser contada.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

*“Análise exergética de caldeira de biomassa em processo
Kraft de obtenção de celulose”*

Vinícius Faria Ramos

Dissertação 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 **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ___ DE _____ DE 20__ POR:

.....
Prof. Dra. Elém Patrícia Alves Rocha
Departamento de Engenharia de Materiais /UFVJM

.....
Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins
Departamento de Engenharia Química/UFMG

.....
Prof. D. Sc. Esly Ferreira da Costa Júnior
Coorientador
Departamento de Engenharia Química /UFMG

.....
Prof. Dr. Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa
Orientadora
Departamento de Engenharia Química /UFMG

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mara e Maurício, sem os quais este trabalho não seria possível. Agradeço por tudo;

À minha irmã Fernanda, por mesmo após 26 anos ainda desempenhar o papel de irmã, mãe e amiga;

Ao meu irmão Rafael, pela amizade e companherismo de sempre;

À minha orientadora, Andréa, pela impecável orientação, pela disponibilidade e por todo o suporte oferecido ao longo do trabalho;

Ao meu coorientador Esly, pelo apoio constante nas rotinas de programação e pela disponibilidade;

A todos os meus familiares da Família Faria e da Família Ramos, pelos incentivos, votos de confiança e ótimos momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos de Barão de Cocais, especialmente os do grupo de trekking Caminho na Roça, pela amizade, pelos bons momentos e por ajudarem a aliviar o peso da existência;

À Gabriela, por todo o companherismo, paciência e amizade;

Ao Olivert Soares Pinheiro, por todo o apoio e disponibilidade durante a visita técnica à CENIBRA;

À CENIBRA, por abrir as portas e por tornar a realização deste trabalho possível;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, por todo o suporte;

À FAPEMIG e à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi proposto um modelo detalhado para a análise exérgica de uma caldeira de biomassa real em uma planta de obtenção de celulose. O modelo foi proposto baseado em um modelo de equilíbrio que utiliza a minimização da Energia de Gibbs e o balanço de energia para o cálculo da composição dos gases de combustão, a temperatura da fornalha e a temperatura dos gases de combustão ao longo da caldeira. A eficiência exérgica foi calculada por método indireto: a destruição de exérgia foi calculada em cada um dos componentes principais da caldeira, sendo também calculada para cada corrente material (água/vapor e gases de combustão) separadamente. A destruição de exérgia foi calculada de duas formas: pelo balanço de exérgia nos volumes de controle adotados e pelo termo de geração de entropia, obtido por balanço entrópico. O modelo de minimização da energia de Gibbs pôde prever satisfatoriamente a combustão da biomassa, podendo também ser adaptado para outros processos termoquímicos. Os resultados indicam que a fornalha e as paredes d'água da caldeira apresentaram a maior destruição de exérgia, sendo 47% e 30% da destruição total de exérgia, respectivamente. Essa maior destruição de exérgia pode ser explicada pelas irreversibilidades do processo de combustão. Nas outras partes da caldeira, a destruição de exérgia foi maior nas correntes de água e de vapor, e os resultados indicam que a destruição de exérgia é maior em correntes de temperaturas mais baixas. A eficiência exérgica global foi de 42,47%.

Palavras-chave: Caldeira de Biomassa; Exérgia; Análise Exérgica; Minimização de Energia de Gibbs; Eficiência energética.

ABSTRACT

A detailed model was proposed in this work for exergy analysis of a real biomass boiler in a kraft pulp industry. The model was proposed based on an equilibrium model which uses Gibbs Energy minimization and energy balance to calculate the flue gas composition, the temperature of the furnace and the temperature of the flue gases along the boiler. The exergetic efficiency was calculated by the indirect method: exergy destruction was evaluated in each of the major components of the boiler, and was calculated separately on the material streams (water/steam and flue gases). The calculation of the exergy destruction was made both by exergy balance in the control volumes and by the entropy generation term, obtained by entropic balance. The Gibbs minimization model predicted successfully the complete combustion of the biomass, and can be adapted to another thermochemical processes. Results showed that the furnace and the water walls have the higher exergy destruction, accounting for 47% and 30% of the total exergy destruction, respectively. The higher exergy destruction can be explained due to the irreversibilities of the combustion process. In the other parts of the boiler, the exergy destruction was higher in the water and steam flows than in the flue gases, and the results indicate that exergy destruction was higher in streams at lower temperatures. The global exergetic efficiency was 42.47%.

Keywords: Biomass Boiler; Exergy; Exergetic Analysis; Gibbs Energy minimization; Exergetic efficiency.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Fornecimento primário de energia entre 1971 e 2015. | 17 |
| Figura 2 - Contribuição percentual de cada fonte para a matriz energética no ano de 2015 | 17 |
| Figura 3 - Representação esquemática simplificada do processo Kraft. | 22 |
| Figura 4 - Representação das etapas da unidade de obtenção e recuperação do processo Kraft. | 23 |
| Figura 5 - Ilustração da disposição da caldeira de biomassa no processo Kraft. | 24 |
| Figura 6 - Representação esquemática da caldeira analisadas. | 26 |
| Figura 7 - Representação do sistema de alimentação de biomassa na grelha rotativa em contracorrente | 27 |
| Figura 8 - Representação esquemática do subsistema composto pelos tubulões de água, de vapor e pelas paredes d'água. | 29 |
| Figura 9 - Tubos que compõem a parede d'água | 30 |
| Figura 10 - Configuração da parede d'água disposta em forma de membrana. | 30 |
| Figura 11 - Ilustração das composições elementar e imediata da biomassa. | 33 |
| Figura 12 - Procedimento de cálculo para a temperatura e composição da fornalha. ... | 44 |
| Figura 13 - Representação de um sistema termodinâmico hipotético. | 45 |
| Figura 14 - Representação gráfica da exergia química. | 48 |
| Figura 15 - Representação da caldeira e volumes de controle adotados..... | 52 |
| Figura 16 - Diagrama simplificado da metodologia utilizada. | 54 |
| Figura 17 - Diagrama simplificado da fornalha. | 57 |
| Figura 18 - Representação esquemática do cálculo da temperatura dos gases de combustão. | 60 |
| Figura 19 - Fluxos de exergia dentro da caldeira. | 62 |
| Figura 20 - Comparação entre as eficiências exergéticas. | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Exemplos de características de biomassas usualmente utilizadas como fonte de energia. | 34 |
| Tabela 2 - Emissões típicas de uma caldeira de biomassa de grelha. | 36 |
| Tabela 3 - Estados de referência utilizados para o cálculo de exergia..... | 47 |
| Tabela 4 - Volumes de controle e correntes materiais na caldeira. | 53 |
| Tabela 5 - Propriedades das correntes materiais do sistema. | 56 |
| Tabela 6 - Composição molar dos gases de combustão..... | 57 |
| Tabela 7 - Comparação entre os valores calculados e de referência..... | 58 |
| Tabela 8 - Análise exergética dos volumes de controle. | 61 |
| Tabela 9 - Análise da eficiência exergética dos volumes de controle. | 64 |

LISTA DE SIGLAS

| Sigla | Descrição |
|--------------|---------------------------|
| BM | Biomassa |
| GC | Gases de Combustão |
| PCS | Poder Calorífico Superior |
| PCI | Poder Calorífico Inferior |
| VC | Volume de controle |

LISTA DE VARIÁVEIS

| Variável | Descrição | Unidade |
|-------------|---|--|
| a_i | Coefficientes polinomiais para o cálculo da capacidade calorífica | [] |
| $a_{k,i}$ | Número de átomos do elemento k no composto i | [] |
| A_k | Número total de mols do elemento k no sistema | [mol] |
| C | Fração mássica de carbono na biomassa | [kgC/kgBM] |
| C_p | Capacidade calorífica a pressão constante | [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹] |
| e | Exergia de um dado componente à temperatura e pressão do sistema | [J/kg] |
| \dot{E} | Taxa de transferência de exergia | [J/s] |
| \dot{E}_D | Taxa de destruição de exergia | [J/s] |
| F | Número de fases presentes no meio | [] |
| f | Fugacidade | [atm] |
| f° | Fugacidade de um composto no estado puro | [atm] |
| G | Energia de Gibbs | [J] |
| G_f° | Energia de Gibbs padrão de formação | [J/kg ⁻¹] |
| H | Fração mássica de hidrogênio na biomassa | [kgH/kgBM] |
| H_f° | Entalpia padrão de formação | [J/kg ⁻¹] |
| h | Entalpia de um composto à temperatura e pressão do sistema | [J/kg] |
| h_0 | Entalpia de um composto no estado morto | [J/kg] |
| MM | Massa molar de um dado composto | [kg/kmol] |
| \dot{m} | Fluxo mássico | [kg/s] |
| n | Número de mols de um dado composto | [mol] |
| \dot{n} | Fluxo molar | [mol/s] |
| N | Número de compostos no meio | [] |
| O | Fração mássica de oxigênio na biomassa | [kgO/kgBM] |
| P | Pressão do sistema | [atm] |
| PCS | Poder Calorífico Superior | [J/kg] |
| PCI | Poder Calorífico Inferior | [J/kg] |
| \dot{Q} | Taxa de troca de calor | [J/s] |
| R | Constante universal dos gases | [J/mol.K] |

| | | |
|-----------------|---|--|
| s | Entropia de um dado composto à temperatura e pressão do sistema | [J/kg.K] |
| s_0 | Entropia de um dado composto no estado morto | [J/kg.K] |
| S | Fração mássica de enxofre na biomassa | [kgs/kg _{BM}] |
| S_f^0 | Entropia padrão de formação | [J/kg.K] |
| \dot{S}_{gen} | Taxa de geração de entropia | [J/s.K] |
| T | Temperatura do sistema | [K] |
| U | Energia interna do sistema | [J] |
| V | Volume ocupado por certo componente | [m ³] |
| \dot{V} | Taxa volumétrica de um material | [m ³ /s] |
| w | Umidade da Biomassa | [kg _{H2O} /kg _{BM}] |
| \dot{W} | Taxa de produção de trabalho | [J/s] |
| x | Fração molar na fase líquida | [] |
| y | Fração molar na fase gasosa | [] |

SUBSCRITOS

| Variável | Descrição |
|-----------|---|
| 0 | Estado morto |
| a_i | Coefficientes polinomiais para o cálculo da capacidade calorífica |
| $a_{k,i}$ | Número de átomos do elemento k no composto i |
| BM | Biomassa |
| e | Entrada |
| f | De formação |
| fis | Físico(a) |
| gen | Geração |
| i | Composto |
| j | Fase |
| k | Elemento |
| p | Produtos |
| qui | Químico (a) |
| ref | Referência |
| s | Saída |

| | |
|-----|-------------|
| tot | Total |
| vap | Vaporização |

SÍMBOLOS GREGOS

| Variável | Descrição | Unidade |
|---------------|---|-----------------------|
| a_i | Coefficientes polinomiais para o cálculo da capacidade calorífica | [] |
| Δ | Variação | |
| ε | Eficiência Exergética | [] |
| η | Eficiência Energética | [] |
| γ | Coefficiente de atividade na fase líquida | [] |
| ϕ | Coefficiente de atividade na fase gasosa | [] |
| μ | Potencial químico | [J.kg ⁻¹] |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | OBJETIVO DO TRABALHO | 21 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 21 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 21 |
| 3 | DESCRIÇÃO DO SISTEMA | 22 |
| 3.1 | O PROCESSO KRAFT | 22 |
| 3.2 | DESCRIÇÃO DA CALDEIRA DE BIOMASSA | 24 |
| 3.3 | DESCRIÇÃO FÍSICA DA CALDEIRA DE BIOMASSA | 25 |
| 3.3.1 | Grelha rotativa e sistema de alimentação de biomassa | 26 |
| 3.3.2 | Preaquecedores de ar | 27 |
| 3.3.3 | Fornalha | 28 |
| 3.3.4 | Economizador | 28 |
| 3.3.5 | Tubulões de vapor e de água | 28 |
| 3.3.6 | Paredes d'água | 29 |
| 3.3.7 | Superaquecedores | 30 |
| 4 | CARACTERIZAÇÃO E COMBUSTÃO DA BIOMASSA EM CALDEIRAS | 32 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA | 32 |
| 4.1.1 | Composição química elementar | 32 |
| 4.1.2 | Composição Imediata | 32 |
| 4.1.3 | Poder Calorífico | 33 |
| 4.2 | ASPECTOS DA COMBUSTÃO DA BIOMASSA EM CALDEIRAS | 35 |
| 4.2.1 | Emissões Gasosas | 35 |
| 5 | CONCEITOS TERMODINÂMICOS E MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA | 39 |
| 5.1 | MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS | 39 |
| 5.1.1 | Montagem do problema de otimização | 41 |
| 5.2 | ANÁLISE EXERGÉTICA | 45 |
| 5.2.1 | Exergia – definição | 45 |
| 5.2.2 | Análise exergética em volumes de controle | 50 |
| 5.2.3 | Cálculo das Eficiências energética e exergética | 51 |
| 5.3 | VOLUMES DE CONTROLE E METODOLOGIA EMPREGADA | 52 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 55 |
| 6.1 | COMPOSIÇÃO E CÁLCULO DAS TEMPERATURAS | 55 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 6.2 | ANÁLISE EXERGÉTICA..... | 59 |
| 6.2.1 | Análise das eficiências energética e exergética | 63 |
| 7 | CONCLUSÕES | 66 |
| 7.1 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 67 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |

1 INTRODUÇÃO

A biomassa sempre foi uma fonte importante de energia para a humanidade ao longo da história. Devido ao modo de vida predominantemente agrário pela maioria da população ao longo do século XX, foi um combustível muito utilizado em residências e regiões agrícolas. Com a revolução industrial e principalmente com o advento do petróleo e do carvão, observou-se um declínio no uso da biomassa como energia ao longo do Século XX.

Na transição do Século XX para o Século XXI, está acontecendo um aumento da participação de energias renováveis na matriz energética dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Tal comportamento pode ser atribuído à crescente necessidade do controle dos impactos ambientais negativos gerados, em grande parte, pela atividade industrial. Este contexto também gera um apelo da sociedade a respeito da necessidade de adotar políticas públicas que contribuam para a mitigação dos impactos ambientais. Esta demanda contribuiu para a promoção de um crescente investimento em pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para o uso de energias renováveis, na qual a biomassa se inclui.

Biomassa pode ser definida como qualquer material orgânico de origem vegetal ou animal que pode ser transformado em energia ou em produtos de valor agregado. Em um contexto energético, uma importante fonte de biomassa a ser utilizada vem dos resíduos, também denominados biomassa residual. Pode-se citar variados tipos de biomassa que podem ser considerados resíduos, como os resíduos vegetais (bagaços, talos, cascas, etc), resíduos sólidos industriais, resíduos florestais e resíduos animais -bovino, ovino e suíno- (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

A biomassa é um combustível versátil para a utilização como energia, porém seu uso prático em grande escala ainda encontra algumas barreiras. Entre os principais entraves, podem-se citar o custo, ainda elevado quando comparado a de combustíveis fósseis, e também a eficiência energética da cadeia produtiva como um todo, que ainda é baixa (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). A tendência mundial, especialmente devido a maiores investimentos em pesquisa e desenvolvimento em tecnologias renováveis de energia, é o barateamento do custo do uso da biomassa como combustível. O surgimento de novas legislações a respeito da questão energética também subsidia o uso de fontes renováveis, tornando seu uso mais vantajoso. A Figura 1 mostra o fornecimento primário de energia no mundo de 1971 até 2015.

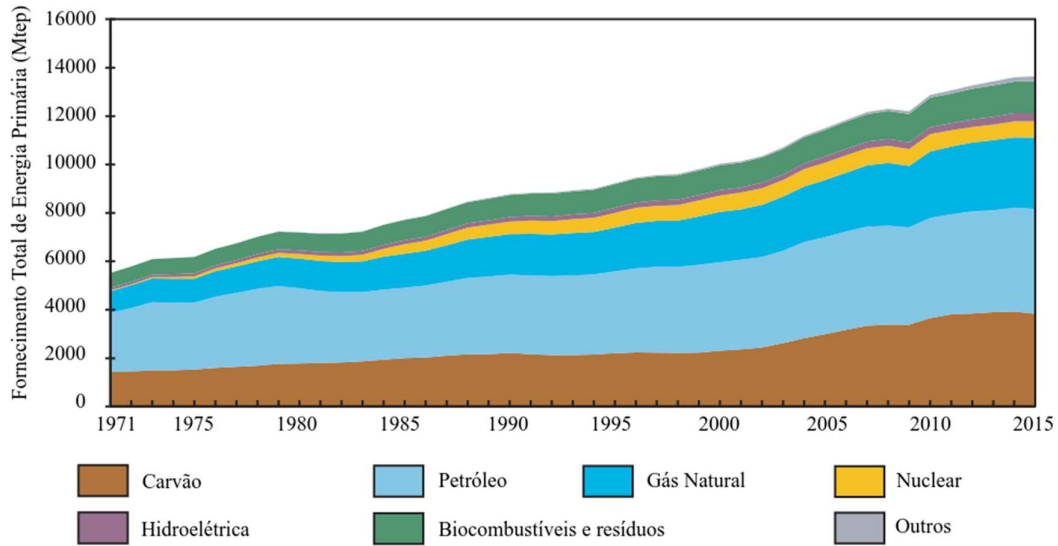


Figura 1 - Fornecimento primário de energia entre 1971 e 2015. (IEA, 2017)

Pode-se observar pela análise da Figura 1 que, embora a contribuição dos biocombustíveis tenha aumentando, a principal fonte de energia mundial ainda provém de fontes não renováveis. A Figura 2 compara a composição da matriz energética mundial com a brasileira no ano de 2015. A oferta bruta de energia mundial foi de 13 647 Mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo) e a do Brasil de 299,2 Mtep.

