

Efeito da reação de calcinação nas análises energética e exergetica de um forno rotativo empregado na produção de clínquer

(Effect of the calcination reaction on the energy and exergy analysis of a rotary kiln used in the production of clinker)

T. F. Anacleto^{1*}, L. F. Turetta¹, E. F. da Costa Jr.¹, A. O. S. da Costa¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Programas de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Química, Belo Horizonte, MG, Brasil

Resumo

A produção do cimento exige um grande consumo energético. A principal etapa desse processo é a clinquerização, onde ocorre a produção do clínquer, que é realizada em forno rotativo. Estudos publicados em literatura especializada indicam que parte significativa da energia gasta no processo produtivo do cimento é utilizada nesta parte do sistema. Em vista disso, é relevante o estudo sobre a utilização da energia disponibilizada para a operação do forno rotativo. Diversos autores realizaram a modelagem matemática de fornos rotativos objetivando analisar as eficiências energética e exergetica desse equipamento. Neste trabalho, partindo-se de um estudo anterior, foi proposta uma metodologia para o cálculo das eficiências energética e exergetica de um forno empregado na produção do clínquer. Foram adicionadas as reações envolvidas na calcinação e clinquerização, o que tornou a descrição do processo mais realista. Essas alterações afetaram significativamente os valores das eficiências obtidas anteriormente.

Palavras-chave: análise energética, análise exergetica, forno rotativo de clínquer, cimento.

Abstract

The production of cement requires high energy consumption. The main process of cement production is the clinker production called clinkerization. This process occurs in a rotary kiln. Previous studies indicate that a considerable part of the energy spent in the cement production process is used in clinker production. Thus, the study on the use of the energy available for the operation of the rotary kiln is relevant. Several authors used mathematical modeling of rotary kilns to analyze the energy and exergy efficiencies of this equipment. In this study, it was proposed a methodology to calculate the energy and exergy efficiencies of a kiln used in clinker production. The reactions involved in calcination and clinkerization were added and this modification resulted in a more realistic process description. These changes significantly affected the efficiency values previously obtained.

Keywords: exergetic analysis, energetic analysis, clinker rotary kiln, cement.

INTRODUÇÃO

A produção de cimento referente aos 20 maiores países produtores mundiais no ano de 2015 foi estimada em 3,5 bilhões de toneladas, conforme os dados mais recentes disponibilizados pela Associação Europeia de Cimento [1]. Uma produção desta magnitude exige um grande consumo energético [2]. A principal etapa na produção de cimento é a clinquerização, na qual ocorre a produção do clínquer [3]. Um estudo realizado em uma indústria cimenteira do Marrocos demonstrou que cerca de 35% da energia total fornecida à planta foi utilizada nessa etapa [4]. Além disso, com base nos dados da GNR (Getting the Numbers Right) para o ano de 2014, a demanda energética mundial média para a etapa de clinquerização foi de 3510 MJ/ton de clínquer [5]. Em vista disso, infere-se que é relevante um estudo que analise a utilização da energia disponibilizada para este sistema.

O forno rotativo de clínquer faz parte da unidade de piroprocessamento [3, 6-8]. Essa unidade é composta pela torre de ciclones, onde ocorre o pré-aquecimento, pelo forno e por um resfriador [8], conforme o esquema ilustrado na Fig. 1. No processo, a farinha passa inicialmente pela torre de ciclones. Nessa etapa, parte do carbonato de cálcio se decompõe por uma reação denominada calcinação. Em seguida, a farinha pré-calcinada passa pelo forno rotativo, onde ocorre o restante da calcinação e as reações de formação do clínquer. Finalmente, o clínquer formado é resfriado [9]. Neste processo, os gases de combustão fluem em contracorrente. Eles são gerados principalmente no forno e deixam o sistema pelo topo da torre de ciclones. Aplicando a primeira e a segunda leis da termodinâmica ao forno, é possível realizar uma análise energética e exergetica do processo de clinquerização [11]. A análise de energia é realizada com base apenas na primeira lei da termodinâmica. Isso faz com que nessa análise as perdas de energia devido às irreversibilidades do processo sejam omitidas. Por outro lado, a análise da exergia é capaz de evidenciar a degradação