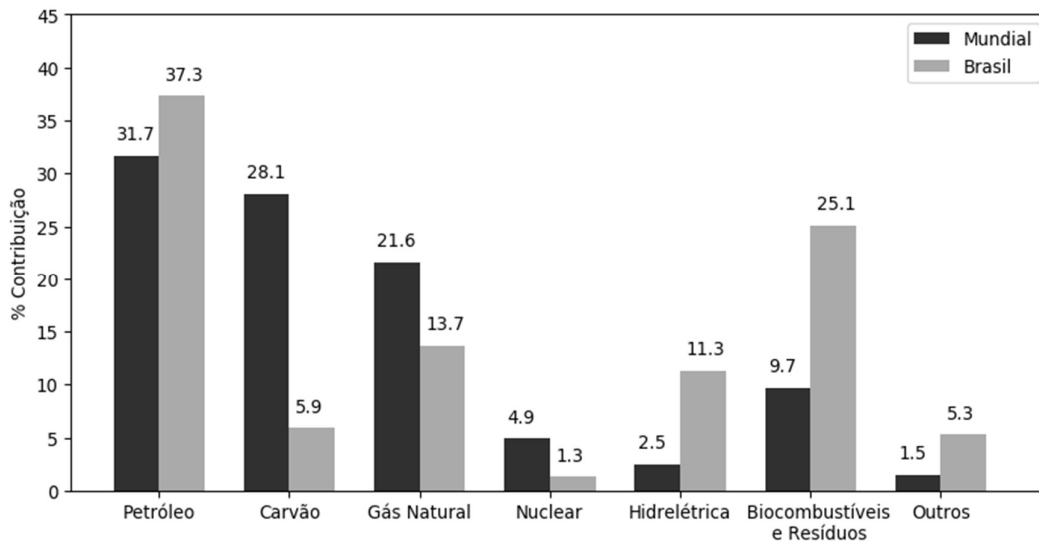


Figura 2 - Contribuição percentual de cada fonte para a matriz energética no ano de 2015.(EPE, 2016)

Percebe-se que, em comparação ao resto do mundo, o Brasil possui uma grande contribuição das fontes renováveis de energia, sendo 41,3% da matriz energética, comparados aos 13,5% mundiais. Esta diferença se dá principalmente devido ao uso da

energia elétrica brasileira, cuja participação das hidrelétricas e da queima do bagaço da cana-de-açúcar é muito significativa. Segundo o Balanço Energético Nacional de 2016 (EPE, 2016), essas duas fontes correspondem a 71% da energia vinda de fontes renováveis no Brasil. O uso de biomassa da lenha, do carvão vegetal e dos resíduos florestais representa 19,9% da fração de renováveis, totalizando cerca de 24,5 Mtep. Analisando-se apenas a produção de energia elétrica, de um total de 616TWh (cerca de 53Mtep) de energia elétrica produzida em 2015, a biomassa é responsável por 8,0% desse total.

Num ponto de vista do ciclo de vida dos materiais, o aproveitamento de resíduos para a produção de energia ou outros produtos de valor agregado claramente é vantajoso. Porém, há certa dificuldade em se estimar o potencial energético a partir de resíduos, uma vez que há uma certa dificuldade na definição do que é ou não um resíduo. A possibilidade de usos alternativos da biomassa poderia descaracterizá-la como resíduo (como, por exemplo, o uso como fertilizantes, ração animal ou para o controle de erosão). Nesse contexto, um conceito importante de ser definido é o da disponibilidade energética, que é função da ecologia, economia, desenvolvimento tecnológico, fatores políticos e sociais. E, para além desse conceito, também se determina o conceito de reserva energética, cuja importância está em avaliar o potencial anual de produção de energia (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

Embora esforços da comunidade científica tenham sido feitos para o estudo de processos termoquímicos avançados (como a pirólise e a gaseificação), a combustão direta para obtenção de calor e energia é ainda muito utilizada, uma vez que várias indústrias possuem caldeiras instaladas para a produção de energia e vapor, cuja operação é combustíveis advindos de processos mais avançados de conversão ainda é pouco viável técnica ou economicamente. Nesse contexto, a melhora da eficiência energética pode se valer do estudo dos equipamentos já existentes e instaladas a partir de técnicas mais modernas utilizadas na literatura, servindo inclusive de objeto de estudo para o aperfeiçoamento dessas, uma vez que em muitos casos há uma vasta disponibilidade de dados e de conhecimento acumulado sobre o funcionamento destes sistemas (SAIDUR et al., 2011; SAIDUR; AHAMED; MASJUKI, 2010; YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

Uma ferramenta que vem apresentando um crescente número de estudos na literatura para a avaliação da eficiência de sistemas termoquímicos para uso e geração de energia é a análise de exergia, que possibilita um diferente ponto de vista na investigação da eficiência dos processos. O método da análise exergética se vale da combinação da

primeira e da segunda lei da termodinâmica para quantificar a quantidade máxima de trabalho útil que um determinado sistema consegue realizar sobre as suas vizinhanças. A análise exergetica se destaca na análise energética convencional pois não considera calor e trabalho como formas equivalentes de energia, conferindo assim um critério para a medida da qualidade que dada quantidade de energia apresenta (KOTAS, 2013; MORAN et al., 2011; WARK, 1995).

Há na literatura diversos trabalhos que empregam a análise de exergia em plantas termelétricas (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2013; BEHBAHANINIA; RAMEZANI; LOTFI HEJRANDOOST, 2017; BOYAGHCHI; MOLAIE, 2015; LIU et al., 2017; OZTOP, 2016; TOPAL et al., 2017; ZHANG et al., 2015), porém, poucos realizam uma análise exergetica focada na caldeira e em seus componentes ou correntes específicas de material.

O objetivo deste trabalho é realizar uma análise de exergia detalhada em uma caldeira de biomassa real operando em um processo Kraft de obtenção de celulose, valendo-se de um modelo matemático que possa integrar a descrição da fornalha (através do cálculo de sua composição e temperatura) com a realização dos cálculos necessários para a análise de exergia da caldeira e de seus componentes. A metodologia proposta emprega um modelo de equilíbrio baseado na minimização da energia de Gibbs para o cálculo da composição dos gases de combustão na fornalha da caldeira, que será utilizada para se realizar a análise exergetica de seus componentes interiores. Esse tipo de modelo, além de descrever especificamente as condições de uma caldeira particular, pode ser adaptado para outros processos termoquímicos, como a gaseificação. Modelos de equilíbrio para a predição da composição do gas de síntese (combustível produzido pelo processo de gaseificação) são amplamente disponíveis na literatura para a descrição de processos de gaseificação com resultados satisfatórios ((AYDIN; YUCEL; SADIKOGLU, 2017; FOURNEL et al., 2015; GAMBAROTTA; MORINI; ZUBANI, 2017; JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2007, 2008; MELGAR et al., 2007; MENDIBURU et al., 2014; MOZAFARI et al., 2017; RAJH et al., 2016).

Fournel et al.(2015) utilizaram com sucesso, baseando-se em modelos de equilíbrio para descrição de um gaseificador usados por Jarungthammachote e Dutta (2008) e Alfatini et al. (2003), um modelo de equilíbrio baseado na minimização da energia de Gibbs para a descrição da combustão de biomassa em uma caldeira em pequena escala.

Dessa forma, um modelo matemático que busque uma descrição detalhada de uma caldeira de biomassa, que trabalhe com a análise exergetica e que possa ser adaptado para

outros processos termoquímicos pode ser uma boa ferramenta de integração da metodologia de pesquisa acadêmica com a rotina industrial de operação da caldeira, proporcionando uma oportunidade real de se aplicar o conhecimento acadêmico de forma facilitada e otimizada. Para a validação dos resultados, a composição e temperatura da fornalha foram comparados com dados disponíveis na literatura para caldeiras similares e as eficiências dos componentes da caldeira serão comparados ao modelo desenvolvido por Li et al. (2015), que estudaram uma caldeira de biomassa similar à utilizada neste estudo.

Embora vários modelos para a análise exergética de sistemas reais estejam disponíveis na literatura, poucos estudos apresentam a metodologia e os resultados com um nível de detalhamento que permita uma reprodutibilidade ou compreensão dos procedimentos necessários à análise exergética. Com este estudo, espera-se que o detalhamento na descrição do sistema e na análise exergética sejam um diferencial, de forma que o trabalho seja uma referência em modelos para análise exergética em caldeiras, contribuindo para a consolidação, a reprodutibilidade e a utilização da análise exergética em projetos de engenharia.

2 OBJETIVO DO TRABALHO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a proposta de um modelo matemático para a análise exergética detalhada de uma caldeira de biomassa, de forma a avaliar a eficiência global e de suas partes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Realizar uma visita técnica em uma indústria de celulose para um melhor reconhecimento da função da caldeira dentro do processo produtivo e para a coleta de dados de operação;
- Tratar e caracterizar os dados operacionais obtidos, especificando-se os pontos de coleta;
- Predizer a temperatura e a composição dos gases de combustão na fornalha da caldeira estudada;
- Validar a metodologia empregada para a descrição do sistema, através da comparação dos dados reais coletados com valores coletados na literatura.

3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

3.1 O PROCESSO KRAFT

O processo Kraft de obtenção de celulose, desenvolvido em 1879 pelo químico alemão Carl Dahl, envolve a digestão (também chamado de cozimento) de cavacos de madeira por uma mistura alcalina à base de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), denominada licor branco. Esse licor é responsável pela degradação e dissolução da lignina presente na madeira, resultando em uma pasta rica em celulose e uma outra solução residual chamada de licor preto.

Uma planta industrial que usa o processo Kraft é constituída de duas unidades: (i) unidade responsável pela produção de celulose e papel e (ii) unidade de recuperação e utilidades, cuja principal função é a recuperação dos compostos químicos do licor preto, transformando-o novamente em licor branco, e fornecer principalmente vapor e energia elétrica para o funcionamento da fábrica. A Figura 3 mostra uma representação simplificada do processo Kraft (FERREIRA, 2013).

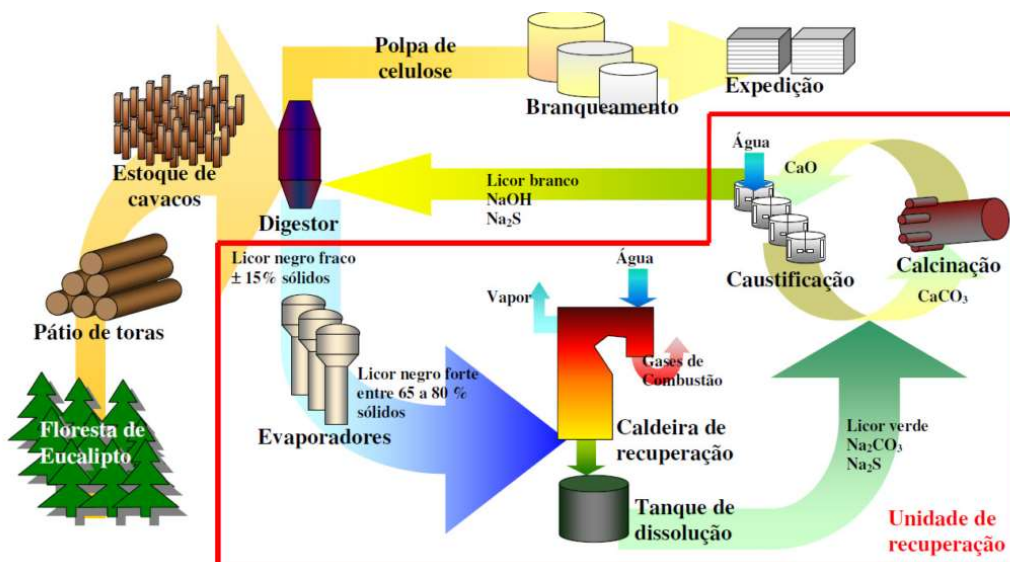


Figura 3 - Representação esquemática simplificada do processo Kraft. (FERREIRA, 2013)

Na unidade de recuperação, o licor preto vai do digestor para um sistema de evaporadores de múltiplo efeito, onde aumenta seu conteúdo de sólidos. O licor preto concentrado é então queimado em uma caldeira de recuperação para a produção de vapor e energia elétrica, e a mistura de sais fundidos resultantes da queima -denominada *smelt*- é tratada nas etapas de caustificação e calcinação para ser transformada em licor branco novamente, que é reutilizado na digestão (COSTA, 2004).

A integração dessas duas unidades torna possível a recuperação dos compostos químicos utilizados no processo, o que confere ao processo uma natureza cíclica, como mostrado pela Figura 4.

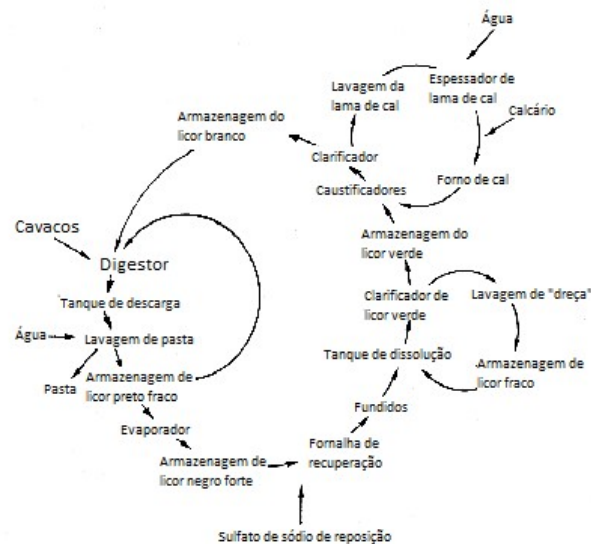


Figura 4 - Representação das etapas da unidade de obtenção e recuperação do processo Kraft. (ASSUNPÇÃO et al., 1988, adaptada)

Na unidade de utilidades, a caldeira de biomassa tem como função auxiliar na produção de vapor e energia através da queima das biomassas não adequadas para a obtenção de celulose, como as cascas das árvores e as madeiras não úteis para o processo de digestão. Geralmente, nas fábricas as caldeiras de biomassa se encontram próximas às caldeiras de recuperação e das turbinas. A Figura 5 mostra um exemplo de arranjo das caldeiras no processo Kraft.

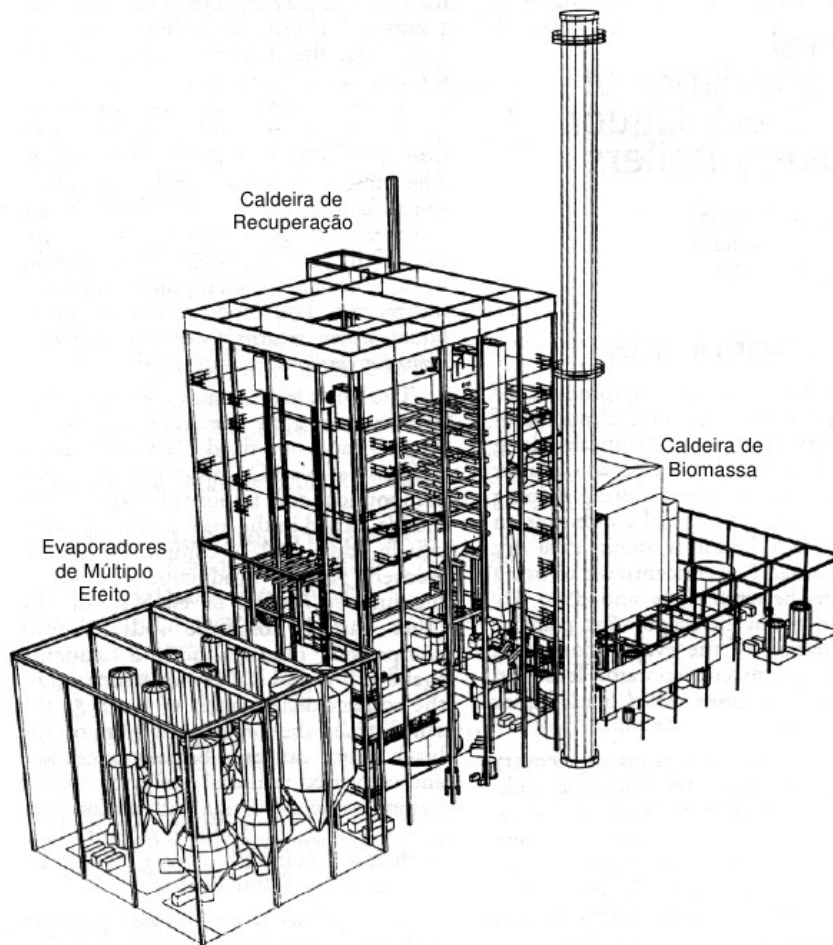


Figura 5 - Ilustração da disposição da caldeira de biomassa no processo Kraft. (ADAMS, 1997)

3.2 DESCRIÇÃO DA CALDEIRA DE BIOMASSA

O sistema analisado neste estudo é o conjunto de duas caldeiras de biomassa em operação em uma fábrica de obtenção de celulose em funcionamento no município de Belo Oriente -MG. Dentro do processo Kraft, as caldeiras de biomassa tem como objetivo a queima das cascas das árvores e dos cavacos não utilizados na produção de celulose, considerados resíduos do processo, para a produção de vapor. O vapor produzido por todas as caldeiras é recolhido em coletor de alta pressão ($P = 65,0 \text{ kgf/cm}^2$), de onde segue para a turbina para a produção de energia elétrica. A turbina possui duas extrações de vapor: uma a média pressão ($P = 13,0 \text{ kgf/cm}^2$) e uma a baixa pressão ($P = 3,0 \text{ kgf/cm}^2$).

Os vapores de média e baixa pressão são utilizados no processo de produção de celulose e possuem uma variabilidade na demanda de acordo com a operação do sistema. Além da produção de vapor, as caldeiras de biomassa têm o objetivo de amortecer flutuações na

demanda de vapor e/ou energia, oriundas do próprio processo. Dessa forma, elas possuem uma variabilidade maior dos parâmetros operacionais do que as outras caldeiras da planta. Todas as unidades de medida apresentadas no presente texto estão de acordo com as unidades repassadas pela indústria, sendo as devidas conversões realizadas conforme conveniente ao longo do estudo.

3.3 DESCRIÇÃO FÍSICA DA CALDEIRA DE BIOMASSA

As caldeiras de biomassa analisadas são do tipo grelha rotativa, que podem operar queimando biomassa ou biomassa + óleo combustível. Na operação queimando apenas biomassa, cada caldeira é capaz de produzir até 70 ton/h de vapor a 450°C e 63-70 kgf/cm². Caso a demanda de produção de vapor se eleve, as caldeiras podem operar queimando biomassa e óleo, o que aumenta a capacidade de produção de vapor para até 100 ton/h.

A operação com biomassa e óleo acontece em situações excepcionais de operação e os equipamentos responsáveis pela queima de óleo operam de forma independente. Desta forma, será considerado como sistema a caldeira operando apenas com biomassa. Para esta operação, as caldeiras possuem dois sistemas de injeção de ar: (i) um de ar principal, que entra por baixo da grelha e é responsável pela queima e suspensão das partículas de combustível; (ii) um de ar secundário injetado na parte superior da grelha -denominado *over-fire*- responsável por garantir a queima completa de partículas menores, bem como evitar o escape das partículas mais finas de biomassa para os gases de combustão. Podem-se citar como principais componentes das caldeiras (Figura 6):

- Sistema de alimentação e grelha rotativa
- Fornalha
- Preaquecedores a gás e a vapor
- Paredes d'água
- Tubulões de água e de vapor
- Superaquecedor primário e secundário
- Dessuperaquecedor
- Economizador

Para melhor compreensão do sistema, serão fornecidas descrições das funções de cada componente a seguir.

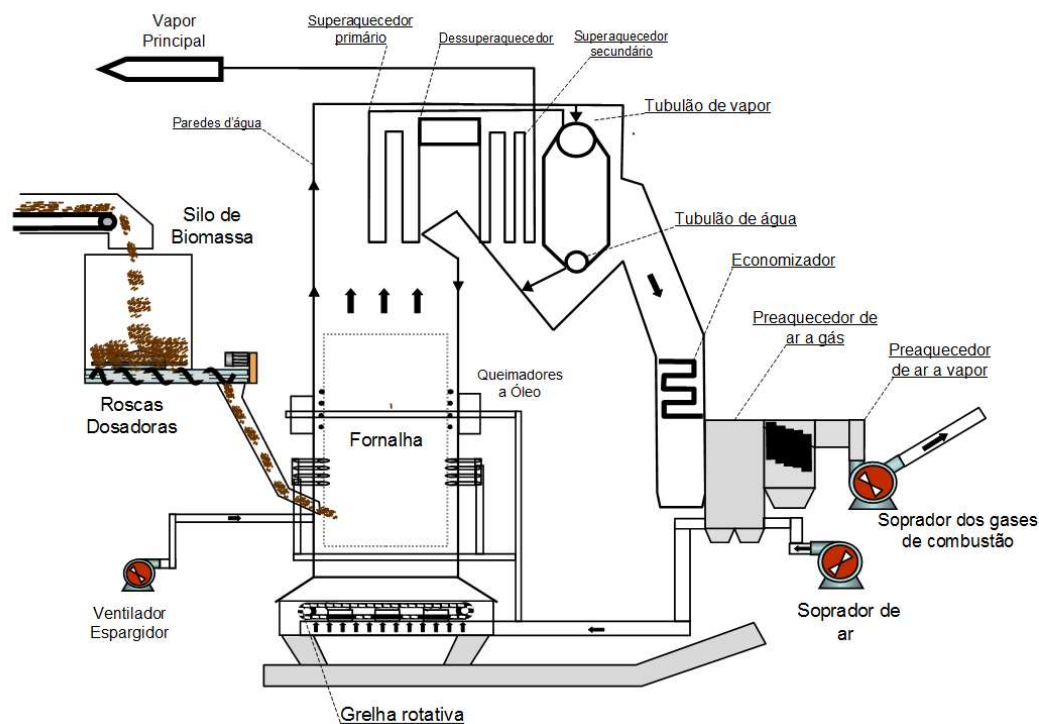


Figura 6 - Representação esquemática da caldeira analisadas.

3.3.1 Grelha rotativa e sistema de alimentação de biomassa

Toda a biomassa queimada na caldeira é separada no pátio de manuseio de biomassa, de onde as madeiras são pré-tratadas e selecionadas. As madeiras menos adequadas para o processo de digestão são as mais escuras e de árvores com caules mais grossos, e estas são separadas ainda no pátio de manuseio de biomassa cujos cavacos produzidos a partir delas são queimados na caldeira de biomassa. Do pátio, o material é alimentado em dois silos (Silo A, para a Caldeira A e Silo B, para a Caldeira B) numa proporção em massa de cascas/cavacos de 3:1. Cada silo possui uma pá giratória que promove a mistura do material.

A biomassa então segue para a caldeira, onde é alimentada por quatro roscas giratórias, responsáveis por manter esta alimentação de forma contínua. A grelha, que contém a biomassa e permite a passagem do ar primário, é do tipo móvel rotativa, que se move lentamente ao mesmo tempo que a biomassa é alimentada na caldeira.

A grelha da caldeira estudada opera em contracorrente, cujo funcionamento é ilustrado pela Figura 7: a biomassa, alimentada por um ventilador ao final de cada rosca alimentadora, é lançada ao longo da grelha, de forma que as partículas maiores são

lançadas, em maior parte, no final da grelha e as partículas menores são lançadas em regiões intermediárias. Nesta configuração de operação, a grelha se move na direção contrária à trajetória percorrida pelas partículas de biomassa. Assim, a biomassa inicia a secagem ainda durante a trajetória dentro da fornalha e, ao cair na grelha, se inicia o processo de combustão, que se processa enquanto a biomassa percorre a extensão da grelha até que, após ser transformada em cinzas, ser recolhida no local indicado pela Figura 8. Esse tipo de operação permite uma retirada contínua das cinzas e um melhor controle da espessura da camada de combustível em cima da grelha (ajustável pela velocidade de movimento da grelha), o que permite certa flexibilidade quanto ao tipo de biomassa utilizada.

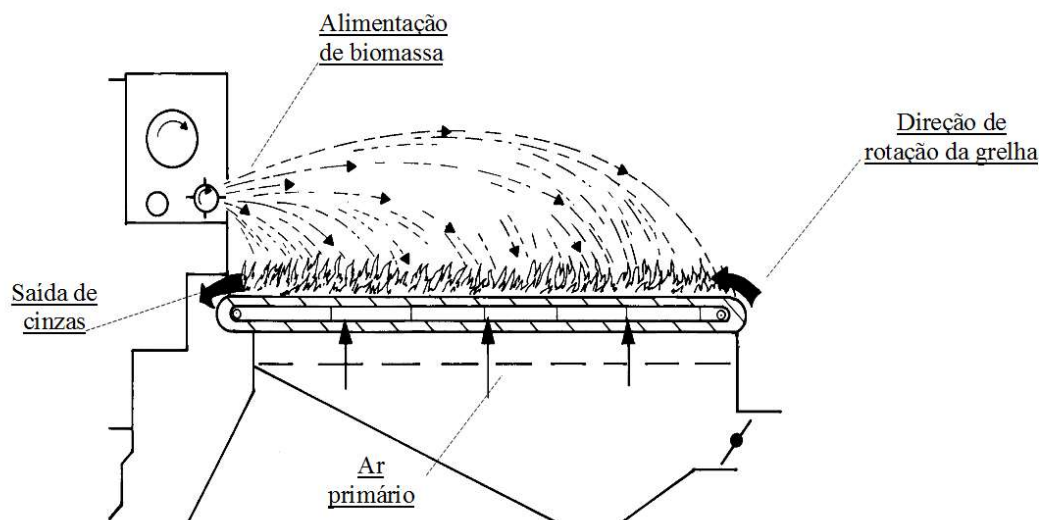


Figura 7 - Representação do sistema de alimentação de biomassa na grelha rotativa em contracorrente (LEPPA, 1982, adaptado)

A operação em contracorrente tem como vantagem o preaquecimento e a secagem da biomassa ainda durante a trajetória até o fim da grelha, de forma que a combustão é favorecida.

3.3.2 Preaquecedores de ar

Os preaquecedores (Figura 6) são trocadores de calor cujo objetivo é aproveitar a energia proveniente dos gases de combustão para aquecer o ar que entra na caldeira. Ao se preaquecer o ar de combustão, há um ganho global de eficiência térmica da caldeira, visto que a queima de biomassa é facilitada injetando-se ar a uma temperatura maior (VAKKILAINEN, 2017). O sistema estudado possui dois preaquecedores: (i) um

preaquecedor a gás, que promove a troca térmica entre os gases de combustão e a corrente primária de ar e (ii) um preaquecedor a vapor, que utiliza parte do vapor produzido para preaquecer o ar, sendo este utilizado apenas quando a caldeira é operada a biomassa e óleo.

3.3.3 Fornalha

Entende-se por fornalha (Figura 6) toda a região no interior da caldeira onde ocorre a queima da biomassa e a geração dos gases de combustão. Essa região compreende a grelha, as entradas de ar primário e *over-fire*, e as paredes de água ao entorno da região de queima. As caldeiras estudadas também possuem entradas para a queima de óleo combustível, não consideradas neste estudo.

3.3.4 Economizador

O economizador (Figura 6) é um trocador de calor que opera em regime contracorrente, cuja função é realizar o aproveitamento energético dos gases de combustão. Os gases trocam calor com a água de alimentação, sendo neste caso o primeiro aquecimento da água de alimentação antes desta entrar na caldeira. Por se tratar do ponto onde os gases de combustão estão em uma temperatura mais baixa em relação à saída da fornalha, o coeficiente global de troca térmica tende a ser menor devido às menores diferenças de temperatura, podendo assim serem usadas várias seções de economizadores (LEFEBVRE; SANTYR, 1992). É interessante se tentar aproveitar o máximo da energia proveniente dos gases de combustão, porém, este aproveitamento é limitado por aspectos técnicos. Por exemplo, caso a temperatura dos gases de combustão diminua para um valor menor que 150°C, podem ocorrer problemas de corrosão a baixas temperaturas (VAKKILAINEN, 2017).

Para o sistema estudado, a água de alimentação sai do economizador com uma temperatura aproximada de 220°C.

3.3.5 Tubulões de vapor e de água

Os tubulões de vapor e de água são dois grandes tanques localizados próximos à saída dos gases de combustão da fornalha (Figura 6). O tubulão de vapor contém uma mistura de vapor saturado e água líquida e o tubulão de água contém apenas água líquida. Os tubulões são conectados entre si por um conjunto de tubos dispostos verticalmente, onde a água flui livremente por convecção. Sua principal função no sistema é garantir a estabilidade e fornecimento contínuo de vapor saturado para os superaquecedores, evitando assim grandes flutuações na temperatura e na pressão causadas por uma possível

diminuição da quantidade de vapor produzido. Para este controle, o nível de água no tubulão de vapor é monitorado.

A água de alimentação vinda do economizador é alimentada no tubulão de vapor que, por estar conectado com o tubulão de água através dos tubos e por trocar calor com os gases de combustão, permite o fluxo de água por convecção entre os dois tubulões. Do tubulão de água, o líquido próximo ao estado de saturação segue para as paredes d'água, onde é transformado em vapor saturado e, finalmente, é coletado pelo tubulão de vapor, de onde segue para os superaquecedores. O esquema simplificado do funcionamento dos tubulões é mostrado na Figura 8.

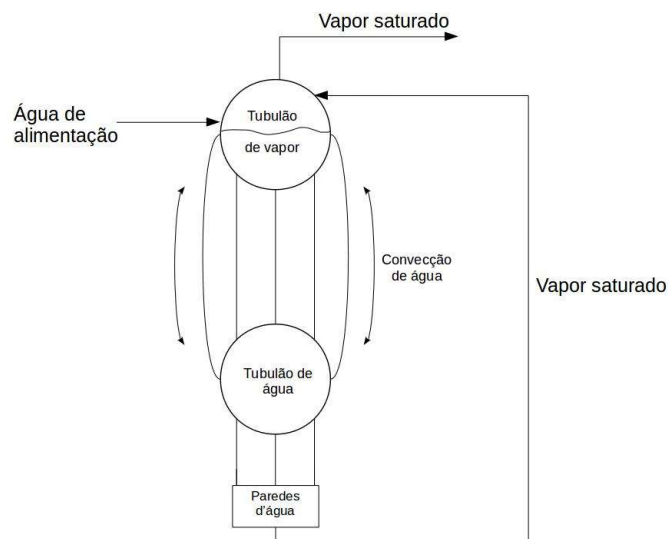


Figura 8 - Representação esquemática do subsistema composto pelos tubulões de água, de vapor e pelas paredes d'água.

3.3.6 Paredes d'água

As paredes d'água consistem em um conjunto de tubos que envolve toda a fornalha, basicamente compondo a sua parede (Figura 6). A água líquida sai do tubulão de água e percorre toda a extensão da fornalha, até voltar para o tubulão de vapor. Os tubos têm a seção livre, onde o transporte de água e vapor se dá livremente pela diferença de densidades. Dessa forma, a parede d'água é responsável pela absorção de grande parte da energia gerada na fornalha.

Para a maior parte das caldeiras modernas, a parede d'água é disposta em forma de membrana: tubos dispostos lado a lado verticalmente, intercalados por aletas de metal soldadas aos tubos (VAKKILAINEN, 2017). A Figura 9 mostra a disposição dos tubos

em uma parede d'água no interior de uma caldeira e a Figura 10 a configuração esquemática dos tubos, que se organizam e são agrupados em formato de uma membrana.



Figura 9 - Tubos que compõem a parede d'água (WTE, 2009).

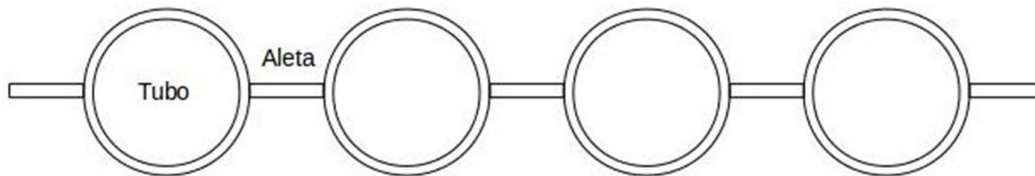


Figura 10 - Configuração da parede d'água disposta em forma de membrana.

3.3.7 Superaquecedores

Os superaquecedores (Figura 6) são uma estrutura de tubos tangenciais, localizados onde os gases de combustão estão muito aquecidos (temperaturas acima de 500°C), cuja função é aquecer o vapor saturado, transformando-o em vapor superaquecido. Por estes equipamentos estarem num ambiente agressivo para os materiais que o compõe (gases em alta temperatura e, em muitos casos, reativos e cinzas próximas ao ponto de fusão), os superaquecedores são construídos com ligas resistentes à alta temperatura e à corrosão, podendo ser de variados tipos e configurações (VAKKILAINEN, 2017). O sistema em análise conta com dois superaquecedores: primário e secundário.

3.3.7.1 Superaquecedor Primário

É o superaquecedor primário que troca calor inicialmente com os gases de combustão que deixam a fornalha. Este superaquecedor é também denominado por superaquecedor radiativo, uma vez que está em contato com os gases de combustão em sua temperatura mais alta no sistema (800-1200°C). A estas temperaturas, grande parte da troca de calor entre os gases e os tubos se dá por radiação (VAKKILAINEN, 2017).

3.3.7.2 Dessuperaquecedor

O dessuperaquecedor é um misturador cujo objetivo é o controle da temperatura do vapor final produzido. Esse tipo de controle é importante para que a temperatura do vapor não se eleve acima de 450°C, temperatura que poderia causar danos aos equipamentos. O controle da temperatura é feito pela adição de água de alimentação ao fluxo de vapor que passa do superaquecedor primário para o superaquecedor secundário.

3.3.7.3 Superaquecedor secundário

É o segundo trocador de calor que entra em contato com os gases de combustão. Como o equipamento fica em contato com gases em uma temperatura menor que o superaquecedor primário (cerca de 400-550°C, segundo os dados coletados), a contribuição da troca de calor por radiação é menor, sendo o superaquecedor denominado superaquecedor convectivo.

4 CARACTERIZAÇÃO E COMBUSTÃO DA BIOMASSA EM CALDEIRAS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa proveniente da madeira é composta por três componentes principais - celulose, hemicelulose e lignina- e outros compostos secundários, como lipídios, proteínas, açúcares, água e inorgânicos. As frações dos três compostos principais em cada biomassa dependem de vários fatores, como a espécie, idade da planta, condições e estágio de crescimento (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). Para o uso como combustível, a biomassa pode ser subdividida em dois grupos principais: o da biomassa residual (serragem, cavacos e cascas de madeira, bagaços, talos, entre outros) ou o das colheitas dedicadas, que são espécies vegetais cultivadas especificamente para o uso como combustível, como o capim elefante (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

4.1.1 Composição química elementar

A composição química elementar representa a fração mássica dos elementos químicos presentes na biomassa, que é composta principalmente de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). Além dos elementos principais, a biomassa contém outros elementos minoritários que compõem a fração inorgânica (cinzas) da biomassa: Cl, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti, entre outros (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). A análise elementar é usualmente feita segundo a norma D 3176-74 (ASTM, 1983).

4.1.2 Composição Imediata

A composição imediata se refere à composição da biomassa em fração mássica de quatro componentes: carbono fixo (F), material volátil (V), umidade (W) e cinzas (A). A determinação é dada pela análise imediata, de acordo com a norma D 3172-73 (ASTM, 1983).

A Figura 11 ilustra a composição da biomassa em termos de percentual de massa de seus componentes em diferentes classificações: gases/vapores e sólidos; composição dada pela análise imediata e a composição dada pela análise elementar.

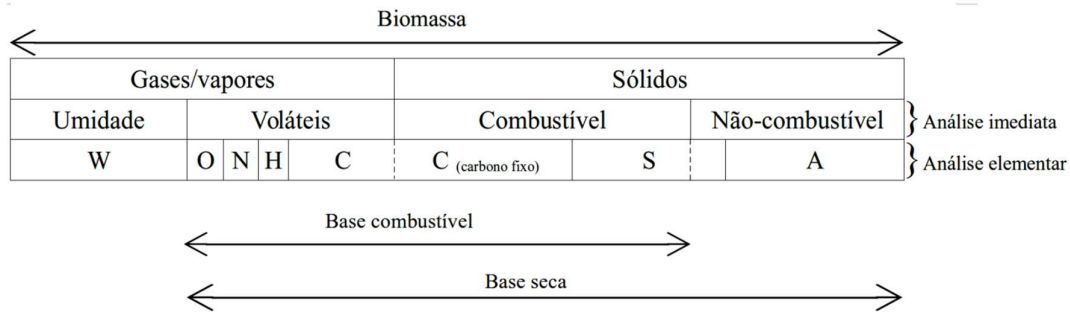


Figura 11 - Ilustração das composições elementar e imediata da biomassa (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).

4.1.3 Poder Calorífico

O poder calorífico é a energia liberada durante a reação de combustão completa de um combustível em condições controladas, podendo ser especificado de duas maneiras: como o Poder Calorífico Superior (PCS), quando se considera que a água líquida é obtida como produto da combustão, ou como o Poder Calorífico Inferior (PCI), que considera que a água é formada no estado gasoso. Considerando-se como produto a água no estado gasoso, parte do calor liberado na combustão é absorvido no processo de vaporização da água, o que explica o valor do PCI ser menor que o do PCS. Em instalações industriais, a temperatura dos gases de saída geralmente é maior que a temperatura de condensação do vapor d'água, sendo então o Poder Calorífico Inferior (PCI) o mais utilizado no cálculo da energia envolvida nos processos de combustão.

Para a biomassa, o poder calorífico se encontra na faixa de 16-22 MJ/kg de combustível (VAKKILAINEN, 2017), conteúdo energético ligeiramente menor que o do carvão mineral ou outros combustíveis fósseis. A principal variável que influencia no poder calorífico de biomassas diferentes é a umidade, uma vez que ela pode variar devido a vários fatores, como o tipo de biomassa, o tipo de manejo utilizado durante o processo produtivo, o local e/ou a época de colheita.

O poder calorífico é usualmente determinado a partir de uma bomba calorimétrica, de acordo com o procedimento D2015-77 (ASTM, 1983), podendo também ser estimado a partir de correlações empíricas que relacionam o poder calorífico com a composição da biomassa, como levantado por Channiwala e Parikh (2002) (CHANNIWALA; PARIKH, 2002).

A Tabela 1 mostra a composição imediata, a composição elementar e o poder calorífico de alguns tipos comuns de biomassa utilizadas como energia, bem como carvões mineral e vegetal. Percebe-se que, comparado aos combustíveis fósseis, a biomassa apresenta,

principalmente, um menor poder calorífico e uma maior quantidade de voláteis e de oxigênio.