*tulioeq@gmail.com

da energia envolvida no processo quantitativamente [12]. Isso ocorre porque ela leva em consideração a união entre as duas leis enunciadas. Ou ainda, a junção do equacionamento dessas leis resulta em uma equação que possibilita explicitar a quantidade de energia que se torna indisponível para a realização de trabalho quando um determinado processo é realizado. Logo, a exergia indica o trabalho máximo que pode ser realizado empregando o processo e que, devido às inerentes irreversibilidades do sistema, se torna indisponível. A exergia é uma propriedade termodinâmica. Sua avaliação se dá tradicionalmente em relação a um estado de referência denominado frequentemente de estado morto [13]. Um sistema no estado morto está sob as mesmas temperatura e pressão do ambiente, bem como em repouso em relação ao mesmo. Dessa forma, não há interação entre sistema e ambiente.

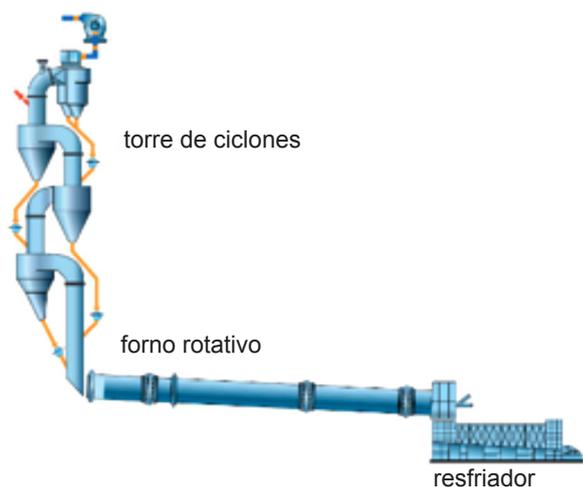


Figura 1: Unidade de piroprocessamento; adaptado de [10].
[Figure 1: Pyroprocessing unit; adapted from [10].]

Devido à importância dos fornos rotativos de clínquer na produção de cimento, diversos autores realizaram a modelagem desse equipamento com o intuito de realizar os balanços de massa, energia e exergia [10-12, 14]. A partir desses balanços, é possível calcular as eficiências energética e exérgica do forno. Contudo, os autores apresentam diferentes equacionamentos para a realização dos balanços. Além disso, são realizadas diferentes considerações. Certas abordagens não consideram as reações químicas que ocorrem no forno [11, 12, 14]. Outros autores consideram apenas as reações de clínquerização [10]. Em vista disso, neste trabalho foi escolhido um estudo prévio como base. As modificações realizadas são comparadas com esse mesmo estudo. Assim, é possível se obter uma análise mais realista. Tais alterações são feitas considerando principalmente informações reportadas por profissionais da indústria. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é realizar os cálculos das eficiências energética e exérgica para um forno rotativo de clínquer, considerando os dados disponíveis e a modelagem utilizada em um estudo prévio [12]. Contudo, neste trabalho, diferente do que é reportado no estudo analisado [12], são consideradas reações

envolvidas na calcinação e clínquerização. A influência da consideração de tais reações nas eficiências, especialmente a reação de calcinação, é analisada.

METODOLOGIA

Para que fosse possível analisar as eficiências energéticas e exérgicas, o volume de controle (VC) adotado para o estudo foi o forno rotativo esquematizado na Fig. 2. As correntes de entrada e saída consideradas também são esquematizadas na Fig. 2. Para a realização dos balanços de massa, energia e exergia foram adotadas as seguintes considerações: i) o sistema opera em regime permanente; ii) as variações de energia e exergia cinética e potencial são insignificantes; iii) não ocorrem variações de pressão ou de volume (fronteiras do forno rígidas); iv) não há transferência de energia na forma de trabalho através das fronteiras do sistema; v) não há exergia associada na forma de trabalho através das fronteiras do sistema; e vi) as exergias químicas específicas dos componentes foram desconsideradas. Considerou-se apenas a exergia química envolvida na reação de combustão dos componentes do combustível, contabilizada no termo da exergia de entrada. O estudo prévio [12] informa as composições, vazões mássicas e as temperaturas de cada corrente. Contudo, os valores de capacidade calorífica não são informados. Neste trabalho, foram utilizados os valores fornecidos pelo National Institute of Standards and Technology [15].