Tabela 1 - Exemplos de características de biomassas usualmente utilizadas como fonte de energia.

| Biomassa | Análise imediata (% em massa) | | | | Análise elementar (% em massa, base seca e livre de cinzas) | | | | | PCS (MJ/kg) |
|--|----------------------------------|-------|-------|------|---|------|-------|------|------|----------------|
| | W | V | F | A | C | H | O | N | S | |
| Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>)[1] | 12,33 | 75,27 | 12,19 | 0,21 | 49,50 | 5,90 | 44,49 | 0,09 | 0,02 | 18,60 |
| Capim Elefante (<i>Penisetum purpureum</i>)[1] | 10,18 | 69,20 | 16,14 | 4,48 | 51,39 | 5,77 | 42,23 | 0,53 | 0,08 | 18,60 |
| Bagaço de cana[1] | 11,86 | 70,42 | 10,98 | 6,74 | 50,57 | 6,05 | 42,55 | 0,73 | 0,10 | 19,10 |
| Carvão mineral (betuminoso)[2] | 0,69 | 38,96 | 50,58 | 9,77 | 78,12 | 5,17 | 12,79 | 2,82 | 1,10 | 30,48 |
| Carvão vegetal[3] | 4,50 | 26,65 | 65,83 | 3,02 | 76,95 | 3,92 | 18,76 | 0,32 | 0,04 | 28,81 |

Fontes: ^[1](ROCHA et al., 2015);^[2]SINGH; ZONDLO, 2017;^[3]GAÑAN et al., 2006)

Nos casos em que apenas um dos valores dos poderes caloríficos esteja disponível, é possível se estimar o outro pela Equação 1. Para os casos em que os dados a respeito do poder calorífico forem dados em base úmida, a Equação 2 pode ser utilizada para a conversão para a base seca (PEDUZZI; BOISSONNET; MARÉCHAL, 2016).

$$PCS_{BM,BASE SECA} = PCI_{BM,BASE SECA} + \frac{M_{H_2O}}{M_H} \cdot h \cdot \Delta H_{vap}^o \quad (\text{kJ/kg}) \quad (1)$$

$$PCI_{BM,BASE UMÍDA} = PCI_{BM,BASE SECA} (1 - w) - \Delta H_{vap}^o \cdot w \quad (\text{kJ/kg}) \quad (2)$$

Sendo M_{H_2O} e M_H as massas molares da água e do hidrogênio(g/mol), respectivamente, h a fração mássica de hidrogênio na biomassa (kg_H/kg_{BM}), ΔH_{vap}^o a entalpia de vaporização da água na temperatura de referência (kJ/kg) e w é a umidade da biomassa, dada em fração mássica.

4.2 ASPECTOS DA COMBUSTÃO DA BIOMASSA EM CALDEIRAS

A biomassa é formada por compostos de diferentes poderes caloríficos e características de combustão, que se processa em diferentes etapas (SHAFIZADEH, 1984).

- Secagem: assim que a biomassa começa a absorver calor, ocorre a evaporação da umidade, que sai da estrutura sólida através de seus poros. Compreende o estágio inicial da conversão termoquímica ($T < 150^{\circ}\text{C}$) e ocorre de maneira relativamente rápida;
- Devolatilização: no segundo estágio da conversão, as ligações químicas e interações entre os compostos da biomassa começam a ser quebrados, e compostos orgânicos de pequena massa molar são liberados. Esta etapa pode ser caracterizada pelo aparecimento de uma chama visível, advinda da combustão dos compostos liberados, resultando em uma grande liberação de gases. Durante a devolatilização, as partículas de biomassa perdem massa e aumentam sua porosidade, e a maior parte do carbono presente no combustível (cerca de 90%) é consumido (VAKKILAINEN, 2017);
- Queima do carbono fixo: após a liberação e queima do material volátil, ocorre a queima do carbono fixo da biomassa. A queima do carbono fixo ocorre sem a formação de chama, restando apenas as cinzas após a combustão completa;

Na combustão da biomassa, estas etapas não ocorrem necessariamente de forma sucessiva, podendo duas ou mais delas ocorrerem simultaneamente.

4.2.1 Emissões Gasosas

Um dos principais impactos ambientais causados pela queima de combustíveis sólidos é a emissão de gases poluentes. A poluição do ar é caracterizada pelo lançamento de compostos que alteram as características da atmosfera, que pode acarretar em problemas, especialmente se a emissão ocorre perto de ocupações humanas (BRAGA et al., 2005).

Entre os gases resultantes da queima da biomassa, se destacam:

- Emissões de carbono: CO_2 e CO ;
- Emissões de enxofre : SO_2 , SO_3 e H_2S ;
- Emissões de nitrogênio: NO , NO_2 , N_2O ;
- Emissões de material particulado.

A Tabela 2 mostra as emissões típicas de uma caldeira de grelha que queima biomassa, expressas em termos da concentração dos compostos nos gases de combustão.

Tabela 2 - Emissões típicas de uma caldeira de biomassa de grelha.

| Emissão | Concentração (mg/Nm ³) |
|---|------------------------------------|
| CO ₂ | 150000-200000 |
| CO | 100-600 |
| H ₂ S | 3-20 |
| SO ₂ | 250-400 |
| NO _x | 100-400 |
| N ₂ O | 0-1 |
| HF | 1-5 |
| HCl | 5-30 |
| Poeira, precipitador eletrostático ¹ | 10-20 |
| Poeira, filtro ² | 1-5 |
| Dioxinas e furanos | <0,0001 |

^{1,2}: Materiais particulados emitidos pela combustão ¹de granulometria menor, recolhido no precipitador eletrostático e ²de granulometria maior, recolhido no filtro de cinzas. Fonte: (VAKKILAINEN, 2017).

4.2.1.1 Emissões de NO_x

As emissões de compostos gasosos nitrogenados, geralmente denominados por NO_x, se dão por conta de dois fatores: o nitrogênio gasoso presente na atmosfera (N₂) e o nitrogênio presente na biomassa (especialmente devido ao uso de compostos nitrogenados como fertilizantes). O óxido nítrico (NO) é o poluente principal proveniente da queima de combustíveis contendo nitrogênio (TSUPARI et al., 2007), que na atmosfera reage para a formação de dióxido de nitrogênio (NO₂). Os óxidos de nitrogênio contribuem para a formação de chuvas ácidas e o NO₂ pode aumentar o risco de incidência de doenças respiratórias. Além do NO e do NO₂, o óxido nitroso (N₂O), também formado durante a combustão de biomassa, é um gás causador de efeito estufa. A formação de NO_x em caldeiras de biomassa pode ser mitigada pela otimização do sistema de injeção de ar e de combustível, pela utilização de refluxo nos gases de combustão ou pela injeção de amônia após a fornalha, o que diminuiria a quantidade de NO_x por redução não-catalítica. A recirculação dos gases de combustão, além de contribuir com a diminuição de NO_x, pode contribuir para o controle da temperatura do meio de combustão, uma vez que não possui oxigênio e não acelera o processo de combustão, dessa forma, a taxa de recirculação pode servir como parâmetro de controle (VAKKILAINEN, 2017).

4.2.1.2 Emissões de SO₂

Geralmente, as biomassas contêm um pequeno conteúdo de enxofre que, ao reagir com o oxigênio, forma o dióxido de enxofre (SO₂). O maior problema associado às emissões de SO₂ é a chuva ácida, na qual o SO₂ reage com o vapor d'água presente na atmosfera formando SO₃ e, posteriormente, ácido sulfúrico (H₂SO₄). Na biomassa sólida, o enxofre geralmente está presente na forma de contaminantes inorgânicos, como pirita (FeS₂), sulfatos (SO₄²⁻) e enxofre elementar (S). Além das questões relacionadas às emissões, a presença do enxofre está relacionada a problemas como corrosão e incrustações (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

4.2.1.3 Emissão de materiais particulados

Materiais particulados são partículas ou mistura de partículas líquidas e/ou sólidas em suspensão no ar, com tamanho geralmente na ordem de 10⁻⁶m a 10⁻³m, cuja composição e granulometria dependem da sua fonte de emissão (BRAGA et al., 2005). Em comparação a combustíveis gasosos e líquidos, a queima de biomassa apresenta emissões elevadas de material particulado, decorrente dos compostos inorgânicos presentes em sua composição. A emissão de materiais particulados representa um dos maiores problemas em relação à qualidade do ar, tendo sido alvo de crescente preocupação devido à presença de elementos potencialmente tóxicos em concentrações relativamente elevadas (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). Dessa forma, a preocupação em se reduzir a quantidade de material particulado emitido é grande, especialmente devido à avaliação de custo-benefício da utilização de equipamentos de tratamento dos gases de combustão (SAIDUR et al., 2011). Num processo de queima de biomassa no estado sólido, o mecanismo de formação dos materiais particulados é complexo, envolvendo diversos mecanismos de emissão de compostos, nucleação e condensação dos compostos inorgânicos (VAKKILAINEN, 2017).

4.2.1.4 Emissões de CO

Uma das principais vantagens da utilização de biomassa como combustíveis é que em sua combustão não há emissões líquidas de dióxido de carbono (CO₂), uma vez que o CO₂ emitido pela combustão é eventualmente absorvido da atmosfera durante o crescimento da biomassa. Além de não haver a emissão líquida de CO₂, a combustão da biomassa tem um benefício adicional em relação à mitigação do efeito estufa, uma vez que evita a formação do metano (CH₄) - gás 23 vezes mais potente que o CO₂ na promoção do efeito

estufa - em uma degradação natural da biomassa ou em aterros (BAIRD, C; CANN, 2012; YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

4.2.1.5 Outras Emissões

Além das emissões citadas acima, a queima da biomassa também pode emitir uma série de outros compostos, como ácidos derivados de halogênios (HF e HCl), compostos reduzidos de enxofre (TRS), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), dibenzodioxinas policloradas (PCDDs), metais pesados (Pb, Zn, Cd, Cr, Hg, etc.), entre outros (VAKKILAINEN, 2017; YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). Esses tipos de compostos podem ser formados de acordo com as características particulares da composição específica de cada biomassa ou do sistema de queima, e são emitidos em quantidades muito reduzidas, de forma que não são cobertos pela legislação brasileira (CONAMA, 2011).

Finalmente, é importante ressaltar a necessidade de se controlar as emissões de NO_x, SO₂ e outros compostos potencialmente nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Entretanto, como estes compostos possuem uma emissão razoavelmente baixa em sistemas de queima de biomassa (Tabela 2), a formação desses compostos é pouco significativa do ponto de vista da eficiência energética do processo.

5 CONCEITOS TERMODINÂMICOS E MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA

5.1 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

A propriedade termodinâmica Energia de Gibbs (G) pode ser uma ferramenta de indicação do estado de determinado sistema. Sabe-se que, para um sistema fechado com temperatura e pressão constantes, a Energia de Gibbs total do sistema diminui ao longo de um processo até que se atinja o equilíbrio químico, quando se diz que a energia de Gibbs do sistema atinge um valor mínimo (VAN NESS; SMITH; ABBOTT, 2000).

Considerando-se um sistema fechado com F fases e N espécies químicas, a energia de Gibbs total do sistema (G) é dada pela contribuição do potencial químico de cada espécie presente no sistema ($\mu_{i,j}$) multiplicado pelo número de mols ($n_{i,j}$), como evidenciado pela Equação 3:

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i,j} \cdot \mu_{i,j} \quad (3)$$

Resolver a Equação 1 para um valor mínimo de G significa calcular o número de mols de cada espécie no equilíbrio ($n_{i,j}$) (NÉRON; LANTAGNE; MARCOS, 2012). O potencial químico da espécie i presente na fase j ($\mu_{i,j}$) é dada pela Equação 4:

$$\mu_{i,j} = G_{i,j}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0} \right) \quad (4)$$

Sendo $G_{i,j}^0$ a energia de Gibbs padrão de formação da espécie i na temperatura (K) e pressão de equilíbrio (atm), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$), $f_{i,j}$ a fugacidade da espécie i na fase j (atm) e $f_{i,j}^0$ a fugacidade do componente i , no estado puro, na fase j . Para as fases sólida e líquida, a fugacidade é dada pela Equação 5:

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0} = \gamma_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (5)$$

Sendo $\gamma_{i,j}$ o coeficiente de atividade do composto i na fase j e $x_{i,j}$ a fração molar do composto i na fase j . Para a fase gasosa, tem-se:

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0} = \phi_{i,j} \cdot y_{i,j} \cdot P \quad (6)$$

Sendo $\phi_{i,j}$ o coeficiente de fugacidade do composto i na fase gasosa, $y_{i,j}$ a fração molar do composto i na fase gasosa e P a pressão do sistema (atm). Para um sistema composto por gases e líquidos ideais e à pressão atmosférica ($P = 1$ atm), o potencial químico pode ser escrito pela Equação 7:

$$\mu_{i,j} = G_{i,j}^0 + R \cdot T \cdot \ln(y_{i,j}) \quad (7)$$

Sendo $y_{i,j}$ a fração molar do composto i na fase j . Nesse caso, a Equação 3 pode ser reescrita como:

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_i \cdot G_{f,i}^0 + \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{n_{i,j}}{n_{tot,j}}\right) \quad (8)$$

Sendo a energia de Gibbs padrão do composto i na fase j ($G_{f,i}^0$) pode ser calculada pelas Equações 9, 10 e 11:

$$G_{f,i}^0 = H_{f,i}^0 - T \cdot S_{f,i}^0 \quad (9)$$

$$H^0 = H_f^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p \cdot dT \quad (10)$$

$$S^0 = S_f^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (11)$$

Sendo $H_{f,i}^0$ e $S_{f,i}^0$ a entalpia e a entropia padrão de formação do composto i , respectivamente. C_p é a capacidade calorífica dos compostos a pressão constante (J/mol.K) e T_{ref} é a temperatura de referência para o cálculo das propriedades (K). A capacidade calorífica é usualmente dada por uma correlação empírica em forma de equação polinomial, conforme Equação 12.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad (12)$$

Os coeficientes para o cálculo da capacidade calorífica (a_i) são obtidos experimentalmente para cada espécie química (MCBRIDE; RENO, 1993).

Há relatos na literatura da utilização do método de minimização da Energia de Gibbs para a combustão de biomassa. Este o método é muito utilizado para a predição da composição do gás de síntese para a gaseificação. Fournel et al., (2015) desenvolveram um modelo

para a predição das emissões gasosas de uma caldeira de biomassa em pequena escala (capacidade de 29 kW) pelo método da minimização da Energia de Gibbs. O modelo foi validado através da comparação com modelos similares para a modelagem de processos de gaseificação e então usado para prever a emissão da combustão de quatro tipos diferentes de biomassa. Os resultados previstos das emissões de CO₂, NO_x, SO₂ e HCl tiveram boa concordância com os dados experimentais, exceto as emissões de CO, devido a problemas experimentais relatados pelos autores. Diversos modelos baseados na minimização da energia de Gibbs foram desenvolvidos para a predição da formação do gás de síntese em processos de gaseificação (ALTAFINI; WANDER; BARRETO, 2003; JAYAH et al., 2003; JARUNGTHAMMACHOTE e DUTTA, 2007, 2008; MELGAR et al., 2007 e GAGLIANO et al., 2017). Em todos os estudos citados, a técnica da minimização da energia de Gibbs se mostrou efetiva na predição da concentração dos gases de síntese (CO₂, CO, H₂ e N₂ e CH₄), embora a consideração de equilíbrio leve a uma superestimação da quantidade de hidrogênio e uma subestimação do metano, que são compostos importantes para o estudo de gás de síntese. Além da combustão da biomassa, a técnica de minimização da energia de Gibbs descreve sistemas similares, como a obtenção da composição das fases sólida, líquida e gasosa, bem como a eficiência da redução da caldeira de recuperação Kraft (COSTA, 2004; SILVA et al., 2008). Costa, Biscaia Jr. e Lima (2005) determinaram a composição da região inferior da fornalha da caldeira de recuperação Kraft pela minimização da energia de Gibbs com uma boa correlação com os dados industriais. Turetta e Costa Jr., (2017) utilizaram a técnica para a previsão da composição dos gases de exaustão de uma caldeira siderúrgica, reproduzindo satisfatoriamente as condições operacionais do sistema real.

5.1.1 Montagem do problema de otimização

O cálculo da composição dos gases da fornalha provenientes da queima de biomassa se dá pelo cálculo da energia de Gibbs mínima para o sistema. É considerado que o meio reacional é composto por doze espécies químicas em equilíbrio, distribuídas em duas fases:

- Fase gasosa: CO₂, CO, H₂O, O₂, N₂, N₂O, NO, NO₂, SO, SO₂ e SO₃
- Fase sólida: C

A fase gasosa compreende os gases de combustão mais comuns observados em combustão de biomassa, como mostrado em 4.2.1. O modelo foi formulado baseado nas seguintes considerações:

- Equilíbrio termodinâmico foi atingido;
- Propriedades médias nas entradas e saídas de material são constantes;
- O ar de entrada e gases de combustão se comportam como gases ideais;
- Assumiu-se as cinzas como inertes, e não foram consideradas no modelo;
- Operação em regime permanente;
- Energias cinética e potencial foram desconsideradas.

Assim, a função objetivo a ser minimizada é dada pela Equação 13, e as restrições são dadas pelas Equações 14 e 15.

$$\text{Minimizar: } G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i,j} \cdot G_{f,i}^0 + \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i,j} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_{i,j}}{n_{\text{tot},j}} \right) \quad (13)$$

$$\text{Sujeito a: } \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N a_{k,i} \cdot n_{i,j} = A_k \quad (14)$$

$$0 \leq n_{i,j} < n_{\text{tot},j} \quad (15)$$

Sendo $a_{k,i}$ o coeficiente estequiométrico do elemento k no composto i , A_k o número total de mols do element k que entra no sistema e $n_{\text{tot},j}$ o número total de mols de elementos presentes na fase j . Analisando-se a Equação 13, pode-se perceber que a composição do sistema, descrita pelo número de mols de cada composto ($n_{i,j}$), está na equação como uma função logarítmica, o que caracteriza a minimização da energia de Gibbs como um problema de otimização não-linear. Esse tipo de problema de otimização pode ser resolvido pelo algoritmo de Programação Sequencial Quadrática (SQP) (NÉRON; LANTAGNE; MARCOS, 2012). Cada termo das Equações 13 e 14 são conhecidos, exceto a temperatura do sistema (T) e o número de mols de cada espécie ($n_{i,j}$). A temperatura da fornalha é de difícil medição, uma vez que a fornalha opera em temperaturas que dificultam a instalação de um sensor direto para a medição. Assim, é proposto um procedimento para o cálculo da composição e da temperatura do sistema, baseado no balanço de energia (AYDIN; YUCEL; SADIKOGLU, 2017; FURNEL et al., 2015; JARUNGTHAMMACHOTE; DUTTA, 2008; MOZAFARI et al., 2017).

5.1.1.1 Cálculo da temperatura da fornalha e dos gases de combustão ao longo da caldeira.

O modelo de equilíbrio foi implementado num *software* de uso comercial. O modelo requer como valores de entrada a composição química da biomassa, um valor inicial de temperatura e uma composição inicial, a vazão molar de ar, a vazão mássica de biomassa e o valor do calor trocado entre a fornalha e o fluido de trabalho da caldeira (\dot{Q}_j). A temperatura e a composição do sistema são calculados por um procedimento iterativo: com a estimativa inicial da temperatura (T_0) e da composição (n_0), a energia de Gibbs mínima e a composição do sistema são calculados pelo problema de otimização dado pelas Equações 13, (14) e (15). Uma vez que a composição foi estimada, é calculada uma nova temperatura (T^*) para a fornalha através do balanço de energia na fornalha.

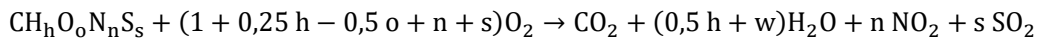
Considerando-se um sistema em regime permanente, o balanço de energia (Equações 16 e 17) é introduzido no modelo como uma restrição para o cálculo da temperatura:

$$\frac{d(m_{vc} \cdot U_{vc})}{dt} = 0 = \sum_{i=1}^e \dot{m}_e \cdot h_e - \sum_{i=1}^s \dot{m}_s \cdot h_s + \dot{Q}_j \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i \cdot h_i - \dot{m}_{BM} \cdot h_{BM} - \dot{n}_{ar} \cdot h_{ar} - \dot{Q}_j = 0 \quad (17)$$

Sendo \dot{n}_i e h_i o número de mols e a entalpia dos gases de combustão, respectivamente, \dot{m}_{BM} e h_{BM} a vazão mássica e a entalpia da biomassa, \dot{n}_{ar} e h_{ar} o fluxo molar e a entalpia do ar e \dot{Q}_j o calor trocado com a vizinhança do sistema. O cálculo da entalpia dos gases de combustão e do ar (considerado composto de 21% de O_2 e 79% de N_2) foi feito pelas Equações 10 e 12.

A entalpia da biomassa não é diretamente disponível na literatura, mas pode ser calculada indiretamente, conforme proposto por de Souza-Santos (2010) e Peduzzi et al. (2016) Considerando-se a combustão completa da biomassa:



Sendo h , o , n e s as frações molares dos elementos presentes na biomassa em relação à quantidade de carbono ($\text{mol}_{ELEMENTO}/\text{mol}_C$) e w o conteúdo de umidade da biomassa ($\text{mol } H_2O/\text{mol } C$). Considerando que a energia liberada na combustão completa da biomassa é

o seu poder calorífico inferior (PCI, J/mol C), sua entalpia é calculada pelo balanço de energia da combustão da biomassa, conforme equações 18, 19 e 20:

$$-PCI = \sum_{p=\text{produtos}} n_p h_p - h_{BM} \quad (18)$$

$$h_{BM} = h_f^0(\text{CH}_h\text{O}_o\text{N}_n\text{S}_s) + w \cdot h_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 = PCI + \sum_{p=\text{produtos}} n_p h_p \quad (19)$$

$$h_{BM} = PCI + 1 \cdot h_{f,\text{CO}_2}^0 + (0,5h + w) \cdot h_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 + n \cdot h_{f,\text{NO}_2}^0 + s \cdot h_{f,\text{SO}_2}^0 - (1 + 0,25h - 0,5o + n + s) \cdot h_{f,\text{O}_2}^0 \quad (20)$$

Dessa forma, a nova temperatura (T^*) da fornalha é obtida pelo cálculo da raiz da Equação 21:

$$\sum_{i=1}^{12} n_i \left(h_{f,i}^0 + R \int_{T_0}^T a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4 \cdot dT \right) - \dot{m}_{BM} \cdot h_{BM} - \dot{m}_{ar} \cdot h_{ar} - \dot{Q}_j = 0 \quad (21)$$

A nova temperatura T^* é então comparada com a temperatura inicial T_0 , e enquanto a diferença entre as temperaturas for maior que uma dada tolerância (tol), o procedimento de cálculo se repete até que o critério de parada do algoritmo seja satisfeito. O processo iterativo é demonstrado na Figura 12.

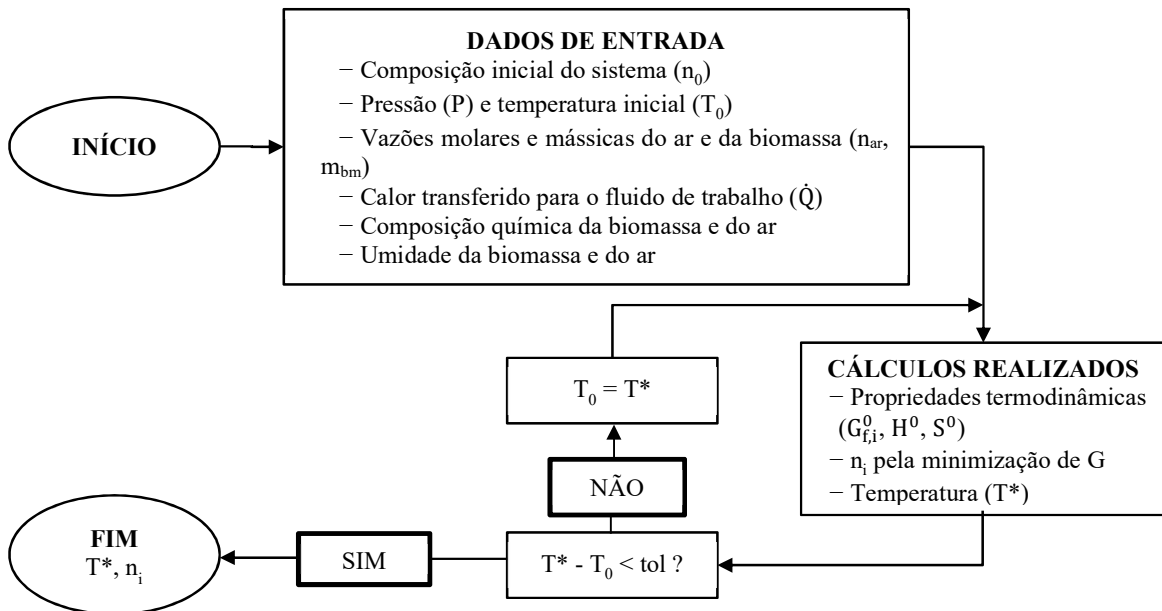


Figura 12 - Procedimento de cálculo para a temperatura e composição da fornalha.

5.2 ANÁLISE EXERGÉTICA

5.2.1 Exergia – definição

A exergia, também chamada de disponibilidade, é uma propriedade desenvolvida a partir da primeira e da segunda lei da termodinâmica e que está relacionada ao potencial de realização de trabalho de um dado sistema. Como conceituado por Moran et al. (2011), de uma forma ampla, exergia pode ser entendida como uma propriedade que quantifica o *potencial para o uso*.

Para sua definição, convém-se descrever um sistema hipotético (Figura 13) composto por um subsistema termodinâmico a pressão P e temperatura T , inserido num ambiente a pressão P_0 e temperatura T_0 . Sendo $P > P_0$ e $T > T_0$, pode-se dizer que, enquanto não houver equilíbrio termomecânico estabelecido entre o sistema e o ambiente, há o potencial de realização de trabalho ($W_{\text{útil}}$) pelo sistema, que na figura está representado por uma máquina térmica que interage com o sistema e com o ambiente por troca térmica (Q_j e Q_0 , respectivamente).

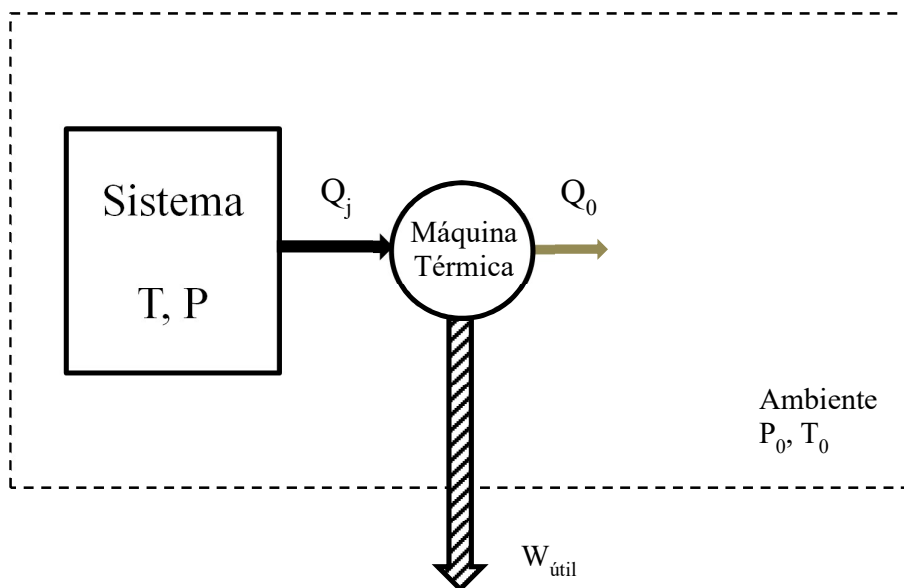


Figura 13 - Representação de um sistema termodinâmico hipotético.

A exergia é então definida como o trabalho máximo teórico que pode ser obtido a partir de um sistema à medida em que este procede em direção ao equilíbrio com o ambiente. Uma vez que sistema e ambiente estão em equilíbrio, não é possível mais haver mudanças de estado em relação ao ambiente e não há mais potencial de realização de trabalho. Nesta situação, define-se que o sistema está no *estado morto*. Usualmente, o estado morto de

um sistema é definido quando este se encontra na pressão e na temperatura do ambiente em que está inserido (MORAN et al., 2011; WARK, 1995). Neste trabalho, o estado do ambiente é definido como a temperatura $T_0 = 25^\circ\text{C}$ e pressão $P_0 = 1 \text{ atm}$. Tais valores também foram utilizados para o cálculo das propriedades do sistema no estado morto.

Como a exergia se trata de um potencial para a realização de trabalho de um sistema em determinadas condições, ela pode ser destruída (ao contrário da energia, que sempre se conserva). Esse tipo de abordagem torna a exergia uma propriedade interessante para se avaliar a eficiência de sistemas reais, uma vez que a metodologia de cálculo evidencia as irreversibilidades do processo, servindo como uma forma de se avaliar a qualidade da energia utilizada.

A expressão matemática para a análise de exergia de um sistema é obtida pela combinação das equações da primeira e da segunda lei da termodinâmica aplicadas em um dado volume de controle. Em um processo em estado estacionário, desconsiderando-se as energias potencial e cinética, o balanço de energia e de entropia para um volume de controle é dado pelas Equações 22 e 23, respectivamente:

$$0 = \sum \dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s + \dot{Q}_0 + \sum \dot{Q}_j + \dot{W}_{\text{útil}} - P_0 \cdot \frac{dV_{VC}}{dt} \quad (22)$$

$$0 = \dot{Q}_0 + \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{\text{gen}} \quad (23)$$

Sendo \dot{Q}_0 o calor trocado com o ambiente e $\sum \dot{Q}_j$ o somatório de todas as trocas térmicas com um dado reservatório térmico j à temperatura T_j . Desconsiderando-se o trabalho de expansão do volume de controle ($P_0 \cdot \frac{dV_{VC}}{dt}$), obtém-se pela combinação das duas equações uma expressão para o trabalho útil realizado através das fronteiras deste volume de controle, dada pela Equação 24.

$$\dot{W}_{\text{útil}} = \sum^s \dot{m}_s \cdot (h_s - T_0 \cdot s_s) - \sum^e (h_e - T_0 \cdot s_e) - \sum \dot{Q}_j \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) + T_0 \cdot \dot{S}_{\text{gen}} \quad (24)$$

Dessa forma, a exergia é calculada pelo trabalho útil máximo que pode ser obtido por um fluxo mássico de um material que sofre uma transformação de seu estado atual, definido pelas temperatura T e pressão P , até o estado morto (a T_0 e P_0). Aplicando-se a Equação 24 a um fluxo material de massa unitária, o valor do trabalho máximo é obtido quando se considera que não há troca térmica em forma de calor ($\sum \dot{Q}_j = 0$) e que o processo se dá

de forma reversível ($\dot{S}_{gen} = 0$). Dessa forma, define-se então a exergia física (e), também chamada de exergia termomecânica de um determinado material, cuja expressão matemática é dada pela Equação 25.

$$e = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (25)$$

Em que h_0 e s_0 são, respectivamente a entalpia e a entropia do material calculados a T_0 e P_0 indica o estado equivalente às condições do ambiente em que esse material está inserido. Essa quantidade máxima de trabalho é definida como a exergia do material puro, conforme a Equação 27 (KOTAS, 2013; MORAN et al., 2011; WARK, 1995). As propriedades utilizadas para a descrição do estado morto dos materiais utilizados neste estudo estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estados de referência utilizados para o cálculo de exergia.

| Material | T₀ (°C) | P₀ (atm) | h₀ (kJ/kg) | s₀ (kg/kg.k) |
|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Água/Vapor | 25 | 1 | 105.00 | 0.3673 |
| Ar | 25 | 1 | 0 | 6.7360 |
| Gases de Combustão | 25 | 1 | 0 | 6.6860 |

5.2.1.1 Exergia química

Assim como a exergia física é definida pelo trabalho máximo obtido quando um sistema entra em equilíbrio termomecânico com o ambiente, e é determinada pela diferença de temperatura e pressão do sistema para o ambiente, a exergia química é definida por Wark (1995) como o trabalho máximo teórico obtido quando uma determinada quantidade de massa é capaz de se misturar com a atmosfera, de forma que atinja o equilíbrio químico com este ambiente. A exergia química é então definida pela diferença na composição do sistema para o ambiente de referência -havendo uma diferença de concentração de um certo componente do sistema que possa se misturar à atmosfera, há potencial para realização de trabalho-. Essa diferença de concentrações pode ser expressa em termos de potencial químico. A Figura 14 contém um gráfico que ilustra a exergia de um sistema que passa um processo hipotético, representado pelos estados 1, 2 e 3. A exergia física (e) está relacionada com a etapa $1 \rightarrow 2$, onde há uma diferença de pressão e de temperatura entre o sistema e o ambiente, e o sistema sofre uma transformação até atingir o equilíbrio termomecânico com o ambiente. Já a exergia química (e_{qui}) está relacionada ao processo

2 → 3, onde há diferença de composição entre o sistema e o ambiente, e a transformação se processa até que o sistema atinja o equilíbrio químico com o ambiente.

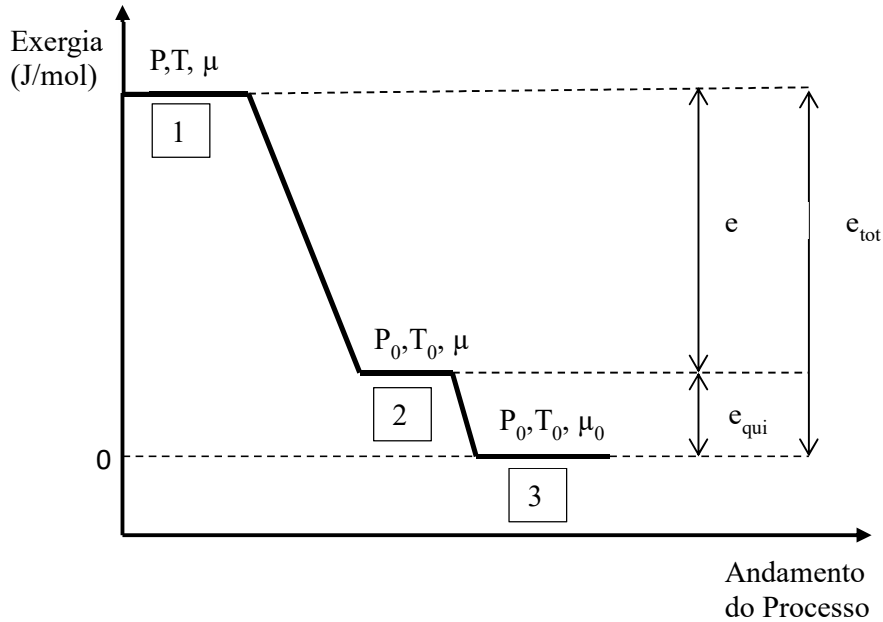


Figura 14 - Representação gráfica da exergia química.

A exergia química é um parâmetro importante a ser calculado em sistemas que envolvam misturas na fase gasosa e/ou com reação química, uma vez que há o potencial de realização de trabalho para esse tipo de comportamento do sistema. Como a água e o vapor no sistema estudado não passam por transformações que envolvam sua mistura com a atmosfera, sua exergia total é resumida à exergia física. Já para o ar, os gases de combustão e a biomassa, a exergia química foi levada em consideração para o cálculo da exergia total (e_{tot}) pela Equação 26 .

$$e_{tot} = e_{fis} + e_{qui} \quad (26)$$

O ar e os gases de combustão foram considerados uma mistura de gases ideais, cuja exergia química ($e_{qui,m}$) é calculada pela Equação 27 (MORAN et al., 2011). Por se tratar de uma mistura, há uma perda de potencial de realização de trabalho devido ao efeito de mistura.

$$e_{qui,m} = \sum_i y_i e_{qui,i} + R \cdot T_0 \cdot y_i \cdot \ln(y_i) \quad (27)$$

Sendo $e_{qui,i}$ a exergia química padrão do i -ésimo componente da mistura, cujos valores para compostos mais utilizados são tabelados e disponíveis na literatura (MORRIS; SZARGUT, 1986), e y_i a fração molar do i -ésimo componente na mistura.

5.2.1.1.1 Exergia do Combustível

A biomassa em estado sólido é composta por diferentes componentes, com composições e interações complexas que dificultam o cálculo das propriedades termodinâmicas de uma forma direta. Alguns autores calculam a exergia química por métodos indiretos, baseados em propriedades e correlações termodinâmicas, sendo que há um consenso de que a exergia química da biomassa é levemente superior ao seu poder calorífico indireto (TSATSARONIS; PARK, 2002). Neste trabalho, foi utilizada a metodologia proposta por Peduzzi et al. (PEDUZZI; BOISSONNET; MARÉCHAL, 2016) (Equação 28), que desenvolveram um método para o cálculo da exergia química da biomassa através de propriedades termodinâmicas cujos dados são disponíveis na literatura.

$$\begin{aligned}
 e_{ch,BM}^0(CH_hO_oN_nS_s) & \quad (28) \\
 & = \left(\Delta G_{f,BM}^0 + \left(1 + \frac{h}{4} + s + \frac{o}{2} \right) \cdot \Delta G_{O_2}^0 - \Delta G_{CO_2}^0 - \frac{h}{2} \cdot \Delta G_{H_2O(l)}^0 \right. \\
 & \quad \left. - \frac{n}{2} \cdot \Delta G_{N_2}^0 - s \cdot \Delta G_{SO_2}^0 \right) + e_{ch,CO_2}^0 + \frac{h}{2} \cdot e_{ch,H_2O(l)}^0 + \frac{n}{2} \cdot e_{ch,N_2}^0 \\
 & \quad + s \cdot e_{ch,SO_2}^0 - \left(1 + \frac{h}{4} + s - \frac{o}{2} \right) \cdot e_{ch,O_2}^0
 \end{aligned}$$

Em que e_{ch}^0 é a exergia química específica da biomassa (J/kg), ΔG^0 é a Energia de Gibbs de formação dos compostos em subscrito (J/kg) e e_{ch}^0 é a exergia química padrão dos compostos subscritos, cujo valor é tabelado ((MORRIS; SZARGUT, 1986)). A energia de Gibbs da biomassa pode ser calculada pela Equação 29.

$$\Delta G_{f,BM}^0 = \Delta H_{f,BM}^0 - T_0 \cdot \Delta S_{f,BM}^0 \quad (29)$$

Em que a entropia de formação da biomassa ($\Delta S_{f,BM}^0$) pode ser calculada por uma correlação proposta por Battley (BATTLE, 1999), que calcula a entropia da biomassa baseada na entropia de seus constituintes (Equação 30).

$$\Delta S_{f,BM}^0 = -0.813 \cdot \sum S_{átomos}^0 \quad (30)$$

Sendo $\sum S_{átomos}^0$ a soma das entropias padrão de formação dos átomos da biomassa, multiplicados por seus respectivos coeficientes (c, h, o, n e s). Uma regressão linear da relação da entropia de formação de 23 compostos orgânicos e a entropia dos átomos

($\sum S_{\text{átomos}}^0$) foi usada por Battley (1999) para se obter o coeficiente de valor 0.813, com valor de R^2 de 0.998.