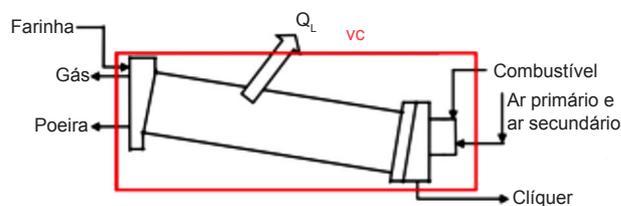


Figura 2: Volume de controle utilizado para a modelagem.
[Figure 2: Control volume used for the modeling.]

Balanço de massa e energia: o balanço de massa global pode ser descrito pelas Eqs. A e B:

$$\sum m_{\text{entra}} = \sum m_{\text{sai}} \quad (\text{A})$$

$$\frac{\sum m_{\text{farinha}} + \sum m_{\text{combustível}} + \sum m_{\text{mar}}}{\sum m_{\text{clíquer}} + \sum m_{\text{poeira}} + \sum m_{\text{gases}}} \quad (\text{B})$$

Os dados reportados da literatura referentes à composição, vazão mássica e temperatura [12] estão apresentados na Tabela AI (Apêndice). O balanço de energia para esse processo pode ser descrito pela Eq. C [13, 16-19]:

$$\sum m_{\text{entra}} \cdot h_{\text{entra}} = \sum m_{\text{sai}} \cdot h_{\text{sai}} + \sum Q \quad (\text{C})$$

Neste trabalho, a perda de calor pelas paredes do forno foi determinada pela diferença entre os outros dois termos, correspondentes à energia que entra e deixa o sistema

em função do fluxo de massa. A eficiência energética do processo foi calculada pela Eq. D [10, 12]:

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

Balço de exergia: a exergia é uma propriedade termodinâmica. Assim, seu valor independe do histórico do sistema e por isso tradicionalmente os autores separam os diferentes tipos (efeitos) de exergia presentes no processo, e estes são computados separadamente. Neste estudo, a contribuição para a exergia total (ϵ_{tot}) de um fluxo de matéria foi dividida em duas parcelas: exergia específica termomecânica (ϵ_f^{TM}) e exergia específica química (ϵ_f^{CH}) [11], conforme explicitado nas Eqs. E a G:

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_f^{TM} + \epsilon_f^{CH} \quad (E)$$

$$\epsilon_f^{CH} = (\mu_{i0} - \mu_{i00}) \quad (F)$$

$$\epsilon_f^{TM} = \epsilon_f^{PH} + \epsilon_f^{KN} + \epsilon_f^{PT} = (h - T_0 s) - (h_0 - T_0 s_0) + \frac{C^2}{2} + g_G Z_0 \quad (G)$$

O balanço de exergia global para um sistema operando em estado estacionário pode ser descrito pela Eq. H e, em função das considerações adotadas, a Eq. H pode ser reescrita como a Eq. I:

$$E^{in} - E^{ex} - E^Q - E^L = E^s \quad (H)$$

$$\sum m_{entra} \cdot \epsilon_{entra}^{PH} = \sum m_{sai} \cdot \epsilon_{sai}^{PH} + \sum E^Q + E^L \quad (I)$$

A exergia física específica e a exergia relacionada à transferência de calor foram calculadas pelas Eqs. J e K, respectivamente:

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

$$E^Q = Q^L \cdot (1 - T_0 / T_{sur}) \quad (K)$$

A perda de exergia por irreversibilidades foi calculada pela Eq. L e a exergia relacionada às reações químicas foi calculada pela Eq. M:

$$E^L = T_0 \cdot S_{gen} \quad (L)$$

$$\epsilon = g^o_{reagentes} - g^o_{produtos} \quad (M)$$

A eficiência exergética do processo foi calculada conforme a Eq. N [10, 12]:

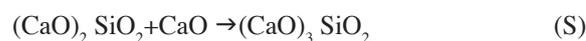
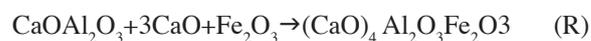
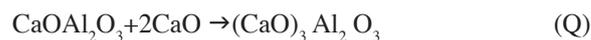
$$\eta_{ex} = \frac{|\sum m_{entra} \cdot \epsilon_{entra}|}{|\sum m_{sai} \cdot \epsilon_{sai}|} \quad (N)$$

Considerações adicionais: a primeira alteração na metodologia empregada neste estudo em relação ao trabalho anterior [12] foi a consideração de que não entra CO₂ com a farinha no forno de clínquer. Uma vez que esse gás é gerado anteriormente, especialmente no processo pela

queima de combustível em um pré-calcinador, o mesmo não é alimentado ao forno rotativo. O destino desse gás é sair pela torre de ciclones ao invés de alimentar o forno rotativo. Para realizar essa modificação, considerou-se nula a entrada de CO₂ na farinha e o valor da vazão mássica prévia para ele apresentada na Tabela AI foi subtraída na vazão de CO₂ dos gases de chaminé. A segunda alteração realizada foi em relação à porcentagem de calcinação que ocorre na etapa de pré-aquecimento. O trabalho anterior [12] não apresenta o valor da vazão mássica de carbonato de cálcio que entra no forno, apenas a vazão de óxido de cálcio disponível. Isso sugere que foi feita a consideração de 100% de calcinação do CaCO₃ antes mesmo da farinha entrar no forno. Contudo, conforme reportado por profissionais da indústria de cimento, é frequente a realização do processo de clínquerização com 60% da calcinação ocorrendo antes da farinha entrar no forno. Nesse caso, apenas o restante (40%) da reação ocorre no forno. Essa modificação no balanço de massa foi realizada respeitando a estequiometria da reação de calcinação [4, 7, 8, 12] apresentada na Eq. O, e com base na vazão de CaO apresentada na Tabela AI (Apêndice):



O balanço de massa com os valores de vazão mássica para cada corrente nas novas condições está apresentado na Tabela AII (Apêndice). Ainda nesta segunda alteração, as energias e exergias envolvidas na calcinação e nas reações de formação do clínquer (Eqs. P a S) foram acrescentadas ao balanço de energia [4, 7, 8, 12]. Os valores referentes às reações de combustão (Eqs. T a W) foram contabilizados como entradas no sistema, enquanto as demais reações foram contabilizadas como saída, seguindo a modelagem realizada em [10]:



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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela AIII (Apêndice) apresenta uma comparação detalhada dos valores encontrados na literatura [12] para o balanço de energia realizado e os que foram recalculados neste trabalho. O desvio percentual e os valores das correntes, considerando apenas os fluxos globais, são apresentados na Tabela I. Foi possível observar que o desvio entre os valores simulados e os valores apresentados na literatura foram inferiores a 10%. Isso indicou que os valores de capacidade calorífica utilizados na simulação foram válidos

Tabela I - Comparação entre os resultados obtidos em [12] e neste trabalho[#].

[Table I - Comparison of the results obtained in [12] and the results obtained in this study[#].]