5.2.2 Análise exergetica em volumes de controle

Em um dado volume de controle, pode-se realizar um balanço de exergia de forma similar aos balanços de energia e de entropia. A Equação 31 apresenta um balanço de exergia em um dado volume de controle em regime permanente:

$$0 = \dot{E}_Q + \dot{E}_e - \dot{E}_s - \dot{E}_D \quad (31)$$

Em que \dot{E}_Q é a soma de todas as transferências de exergia associadas às trocas térmicas, \dot{E}_e and \dot{E}_s são a soma total das exergias de entrada e saída do volume de controle, respectivamente, e \dot{E}_D é a taxa de destruição de exergia no volume de controle. Considerando-se um volume de controle com um processo em estado estacionário, o balanço de exergia também pode ser escrito na forma da Equação 32:

$$0 = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j + \sum \dot{m}_e e_e - \sum \dot{m}_s e_s - T_0 \dot{S}_{gen} \quad (32)$$

Sendo $\sum \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j$ o termo de transferência de exergia associada à troca térmica (MORAN et al., 2011), $\sum \dot{m}_e e_e$ e $\sum \dot{m}_s e_s$ as exergias associadas aos fluxos de material de entrada e saída, respectivamente, e $T_0 \dot{S}_{gen}$ representa a geração de entropia no volume de controle, que é diretamente relacionado ao grau de irreversibilidade do processo. O termo de destruição de exergia está diretamente relacionado à geração de entropia no volume de controle, e também pode ser calculado pelo balanço entrópico, conforme Equação 33.

$$\dot{E}_D = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (33)$$

5.2.3 Cálculo das Eficiências energética e exergetica

A eficiência energética (η) é um parâmetro essencial em sistemas de conversão de energia, especialmente em caldeiras. O seu cálculo se dá pela relação entre a energia efetivamente utilizada e a energia fornecida ao sistema (MORAN et al., 2011). Para a caldeira de biomassa, a eficiência energética pode ser avaliada pela relação entre a energia pelo fluido de trabalho (água e vapor) e a energia fornecida pelo combustível, como mostra a Equação 34.

$$\eta = \frac{\text{energia absorvida pelo fluido de trabalho}}{\text{energia fornecida pelo combustível}} = \frac{\sum \dot{Q}_j}{\dot{m}_{\text{comb}} \cdot \text{PCI}_{\text{comb}}} \quad (34)$$

Em que $\sum \dot{Q}_j$ é o total de energia absorvida pelo fluido de trabalho ao longo da caldeira (J/s), \dot{m}_{comb} é a taxa mássica de entrada de combustível na caldeira (kg/s) e PCI_{comb} é o poder calorífico inferior do combustível.

Para o cálculo da eficiência exergetica em sistemas reais, são usualmente utilizados dois métodos para a análise de exergia de um dado volume de controle: o método direto e o indireto (BEHBAHANINIA; RAMEZANI; LOTFI HEJRANDOOST, 2017; SAIDUR et al., 2011). O método direto (Equação 35) avalia a eficiência exergetica de um determinado sistema pela proporção das exergias de saída e de entrada em um determinado volume de controle.

$$\epsilon_d = \frac{\text{exergia de saída}}{\text{exergia fornecida}} = \frac{E_s}{E_e} \quad (35)$$

Já o método indireto calcula a eficiência pelo cálculo do termo de destruição de exergia no volume de controle. A eficiência é dada pela proporção de destruição de exergia e de exergia de entrada, cujo valor é subtraído de 1, como mostrado pela Equação 36.

$$\epsilon_i = 1 - \frac{\text{exergia destruída}}{\text{exergia fornecida}} = 1 - \frac{E_d}{E_e} \quad (36)$$

Neste trabalho, a eficiência exergetica será avaliada pelo método indireto, sendo denotada apenas por ϵ a partir desse ponto. Este método tem como vantagem a possibilidade de se calcular as destruições de exergia de cada componente e de cada corrente material separadamente, permitindo uma identificação mais direta das fontes de perda e/ou destruição de exergia, oferecendo perspectivas mais precisas para medidas de melhora da eficiência do sistema (BEHBAHANINIA; RAMEZANI; LOTFI HEJRANDOOST, 2017).

5.3 VOLUMES DE CONTROLE E METODOLOGIA EMPREGADA

A representação da caldeira, os volumes de controle adotados para os balanços de exergia e os pontos de coleta de dados são mostrados na Figura 15. Foram escolhidos 8 volumes de controle, sendo 7 deles destinados a se analisar separadamente os componentes mais importantes da caldeira, para que se possa ter uma comparação da eficiência de aproveitamento de energia de cada um. O último volume de controle (VC 8) representa a caldeira como um só sistema. As correntes de entrada e de saída de cada volume de controle estão sumarizados na Tabela 4.

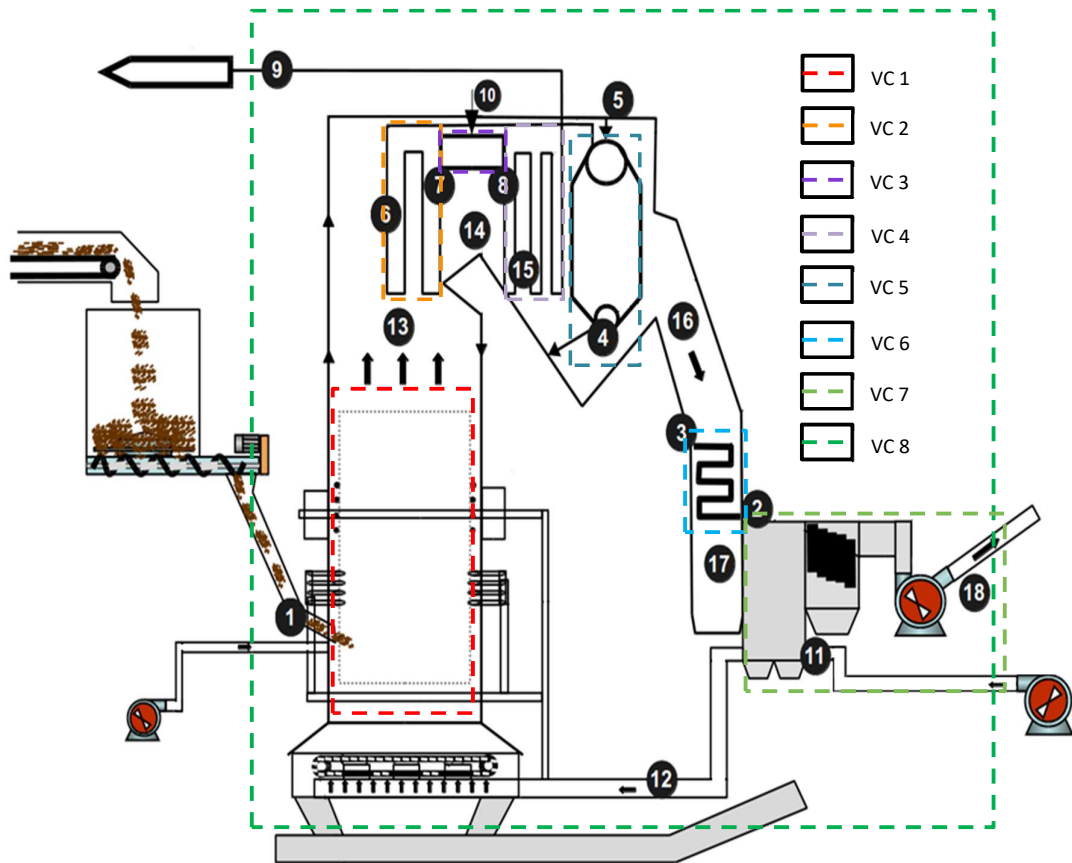


Figura 15 - Representação da caldeira e volumes de controle adotados.

Tabela 4 - Volumes de controle e correntes materiais na caldeira.

| | Equipamento | Entradas | Saídas |
|-----|---------------------------|----------|--------|
| CV1 | Fornalha | 1,4,12 | 13,5 |
| CV2 | Superaquecedor primário | 6,13 | 7,14 |
| CV3 | Dessuperaquecedor | 10,7 | 8 |
| CV4 | Superaquecedor secundário | 8,14 | 9,15 |
| CV5 | Tubulões | 5,15 | 6,16 |
| CV6 | Economizador | 2,16 | 3,17 |
| CV7 | Preaquecedor de ar | 11,17 | 12,18 |
| CV8 | Caldeira | 1,2,11 | 9,18 |

Na Figura 16 está apresentado um diagrama simplificado da metodologia empregada no desenvolvimento do modelo. A etapa inicial consiste em se calcular, a partir dos dados de entrada coletados na planta, a composição e a temperatura da fornalha, de forma a se obter uma descrição matemática dos gases de combustão. Após a descrição do estado da fornalha, são realizados os cálculos relacionados à transferência de energia dos gases de combustão para o fluido de trabalho (fluxos de água e vapor), calculando-se assim a destruição de exergia em cada volume de controle e, conseqüentemente, as eficiências exergéticas de cada componente da caldeira.

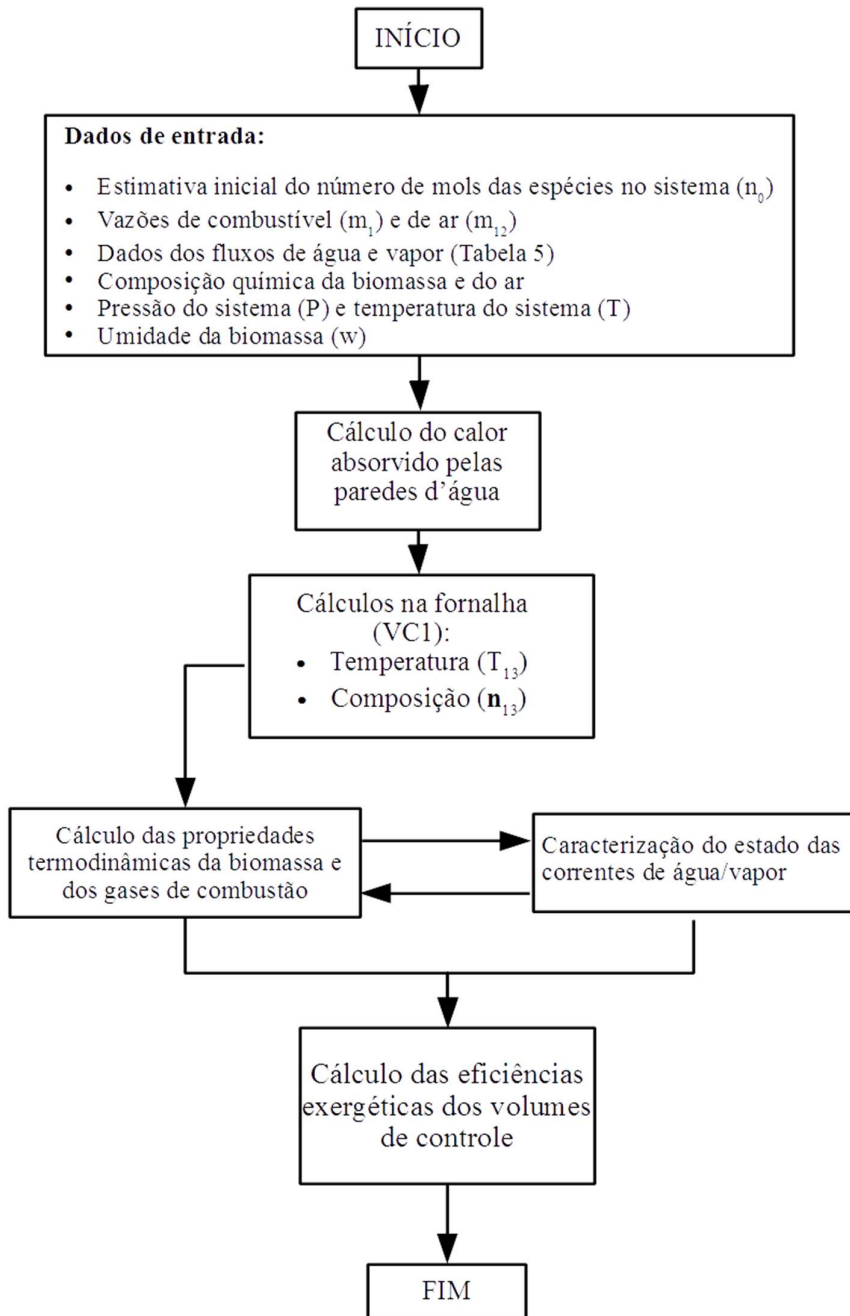


Figura 16 - Diagrama simplificado da metodologia utilizada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 COMPOSIÇÃO E CÁLCULO DAS TEMPERATURAS

Foi realizada uma visita técnica à planta durante os dias 31/07/2017 ao dia 04/08/2017. Na ocasião, foi feito o reconhecimento do funcionamento da caldeira estudada e realizada a coleta de dados de operação. Foram coletados no total os dados referentes a quatro dias de operação: 15/07/2017 até 19/07/2017, com intervalo de 5 minutos entre cada ponto, totalizando 1163 pontos.

Como o objetivo da descrição matemática do sistema neste estudo é a operação em regime permanente, a coleta de dados foi feita escolhendo-se um intervalo de dados com menor variabilidade possível dos dados. O critério para escolha dos dados foi determinar, entre os valores disponíveis, aqueles que representavam um intervalo em que a vazão mássica e a pressão de vapor principal produzido se mantivessem mais estáveis, uma vez que são essas as variáveis mais importantes para a operação da caldeira, sendo todas as outras decisões de controle da caldeira baseadas na variabilidade da demanda de massa e de pressão do vapor principal. Assumiu-se então que os valores das vazões mássicas, pressões e temperaturas correspondem à vazão média desses dados coletados.

Na Tabela 5 são explicitados os dados industriais coletados e as propriedades termodinâmicas calculadas para cada ponto coletado ou estimado na caldeira. Os dados de fluxo mássico, temperatura e pressão dos fluxos de água e vapor foram coletados diretamente na planta. Já a entalpia, a entropia e a exergia de todos os fluxos mássicos, bem como a temperatura dos gases de combustão ao longo da caldeira, foram calculados pelo modelo. O valor obtido temperatura dos gases de combustão por medição direta no final da caldeira (T_{18}) foi de 188,6°C, o que indica uma concordância entre o valor calculado pelo modelo e o medido *in loco*.

Tabela 5 - Propriedades das correntes materiais do sistema.

| Dados Industriais | | | | | | | |
|-------------------|----------|----------------------|------------------|---------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Corrente | Material | Fluxo mássico [kg/s] | Temperatura (°C) | Pressão (bar) | Entalpia* [kJ/kg] | Entropia* [kJ/kg.K] | Exergia* [kJ/kg] |
| 1 | B | 3,07 | 25 | 1 | - | 1,299 | 16478,0 |
| 2 | A | 13,70 | 124,6 | 64,5 | 529,3 | 1,576 | 64,0 |
| 3 | A | 13,70 | 228,5 | 65,5 | 981,6 | 2,584 | 215,6 |
| 4 | A (Sat) | 13,38 | 228,5 | 64,5 | 1238,0 | 3,071 | 326,9 |
| 5 | VS | 12,55 | 228,5 | 64,5 | 2785,2 | 5,870 | 1039,5 |
| 6 | VS | 12,55 | 228,5 | 64,5 | 2785,2 | 5,870 | 1039,5 |
| 7 | VSA | 12,55 | 390,3 | 62,1 | 3143,0 | 6,459 | 1221,8 |
| 8 | VSA | 13,64 | 318,6 | 62,1 | 2935,0 | 6,134 | 1110,7 |
| 9 | VSA | 13,64 | 450,0 | 61,2 | 3299,3 | 6,700 | 1326,3 |
| 10 | A | 1,09 | 124,6 | 62,1 | 529,3 | 1,576 | 65,0 |
| 11 | AR | 23,06 | 65,0 | 1 | 40,54 | 6,857 | 2,77 |
| 12 | AR | 23,06 | 206,8 | 1 | 185,72 | 7,218 | 40,89 |
| 13 | GC | 23,21 | 1001,6* | 1 | 1259,35 | 8,380 | 775,7 |
| 14 | GC | 23,21 | 851,8* | 1 | 1037,05 | 8,216 | 628,1 |
| 15 | GC | 23,21 | 685,9* | 1 | 827,10 | 8,013 | 475,9 |
| 16 | GC | 23,21 | 535,7* | 1 | 665,18 | 7,803 | 351,3 |
| 17 | GC | 23,21 | 308,7* | 1 | 346,14 | 7,417 | 197,1 |
| 18 | GC | 23,21 | 179,3* | 1 | 230,19 | 7,136 | 135,4 |

B – biomassa, A – água, VS – vapor saturado, VSA – vapor superaquecido, AR- ar, GC – gases de combustão. *Calculado pelo modelo.

Devido à alta variabilidade da composição da biomassa, foi utilizado um valor de referência conforme a Tabela 1. Foi utilizado o eucalipto (*Eucalyptus globulus*) como combustível, cujo poder calorífico inferior, calculado pela Equação 2 é de 16.1 MJ/kg. Para o cálculo da temperatura da fornalha pela Equação 21, é necessário determinar o valor do calor trocando entre a fornalha e seu entorno (\dot{Q}_j). Foi considerado que a troca térmica se deu entre a fornalha e as paredes d'água apenas, e seu valor é equivalente à energia necessária para se transformar a água de líquido saturado a vapor saturado, como calculado pela Equação 37.

$$\dot{Q}_j = \dot{m}_5 \cdot h_5 - \dot{m}_4 \cdot h_4 = 1.84 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{s}} \quad (37)$$

O diagrama simplificado do subsistema composto pela fornalha e pelas paredes d'água é mostrado pela Figura 17.