Entrada	Ė (kJ/h) [12]	Ė (kJ/h) [#]	Desvio
Farinha (1065 K)	-1301497870	-1301862985	0,03%
Carvão (318 K)	-41247955	-45047296	9,21%
Ar (1373 K)	272530825	289685543	6,29%
Reações de combustão	-245744933	-243406917	0,95%
Total	-1315959933	-1300631655	1,16%
Saída	Ė (kJ/h) [12]	Simulação Ė (kJ/h)	Desvio
Clínquer (1423 K)	-1082377957	-1030733134	4,77%
Poeira (1320 K)	-86899683	-87004294	0,12%
Gases de chaminé (1373 K)	-110832522	-117200017	5,75%
Total	-1280110161	-1234937445	3,53%

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

[Table II - Comparison between the values calculated by simulations 1 and 2 for the energy balance.]

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

para o sistema estudado. Em um segundo momento foram consideradas as modificações descritas anteriormente. Na Tabela AIV (Apêndice) é apresentada uma comparação detalhada entre os valores simulados já mostrados na Tabela AI (simulação 1) e os valores calculados considerando a primeira e a segunda alteração na metodologia (simulação 2). Na Tabela II a mesma comparação é realizada considerando apenas os valores globais de cada corrente.

A partir dos valores da Tabela AIV e da Eq. E foi possível determinar a eficiência energética de cada condição simulada. Os valores estão expostos na Tabela III. A eficiência energética calculada considerando as reações de calcinação e de clínquerização foi inferior à obtida anteriormente. Isso indicou que é importante considerá-las no cálculo de eficiência, uma vez que uma parcela considerável da energia fornecida ao sistema é utilizada para que essas reações ocorram. Nesse caso, a redução da eficiência ocorre principalmente em função da reação de calcinação que ocorre dentro do forno, visto que essa é uma reação endotérmica. As reações de clínquerização são exotérmicas, o que contribui para um aumento do valor de eficiência energética. Contudo, são menos impactantes, de forma que ao somar a contribuição das reações o efeito observado foi a redução na eficiência em função da calcinação. Em vista dessa variação na eficiência, infere-se que a não consideração dessas reações no balanço de energia pode omitir a real distribuição desta grandeza no processo. Na Tabela III é possível visualizar os valores numéricos das eficiências energéticas das simulações realizadas neste estudo e os valores reportados em outros trabalhos. A eficiência que apresentou menor desvio (2,11%) em relação à simulação 1 foi o trabalho que possui uma configuração similar ao sistema abordado neste estudo [12]. A eficiência energética é um parâmetro muito utilizado por diferentes autores. Porém, não se trata de um parâmetro de fácil comparação quando diferentes sistemas ou equipamentos são analisados. Isto porque existem diferentes maneiras de equacionar esta propriedade e qualquer alteração na configuração do sistema exerce significativa influência no valor encontrado. Assim, acredita-se que os maiores desvios apresentados na Tabela III se explicam em virtude das significativas diferenças entre o sistema analisado neste estudo e as configurações dos demais trabalhos [10, 11, 14].

Análise exérgica: a Tabela AV (Apêndice) apresenta os valores detalhados encontrados na literatura [12] para o balanço de exergia realizado e os que foram recalculados

Tabela III - Valor de eficiência energética.

[Table III - Energy efficiency value.]

Referência	Eficiência energética	Desvio
Simulação 1	0,95	-
Simulação 2	0,86	9,47%
[12]	0,97	2,11%
[9]	0,558	41,26%
[11]	0,46	51,58%
[14]	0,61	35,79%

neste trabalho por simulação, bem como o desvio percentual entre eles. Na Tabela IV a mesma comparação é realizada considerando apenas os valores globais de cada corrente. Os desvios encontrados para os valores recalculados no balanço de exergia foram superiores aos observados para o balanço de energia, embora tenham sido usados os mesmos valores de capacidade calorífica no cálculo. O desvio foi significativo especialmente para a exergia que entra no sistema devido ao fluxo de massa de entrada dos componentes do combustível a 318 K. Contudo, essa exergia apresenta valor insignificante em relação à exergia total de entrada no sistema. Isso pode ser confirmado pela análise do desvio percentual para a exergia total de entrada, inferior a 5%.

Tabela IV - Comparação do balanço de exergia realizado em [12] e neste trabalho[#].