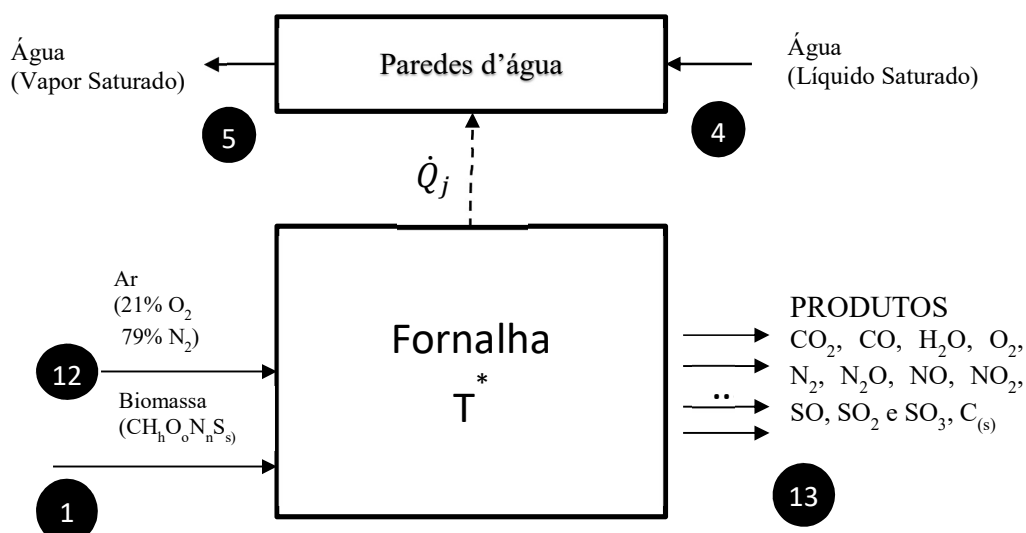


Figura 17 - Diagrama simplificado da fornalha.

Seguindo o procedimento iterativo mostrado na Figura 12, a temperatura da fornalha calculada foi de $T^* = 1275\text{K}$. Comparando-se a valores encontrados na literatura, o valor encontrado foi próximo à temperatura máxima encontrada para caldeiras de biomassa, que podem variar de 1100-1200K (SAIDUR; AHAMED; MASJUKI, 2010) a 1273-1373K (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

Pode-se observar pela Equação 21 que, desconsiderando-se o termo referente à troca térmica (Q_j), o valor da raiz da equação polinomial corresponde à temperatura adiabática de chama (MORAN; SHAPIRO, 2008), um parâmetro operacional em que há interesse de se estimar na indústria. A temperatura adiabática de chama calculada para a fornalha da caldeira estudada pela Equação 21 foi de 2005 K.

A composição molar calculada dos gases de combustão é mostrada na Tabela 6:

Tabela 6 - Composição molar dos gases de combustão.

| Componente | Número de mols | Porcentagem (% molar) |
|------------------|----------------|-----------------------|
| CO | 0.0050 | 0.0006% |
| CO ₂ | 110.9370 | 13.9322% |
| H ₂ O | 97.7640 | 12.2779% |
| O ₂ | 33.8510 | 4.2512% |
| N ₂ | 553.5700 | 69.5221% |
| N ₂ O | 0.0000 | 0.0000% |
| NO | 0.1130 | 0.0623% |
| NO ₂ | 0.0010 | 0.0001% |
| SO | 0.0000 | 0.0000% |
| SO ₂ | 0.0170 | 0.0021% |
| SO ₃ | 0.0000 | 0.0000% |
| C _(s) | 0.0000 | 0.0000% |
| Total | 796,25 | 100.0000% |

O modelo de equilíbrio indica a combustão completa da biomassa, uma vez que a quantidade de CO calculada é muito menor que a de CO₂. Na Tabela 7 é apresentada uma comparação do valor das concentrações dos gases de combustão calculado pelo modelo com emissões típicas de uma caldeira de grelha operando com biomassa, de acordo com Vakkilainen (2017). Os dados da literatura são comumente dados em mg/Nm³, e a conversão pode ser feita pelas Equações 38 e 39.

$$\frac{P_N V_N}{T_N} = \frac{PV}{T} \quad (38)$$

$$V_N = V \cdot \left(\frac{P}{P_N}\right) \cdot \left(\frac{T_N}{T}\right) \quad (39)$$

Em que V_N é o volume em normal metro cúbico (Nm³) calculado, P_N, e T_N são, respectivamente, a pressão, o volume e a temperatura de referência, dados pela norma DIN 1343 (P_N = 1 atm, T_N = 273K). P, V e T são as propriedades do gás em um dado estado descrito. A concentração do composto em mg/Nm³ é dada pela Equação 40.

$$C_i = n_i \cdot \frac{MM_i}{V_N} \quad (40)$$

Tabela 7 - Comparação entre os valores calculados e de referência das concentrações dos gases de combustão.

| Componentes | Concentração Calculada (mg/Nm ³) | Concentração de referência (mg/Nm ³) (VAKKILAINEN, 2017) |
|------------------|---|--|
| CO | 0,078 | 100-600 |
| CO ₂ | 277221 | 150000-200000 |
| N ₂ O | 0.025 | 0-1 |
| NO _x | 193,48 | 100-400 |
| SO _x | 63,41 | 250-400 |

Percebe-se que, embora os valores absolutos da concentração de CO₂ e CO não estejam dentro da faixa de valores típicos para as emissões dada por Vakkilainen (2017), a ordem de grandeza da concentração dos produtos é similar aos valores de referência. A concentração de CO calculada foi menor que a referência pois a formação do CO se dá por dois fatores principais: combustão incompleta da biomassa, devido à mistura insuficiente do combustível com o oxigênio em pontos específicos do leito de combustível (VAKKILAINEN, 2017), e pela elevação da temperatura em pontos

específicos do leito, uma vez que a formação de CO é favorecida a altas temperaturas locais (BARATIERI et al., 2008). A metodologia adotada considera que a temperatura e as composições são homogêneas no interior do volume de controle. Assim, os efeitos associados a diferenças locais de temperatura e misturas não ideais não são consideradas na metodologia adotada, o que explica a discrepância dos valores. Quanto aos gases de enxofre (SOx), a concentração foi menor que os valores de referência. Porém, isso se deu pela quantidade pequena de enxofre presente na biomassa, uma vez que o modelo determina que todo o enxofre presente é convertido em SOx. Além da consideração do equilíbrio, o valor do número de mols das espécies de menor concentração é muito menor que os compostos de maior concentração (CO₂, H₂O, O₂ e N₂), de forma que os erros de arredondamento e truncamento nos cálculos para a minimização da energia de Gibbs têm um peso maior na incerteza do cálculo dessas espécies (PINTO; LAGE, 1997). Embora o modelo de minimização da energia de Gibbs não dê um resultado acurado para a emissão de compostos poluentes formados em menor concentração, ele descreve satisfatoriamente o processo de combustão completa da biomassa, indicando a formação majoritária de CO₂ e H₂O e a concentração de O₂ vindo do excesso de ar empregado. Então, para fins de análises energéticas, o modelo de minimização da energia de Gibbs pode ser utilizado para o processo de combustão.

6.2 ANÁLISE EXERGÉTICA

Na Tabela 8 estão evidenciados os fluxos de energia e exergia a geração de entropia e a destruição de exergia para cada volume de controle. A destruição de exergia foi calculada tanto pela análise de exergia convencional (Equação 30) quanto pelo cálculo da destruição de exergia pelo termo de geração de entropia (Equação 31). Para uma análise mais detalhada, a destruição de exergia foi calculada aplicando-se a Equação 30 para cada fluxo separado de material. O calor trocado pelos fluxos de material (\dot{Q}_j) foi calculado com referência pelo balanço de energia nas correntes de água e vapor (Equação 30), uma vez que a medição e coleta dos dados para a água nas formas de líquido e vapor são mais acurados e confiáveis. Sabendo-se o valor do calor trocado entre as correntes e a temperatura do gás de combustão na entrada do volume de controle, a temperatura do gás de combustão na saída é calculada por balanço de energia de maneira conforme mostra a Figura 18.

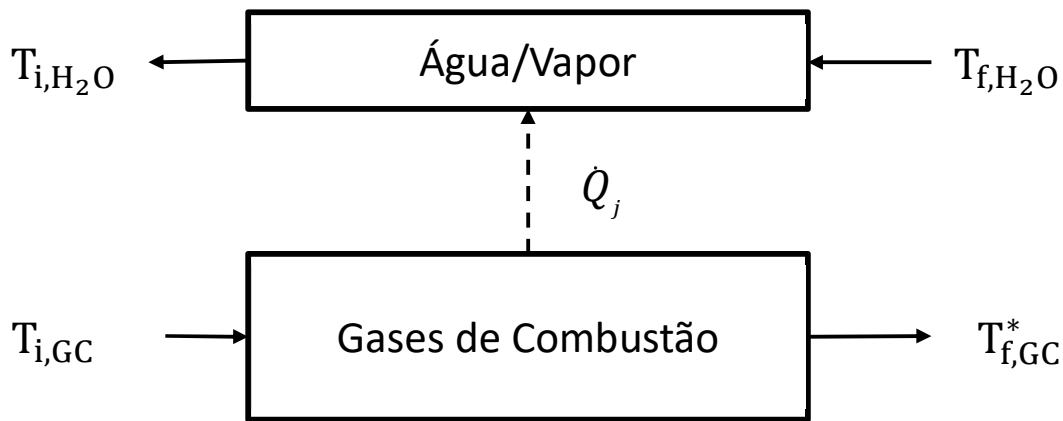


Figura 18 - Representação esquemática do cálculo da temperatura dos gases de combustão. *Temperatura calculada.

Para o cálculo da transferência de exergia por troca de calor (Equação 24), assumiu-se que a temperatura em que a troca térmica ocorre (T_j) foi o maior valor de temperatura dos gases de combustão em contato com esses volumes de controle.

Só se observou uma diferença considerável no cálculo da destruição de exergia por balanço de exergia e pelo termo de geração de entropia na fornalha. Isso provavelmente se deu pelo fato das maiores irreversibilidades ocorrerem no processo de combustão da biomassa na fornalha, e o balanço de entropia convencional não pôde representar satisfatoriamente a integridade dos fenômenos geradores de entropia. Além da reação de combustão intrinsecamente ser uma grande fonte de irreversibilidades, ela acontece com um combustível sólido, que requer um alto grau de turbulência no sistema para promover a mistura do combustível com o oxigênio presente no ar, o que sugere que uma abordagem mais detalhada que considere os parâmetros dos fenômenos de transporte que ocorrem dentro da fornalha é necessária para que se obtenha com maior fidelidade o valor da geração de entropia, como mostrado por Datta e Som (2008). Para a análise de eficiência exergética, nos volumes de controle, foi assumido o valor de destruição de exergia calculado pelo balanço de exergia convencional.

Nos volumes do controle 2 até 7, os valores calculados pelos dois métodos foram similares, especialmente os valores relativos à água e vapor. Isso se deve principalmente à maior simplicidade do sistema e homogeneidade dos materiais, cujas propriedades são mais simples de se calcular. Em contraste com a fornalha, nesses volumes de controle a maior destruição de exergia se deu nas correntes de água e vapor, indicando que a destruição de exergia nos gases de combustão são menores após a reação de combustão.

Tabela 8 - Análise exergetica dos volumes de controle.

| Volume de Controle | Material | Q_j kJ/s | S_{gen} kJ/s.K | E_e kJ/s | E_s kJ/s | E_Q kJ/s | E_D kJ/s | E_{D,s} |
|-------------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1. Fonalha e paredes d'água | BM/GC | -18405 | 38,3465 | 50551 | 18005 | 14100 | 18445 | 11433 |
| | Ar | - | - | 941 | - | - | - | - |
| | W | 18405 | 18,1752 | 4728 | 14160 | 17269 | 5423 | 5419 |
| 2. Superaquecedor primário | GC | -4555 | 0,2553 | 18005 | 14579 | 3167 | 259 | 76,1 |
| | W | 4555 | 3,5104 | 13038 | 15339 | 3348 | 1047 | 1047 |
| 3. Dessuper- aquecedor | W | 0,0 | 0,8701 | 15409 | 15149 | 0 | 259 | 259,4 |
| 4. Superaquecedor secundário | GC | -4969 | 0,4670 | 14579 | 11047 | 3424 | 108 | 139 |
| | W | 4969 | 2,5365 | 15149 | 17817 | 3424 | 756 | 756 |
| 5. Tubulões | GC | -4308 | 0,4526 | 11047 | 8154 | 2720 | 173 | 135 |
| | W | 4308 | 1,2453 | 2953 | 5303 | 2720 | 369 | 371 |
| 6. Economizador | GC | -6196 | 1,6882 | 8154 | 4574 | 3021 | 558 | 503 |
| | W | 6196 | 3,1695 | 877 | 2953 | 3021 | 945 | 945 |
| 7. Preaquecedor de ar | CG | -3372 | 0,9238 | 4574 | 3143 | 1150 | 281 | 275 |
| | Ar | 3372 | 0,8781 | 62 | 950 | 1150 | 262 | 262 |
| 8. Caldeira | BM | - | - | 50551 | - | - | - | - |
| | Ar | 3372 | 0,8781 | 62 | - | 1149,8 | 262 | 262 |
| | W | 38432 | 34,3400 | 1037 | 18793 | 26613 | 8857 | 10239 |
| | GC | 41804 | 42,1334 | - | 3143 | 27583 | 19886 | 12562 |

Na Figura 19 estão mostrados os fluxos de exergia da fonalha da caldeira até o economizador. O diagrama evidencia que as maiores destruições de exergia ocorrem na caldeira e nas paredes d'água. Como não se há dados ou estimativa da perda térmica da caldeira para o ambiente, não é possível saber o quanto da destruição de exergia nas paredes d'água pode ser uma perda de exergia por dissipação de calor, possivelmente evitável por um melhor isolamento. Já a fonalha, que é totalmente circundada pelas paredes d'água, pode-se assumir que praticamente toda a destruição de exergia se deu pelas irreversibilidades inerentes ao processo de combustão. Uma investigação mais detalhada dos parâmetros operacionais da fonalha, inclusive os relacionados aos fenômenos de transporte, se mostra necessária para se investigar a destruição de exergia na fonalha. Uma vez que as irreversibilidades podem altamente dependente de parâmetros específicos para a fonalha, essa investigação resultaria em resultados mais robustos caso seja feita baseada em dados reais de operação.

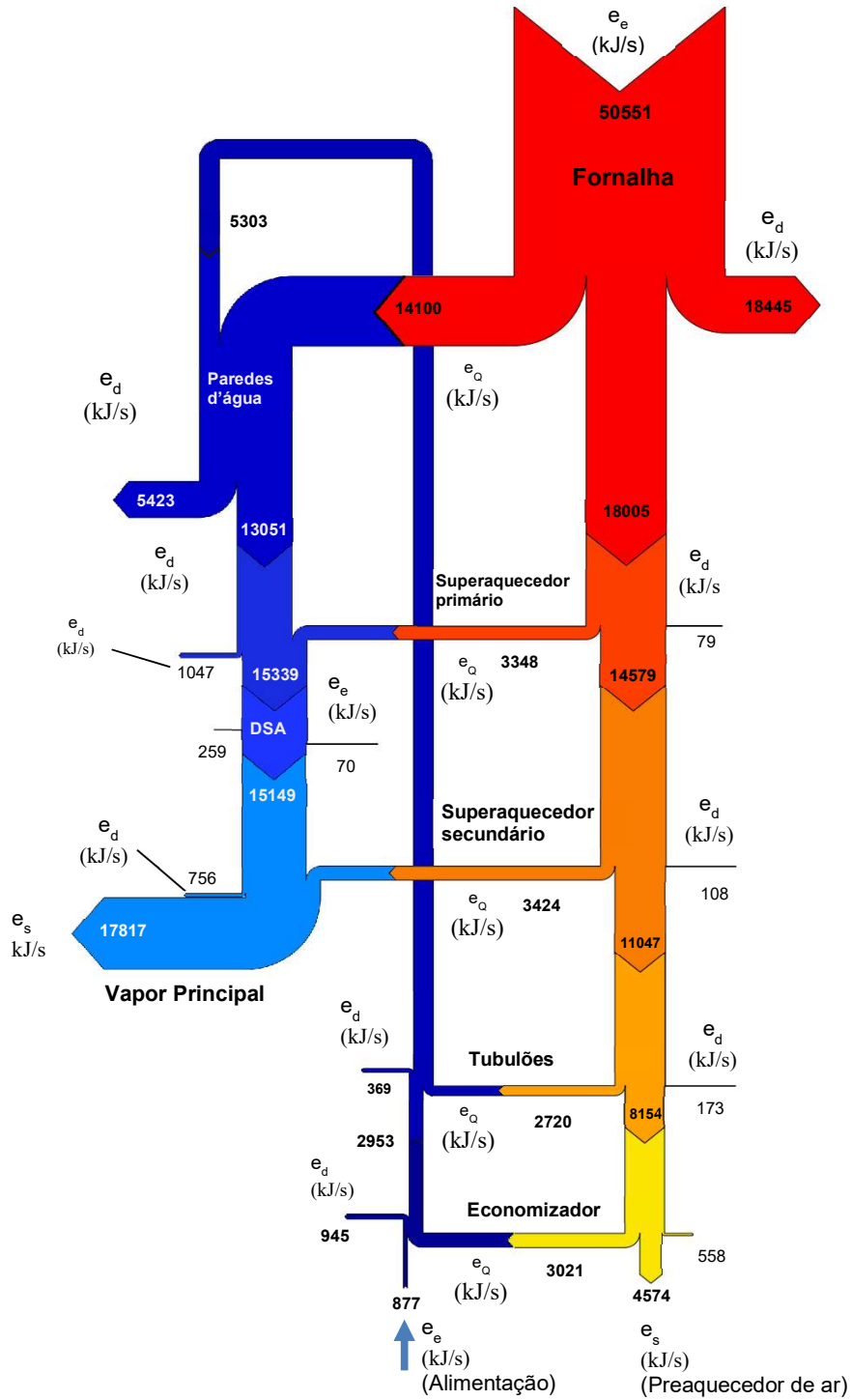


Figura 19 - Fluxos de exergia dentro da caldeira.

Além da fornalha, o economizador, o superaquecedor primário e o superaquecedor secundário foram os que apresentaram a maior destruição de exergia, respectivamente. Considerando-se que, antes das paredes d'água, a água se encontra na fase líquida e, após as paredes d'água, na fase de vapor, os resultados indicam que a destruição de exergia foi maior em temperaturas menores da água e do vapor. Estudos mais detalhados nesses equipamentos podem ser efetuados para se entender e se mitigar a destruição de exergia. Mesmo que a destruição de exergia tenha sido menor que na fornalha, esses equipamentos trabalham em condições menos agressivas e são mais fáceis de controlar do que na fornalha, o que os tornam um potencial para receber uma manutenção para se obter uma maior eficiência exérgica.