[Table IV - Comparison of the exergy balance made in [12] and obtained in this work[#].]

Entrada	\dot{E}_x (kJ/h) [12]	\dot{E}_x (kJ/h) [#]	Desvio
Farinha (1065 K)	47567977,2	46605877,09	2,02%
Carvão (318 K)	46865,71	14741,92	68,54%
Ar (1373 K)	160346734	170043633,4	6,05%
Reações de combustão	234897846,5	240913372,9	2,56%
Total	442859423,4	457577625,3	3,32%
Saída	\dot{E}_x (kJ/h) [12]	\dot{E}_x (kJ/h) [#]	Desvio
Clínquer (1423 K)	83265566,08	61560066,01	26,07%
Poeira (1320 K)	4846096,33	4787012,47	1,22%
Gases de chaminé (1373 K)	197162483,9	194935302,2	1,13%
Exergia perdida	157585277,1	196295244,6	24,56%
Total	442859423,4	457577625,3	3,32%

Assim como na análise energética, o balanço de exergia é analisado para as mesmas condições de simulação 1 e 2. Os valores calculados para cada simulação estão apresentados nas Tabelas V e AVI (Apêndice). A partir dos valores da Tabela V e da Eq. N foi possível determinar a eficiência exergética de cada condição simulada. Os valores estão expostos na Tabela VI. É possível observar que, assim como na análise energética, ocorreu uma redução no cálculo da eficiência. O mesmo raciocínio é válido, visto que novamente o impacto da reação de calcinação é significativo no valor da eficiência. Na Tabela VI é possível visualizar os valores numéricos das eficiências exergéticas das simulações realizadas neste estudo e em outros trabalhos. A eficiência exergética que apresentou menor desvio (12,98%) em relação à simulação 1 foi o trabalho que possui a mesma configuração do sistema deste estudo. As eficiências exergéticas (Tabela VI) apresentaram valores inferiores, quando comparados aos valores das eficiências energéticas (Tabela III). Tal resultado se explica na efetividade da análise exergética em evidenciar perdas de energia (irreversibilidades) as quais o balanço de energia é incapaz de detectar.

Tabela V - Exergia de entrada e saída para as Simulações 1 e 2. [Table V - Inlet and outlet exergy for simulations 1 and 2.]

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

Tabela VI - Valor de eficiência exergética.

[Table VI - Exergetic efficiency value.]

Referência	Eficiência exergética	Desvio
Simulação 1	0,57	-
Simulação 2	0,49	14,03%
[12]	0,644	12,98%
[9]	0,387	32,10%
[11]	0,35	38,59%
[14]	0,49	14,03%

Influência da reação de calcinação nas eficiências energética e exergética: os resultados obtidos neste trabalho apontam que o maior impacto nos cálculos das eficiências energética e exergética ocorreu devido à adição da reação de calcinação nos balanços. Em vista disso, infere-se que é relevante analisar como essas eficiências são afetadas em função da porcentagem dessa reação que ocorre no forno. Na Fig. 3 é apresentado o comportamento do valor de cada eficiência em função da porcentagem da reação de descarbonatação do calcário que ocorreu antes que a farinha entrasse no forno. Ou seja, para 0%, há presença de apenas carbonato de cálcio na farinha e ausência de óxido de cálcio. Para 100%, toda a calcinação já aconteceu, de forma que na farinha que entra no forno há apenas óxido de cálcio. Conforme esperado, quanto maior é a porcentagem da reação que ocorre antes do forno, maior é a sua eficiência energética, visto que menor fração da energia fornecida ao equipamento é utilizada para a realização dessa reação endotérmica. Esse é um dos