6.2.1 Análise das eficiências energética e exérgica

A fim de se avaliar a eficiência da caldeira, foram calculadas as eficiências energética e exérgica da caldeira, bem como as eficiências exérgicas de seus componentes separadamente. Tomando-se a caldeira como um todo (VC 8), têm-se as eficiências energética e exérgica, pelas Equações 41 e 42, respectivamente.

$$\eta = \frac{\sum \dot{Q}_j}{\dot{m}_1 \cdot PCI_{BM}} = \frac{4,1804 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{3,07 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 16,1 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}} = 0,8464 = 84,64\% \quad (41)$$

Assim, a eficiência energética calculada da caldeira foi de 0,8464. Ou seja, 84,64% da energia proveniente da biomassa é aproveitada pelo fluido de trabalho. Este resultado está coerente com valores encontrados na literatura para eficiência energética de caldeiras: França (2004) encontrou uma eficiência energética de 88,06% para uma caldeira que usa gás de alto forno e alcatrão como combustíveis e Dantas (2010) encontrou eficiências de 82% a 75% para caldeiras que opera a bagaço de cana-de-açúcar. A eficiência exérgica (Equação 42) é calculada a partir da destruição de exergia total da caldeira.

$$\epsilon_i = 1 - \frac{E_d}{E_e} = 1 - \frac{2,97 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}}{5,165 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}} = 0,4247 = 42,47\% \quad (42)$$

A eficiência exérgica mostra que apenas 42,47% do potencial para a produção de trabalho presente no combustível é de fato aproveitado pelo fluido de trabalho, o que evidencia a presença de irreversibilidades na caldeira. Valores de eficiência exérgica para 12 caldeiras de biomassa encontradas na literatura e elencados por Oztop (2016)

variam de 36% a 49%, o que indica que o valor da eficiência encontrada neste estudo está coerente com sistemas similares.

Os fluxos totais de exergia para os volumes de controle, assim como as eficiências calculadas, são mostrados na Tabela 9. Como as eficiências foram calculadas no volume de controle inteiro, a transferência de exergia por calor não foi contabilizada. As eficiências foram comparadas com um modelo desenvolvido por Li et al. (2015), que realizou uma análise de exergia em uma caldeira de biomassa similar, com capacidade nominal de produção de 54.5 kg/s de vapor a 106.9 e 512°C.

Tabela 9 - Análise da eficiência exergética dos volumes de controle.

| Volume de controle | E_{in} (kW) | E_{out} (kW) | E_D (kW) | ϵ | ϵ (Li et al., 2015) |
|------------------------------|---------------|----------------|------------|---------------|---------------------------------|
| 1. Forno/Paredes d'água | 55864 | 31056 | 24806 | 0,5559 | 0,5300 |
| 2. Superaquecedor primário | 31043 | 29918 | 1125 | 0,9638 | 0,6610* |
| 3. Dessuperaquecedor | 15408 | 15149 | 259 | 0,9832 | - |
| 4. Superaquecedor secundário | 29728 | 28864 | 864 | 0,9709 | 0,7710 |
| 5. Tubulões | 13999 | 13457 | 542 | 0,9613 | 0,8040 |
| 6. Economizador | 9030 | 7527 | 1503 | 0,8335 | 0,8430 |
| 7. Preaquecedor de ar | 4636 | 4093 | 543 | 0,8829 | 0,8550 |
| 8. Caldeira | 51650 | 22483 | 29642 | 0,4247 | 0,3424 |

*O volume de controle adotado por Li et al.(2015) contabilizou a eficiência das paredes d'água e do superaquecedor primário combinados.

A comparação entre a eficiência exergética obtida neste estudo com o estudo feito por Li et al. (2015) é mostrada na Figura 20. O volume de controle 2 (VC 2) foi adaptado para se fazer a comparação, em que o valor da eficiência do volume de controle combinado das paredes d'água e do superaquecedor primário foi de 0,7417. A análise mostrou que as eficiências foram similares às encontradas por Li et al. (2015), exceto no superaquecedor secundário e no tubulão d'água, onde a eficiência encontrada neste estudo foi ligeiramente maior. Com exceção do economizador, todas as eficiências encontradas neste estudo foram ligeiramente maiores que as encontradas por Li et al. (2015). Embora a caldeira estudada pelo último autor tenha uma maior capacidade de produção de vapor e uma maior potência de operação -parâmetros que tendem a aumentar a eficiência- o conteúdo de umidade da biomassa utilizada foi significativamente maior que a utilizada neste estudo (33% e 12%, respectivamente), que explica a maior eficiência encontrada. A comparação dos resultados permite concluir que o modelo de minimização da energia de Gibbs pode ser usado com sucesso para o cálculo da composição dos gases de combustão de uma caldeira de biomassa de grelha, podendo o modelo ser adaptado para uso em sistemas de gaseificação.

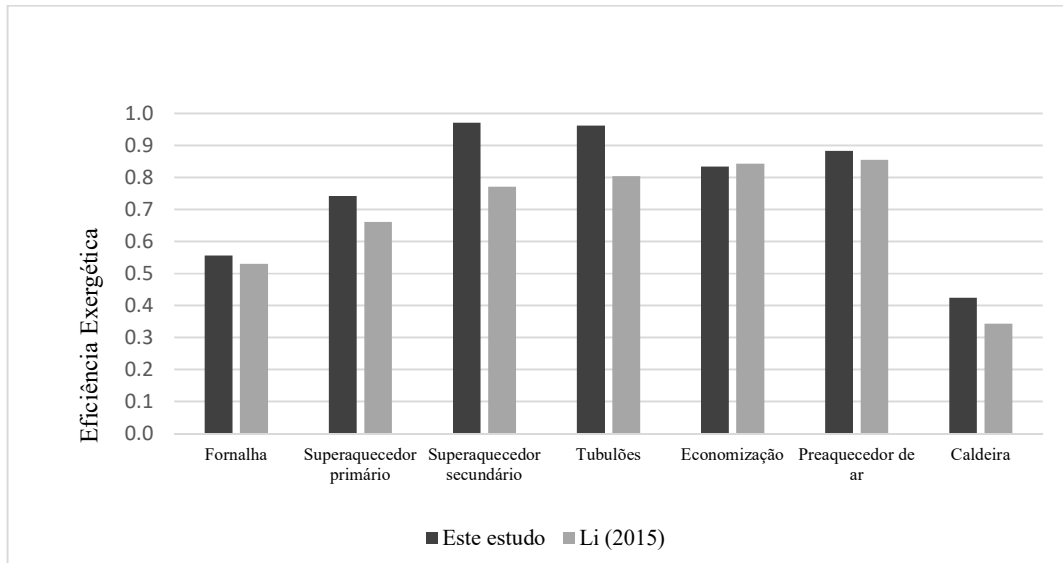


Figura 20 - Comparação entre as eficiências exergéticas.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um modelo detalhado para a análise de exergia numa caldeira de biomassa baseado em dados reais de operação foi desenvolvido. Devido ao crescente número de estudos envolvendo análise exergética, este trabalho pode ser um referencial teórico para a análise exergética em caldeiras, uma vez que se buscou um detalhamento maior na descrição do sistema em relação aos trabalhos encontrados na literatura a respeito do tema. A partir de dados reais de operação, o modelo foi capaz de avaliar a eficiência energética e exergética da caldeira considerando-se uma operação em regime permanente. A visita técnica e o uso de dados reais de operação, além de possibilitar o estudo de sistemas já em operação, pôde estabelecer uma ponte entre o ambiente industrial e o acadêmico, contribuindo positivamente para a qualidade do trabalho de ambos os ambientes.

A minimização da energia de Gibbs possibilitou o cálculo da composição do sistema e permite que esse tipo de análise seja adaptada também para sistemas de gaseificação. O modelo também pôde estimar a temperatura da fornalha, a temperatura adiabática de chama do sistema, e estimar com relativo sucesso a temperatura dos gases de combustão. Esses parâmetros, além de relevantes na rotina industrial, são de difícil obtenção e/ou medição, dessa forma o modelo também pôde contribuir para um melhor entendimento do sistema.

A análise de exergia mostrou que a maior destruição de exergia do sistema se dá na fornalha, devido à alta irreversibilidade inerente ao processo de combustão. Embora os resultados obtidos e os dados da literatura reportem que a maior irreversibilidade se dá na fornalha da caldeira, estando nela maior potencial para melhora de eficiência, os resultados indicaram que uma análise detalhada em outras partes da caldeira também pode contribuir para a melhora da eficiência, visto que nos componentes da caldeira que contém água e vapor há uma parcela considerável de destruição de exergia que ainda pode ser mitigada. É importante notar que esses componentes, em que os fluxos de água e vapor apresentaram destruição de exergia muito maior que os gases de combustão, são de mais fácil operação e manutenção, uma vez que é operacionalmente mais simples modificar parâmetros do fluido de trabalho do que dos gases de combustão.

A comparação das eficiências com os resultados obtidos por um modelo similar na literatura mostraram eficiências de ordem de grandeza similares, o que contribui para a validação do modelo.

Enfim, espera-se que, além da contribuição da análise exergética para o sistema específico estudado, o modelo desenvolvido contribua com a construção e disseminação do

conhecimento referente à análise exergética na comunidade científica, especialmente por se tratar de um tema incipiente e de uso crescente na literatura.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que a caldeira de biomassa é responsável por suprir a variação da demanda de vapor pelo processo Kraft, ela opera em condições que, mesmo podendo ser descrita como em estado estacionário, pode sofrer variações significativas em seus parâmetros de operação, como as vazões de ar, biomassa e, principalmente, de vapor produzido. Além disso, a biomassa é um combustível cuja composição pode sofrer variações consideráveis, tornando a análise da eficiência energética da caldeira concomitantemente à sua operação uma difícil tarefa. O modelo desenvolvido neste trabalho considerou uma caldeira operando em regime permanente, e como mostrado em 6.1, as propriedades calculadas dos gases de combustão são diretamente dependentes dos parâmetros de operação da caldeira, sendo que qualquer mudança em alguma variável operacional interferirá na composição e temperatura dos gases de combustão e, se tratando de um modelo com partes interdependentes, também haverá interferência na análise de todos os volumes de controle adotados.

Assim, uma análise do efeito da variação das condições operacionais na eficiência exergética deve ser feita de maneira muito criteriosa, uma vez que, na rotina operacional, a mudança em uma variável operacional (geralmente induzida por uma variação na demanda da planta) resulta na necessidade de se ajustar uma outra variável praticamente de forma instantânea. Dessa forma, resultados obtidos pela simples modificação de uma variável operacional podem não refletir a realidade de operação da caldeira, e o efeito na eficiência pode não ser algo operacionalmente viável. Além disso, o modelo conta com rotinas numéricas cuja efetividade pode ser sensível à variação de parâmetros operacionais, especialmente a umidade do combustível.

Sugere-se para trabalhos futuros um refinamento matemático aliado a um estudo minucioso da rotina operacional da caldeira, para se conferir robustez ao modelo matemático e torná-lo capaz de avaliar a eficiência da caldeira levando em conta suas variações, o que poderia possibilitar o uso do modelo mesmo durante a operação da caldeira.

Devido ao sucesso da metodologia da minimização da Energia de Gibbs para o cálculo da composição do gás de síntese em sistemas de gaseificação, também se sugere a adaptação do modelo para a realização da análise exergética em sistemas de gaseificação,

uma vez que gaseificadores são geralmente são mais simples que caldeiras e a análise da variação da eficiência com os parâmetros operacionais é menos complexa.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, T. N. **Kraft Recovery Boilers**. 1ª ed. Atlanta, USA: TAPPI Press, 1997.
- ALTAFINI, C. R.; WANDER, P. R.; BARRETO, R. M. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2763–2777, 2003.
- ARTEAGA-PÉREZ, L. E. et al. Energy and exergy analysis of a sugar cane bagasse gasifier integrated to a solid oxide fuel cell based on a quasi-equilibrium approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1121–1132, 2013.
- ASSUNPÇÃO, R. M. V. et al. Polpação química. In: **Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação de Pasta Celulística**. 2ª ed. São Paulo: IPT - Senai, 1988.
- ASTM, A. S. FOR T. AND M. Standards Methods for Gross Calorific Value of Solid Fuel by the Adiabatic Bomb Calorimeter. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.l.: s.n.].
- AYDIN, E. S.; YUCEL, O.; SADIKOGLU, H. Development of a semi-empirical equilibrium model for downdraft gasification systems. **Energy**, v. 130, p. 86–98, 2017.
- BAIRD, C; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 5th. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2012.
- BARATIERI, M. et al. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7063–7073, 2008.
- BATTLE, E. H. An empirical method for estimating the entropy of formation and the absolute entropy of dried microbial biomass for use in studies on the thermodynamics of microbial growth. **Thermochimica Acta**, v. 326, n. 1–2, p. 7–15, 1999.
- BEHBAHANINIA, A.; RAMEZANI, S.; LOTFI HEJRANDOOST, M. A loss method for exergy auditing of steam boilers. **Energy**, v. 140, p. 253–260, 2017.
- BOYAGHCHI, F. A.; MOLAIE, H. Sensitivity analysis of exergy destruction in a real combined cycle power plant based on advanced exergy method. **Energy Conversion and Management**, v. 99, p. 374–386, 2015.
- BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A uni@ed correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, p. 1051–1063, 2002.
- CONAMA. **Resolução nº436**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 12 set.

2017.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. 1. ed. Campinas - SP: Editora Unicamp, 2008.

COSTA, A. O. S. DA. **Descrição matemática da caldeira de recuperação**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2004.

COSTA, A. O. S. DA; BISCAIA JR, E. C.; LIMA, E. L. Chemical Composition Determination at the Bottom Region of a Recovery Boiler Furnace by Direct Minimization of Gibbs Free Energy. p. 477–484, 2005.

DANTAS, D. N. **Uso da biomassa da cana-de-açúcar para geração de energia elétrica: análise energética, exergética e ambiental de sistemas de cogeração em sucroalcooleiras do interior paulista**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

DE SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operations**. 2ª ed. [s.l.] CRC Press, 2010.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético nacional 2016: Ano base 2015**. Rio de Janeiro - RJ: [s.n.]. Disponível em: <www.epe.gov.br>.

FERREIRA, D. J. O. Modelagem de caldeira de recuperação química kraft. **Tese de doutorado para doutor em ciências.**, p. 209, 2013.

FOURNEL, S. et al. Predicting gaseous emissions from small-scale combustion of agricultural biomass fuels. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 165–172, 2015.

FRAN, C. R. “análise energética e exergética de uma central termelétrica”. 2004.

GAGLIANO, A. et al. Development of an Equilibrium-based Model of Gasification of Biomass by Aspen Plus. **Energy Procedia**, v. 111, p. 1010–1019, 2017.

GAMBAROTTA, A.; MORINI, M.; ZUBANI, A. A non-stoichiometric equilibrium model for the simulation of the biomass gasification process. **Applied Energy**, n. January, p. 1–9, 2017.

GAÑAN, J. et al. Determination of the energy potential of gases produced in the pyrolysis processes of the vegetal carbon manufacture industry. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 711–720, 2006.

IEA, I. E. A. Renewables information: Overview 2017. **IEA Statistics**, p. 8, 2017.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. **Energy**, v. 32, p. 1660–1669, 2007.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 1345–1356, 2008.

- JAYAH, T. H. et al. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 459–469, 2003.
- KOTAS, T. J. **The exergy method of thermal plant analysis**. [s.l.] Elsevier, 2013.
- LEFEBVRE, B.; SANTYR, G. Chemical Recovery - Equipment. In: **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes**. 3^a ed. Atlanta, USA: TAPPI Press, 1992.
- LEPPA, K. A comparison of European and US combustion systems using biomass. In: **Progress in Biomass Conversion**. New York: Academic Press, 1982. p. 77–104.
- LI, C. et al. Biomass boiler energy conversion system analysis with the aid of exergy-based methods. **Energy Conversion and Management**, v. 103, p. 665–673, 2015.
- LIU, F. et al. Exergy analysis of a new lignocellulosic biomass-based polygeneration system. **Energy**, 2017.
- MCBRIDE, J.; RENO, A. NASA Technical Memorandum 4513. 1993.
- MELGAR, A. et al. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. v. 48, p. 59–67, 2007.
- MENDIBURU, A. Z. et al. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models. **Energy**, v. 71, p. 624–637, 2014.
- MORAN, M. J. et al. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 7th. ed. [s.l.] Don Fowley, 2011.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. 6^a ed. [s.l.] Gen-LTC, 2008.
- MORRIS, D. R.; SZARGUT, J. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. **Energy**, v. 11, n. 8, p. 733–755, 1986.
- MOZAFARI, A. et al. Thermodynamic modeling and optimization of thermolysis and air gasification of waste tire. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 126, n. December 2016, p. 415–422, 2017.
- 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.
- OZTOP, H. F. Exergy Analysis of a circulating fluidized bed boiler cogeneration power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 120, p. 346–357, 2016.
- PEDUZZI, E.; BOISSONNET, G.; MARÉCHAL, F. Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. **Fuel**, v. 181, p. 207–217, 2016.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. [s.l: s.n.].

RAJH, B. et al. Advanced modelling and testing of a 13 MWth waste wood-fired grate boiler with recycled flue gas. **Energy Conversion and Management**, v. 125, p. 230–241, 2016.

ROCHA, E. P. A. et al. An Analysis of Brazilian Biomass Focusing on Thermochemical Conversion for Energy Production. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 7975–7984, 2015.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011.

SAIDUR, R.; AHAMED, J. U.; MASJUKI, H. H. Energy, exergy and economic analysis of industrial boilers. **Energy Policy**, v. 38, n. 5, p. 2188–2197, 2010.

SHAFIZADEH, F. *The Chemistry of Pyrolysis and Combustion*. p. 489–529, 1984.

SILVA, W. L. et al. Reduction efficiency prediction of cenibra's recovery boiler by direct minimization of gibbs free energy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 03, p. 603–611, 2008.

SINGH, K.; ZONDLO, J. Characterization of fuel properties for coal and torrefied biomass mixtures. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 4, p. 505–512, 2017.

SOM, S. K.; DATTA, A. Thermodynamic irreversibilities and exergy balance in combustion processes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 3, p. 351–376, 2008.

TOPAL, H. et al. Exergy analysis of a circulating fluidized bed power plant co-firing with olive pits: A case study of power plant in Turkey. **Energy**, 2017.

TSATSARONIS, G.; PARK, M. H. On avoidable and unavoidable exergy destructions and investment costs in thermal systems. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 9–12, p. 1259–1270, 2002.

TSUPARI, E. et al. Estimation of annual CH₄ and N₂O emissions from fluidised bed combustion: an advanced measurement-based method and its application to. p. 1–27, 2007.

TURETTA, L. F.; COSTA JR, E. F. DA; COSTA, A. O. S. DA. Montagem e resolução de problema de otimização não linear restrito para prever a composição dos... n. April, 2017.

VAKKILAINEN, E. **Kraft recovery boilers: Principles and practice, 2nd ed.** [s.l: s.n.].

VAKKILAINEN, E. K. **Steam Generation from Biomass - Construction and Design of Large Boilers**. 1^a ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2017.

VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC Editora, 2000.

WARK, K. **Advanced Thermodynamics for Engineers**. New York: McGraw-Hill, 1995.

WTE, W. TO E. **Waste to Energy**. Disponível em: <http://www.wastetoenergy.it/page.asp?Id=Prog_Formo&lang=EN&mnu=2>. Acesso em: 9 set. 2017.

YIN, C.; ROSENDAHL, L. A.; KÆR, S. K. Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 725–754, 2008.

ZHANG, Y. et al. An expeditious methodology for estimating the exergy of woody biomass by means of heating values. **Fuel**, v. 159, p. 712–719, 2015.