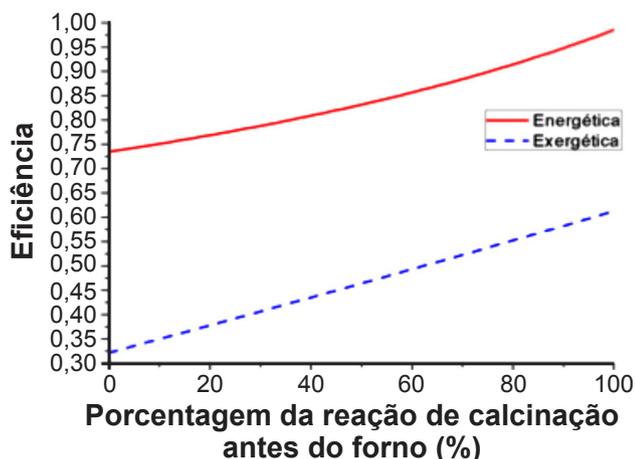


Figura 3: Eficiência energética e exergética do forno em função da porcentagem da reação de calcinação que ocorreu antes do forno rotativo.

[Figure 3: Energy and exergetic efficiency as a function of the percentage of the calcination reaction that occurred before the kiln.]

motivos pelo qual a indústria de cimento busca realizar grande parte da calcinação na etapa de pré-aquecimento. Tal ação traz benefícios como: possibilidade de aumento da capacidade do forno; redução da carga térmica nos refratários e maior estabilidade do forno [20]. Assim como na eficiência energética, a eficiência exergética também se comportou conforme esperado. A ocorrência da calcinação dentro do forno resultou em uma redução da eficiência exergética. Isso porque parte da energia útil fornecida ao forno, que poderia ser utilizada para realização de trabalho, é gasta para a realização da reação de decomposição do carbonato de cálcio.

CONCLUSÕES

A metodologia e os valores de capacidade calorífica utilizados se mostraram adequados para a análise exergética e energética da realidade industrial avaliada, visto que os valores calculados por simulação apresentaram pequeno desvio em relação aos fornecidos pela literatura. Foi possível concluir que as reações de formação do clínquer e a reação de calcinação apresentam influência significativa nos balanços de energia e exergia. Especificamente em relação à calcinação, constatou-se que é desejado que ela ocorra na menor quantidade possível dentro do forno. Essa quantidade deve ser avaliada para cada realidade industrial, visto que não são apenas fatores energéticos que influenciam na operação deste equipamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e a FAPEMIG por meio do Edital FAPEMIG 01/2016 - Demanda Universal, Processo TEC APQ 00914-16.

LISTA DE VARIÁVEIS

C	Velocidade de fluxo
\dot{E}	Taxa de energia
E^{ex}	Exergia de saída
E^{in}	Exergia de entrada
E^L	Perda de exergia por irreversibilidades
E^Q	Exergia de transferência de calor
E^S	Exergia do sistema
$\dot{E}X$	Taxa de exergia
ϵ_f^{KN}	Exergia específica cinética
ϵ_f^{PH}	Exergia específica física
ϵ_{sai}^{PH}	Exergia física específica de cada componente que entra no volume de controle
ϵ_{entra}^{PH}	Exergia física específica de cada componente que deixa o volume de controle
ϵ_f^{PT}	Exergia específica potencial
ϵ	Exergia
$g_{reagentes}^o$	Energia livre de Gibbs específica de formação dos reagentes
$g_{produtos}^o$	Energia livre de Gibbs específica de formação dos produtos
g_G	Aceleração da gravidade
h	Entalpia específica
h_0	Entalpia específica ambiente
h_{entra}	Entalpia específica de cada componente que entra no volume de controle
h_{sai}	Entalpia específica de cada componente que deixa o volume de controle
m_{entra}	Vazão mássica de cada componente que entra no volume de controle
m_{sai}	Vazão mássica de cada componente que deixa o volume de controle
$m_{farinha}$	Vazão mássica de cada componente da farinha
$m_{combustível}$	Vazão mássica de cada componente do combustível
m_{ar}	Vazão mássica de cada componente do ar
$m_{clínquer}$	Vazão mássica de cada componente do clínquer
m_{poeira}	Vazão mássica de cada componente da poeira
m_{gases}	Vazão mássica de cada componente dos gases
η_e	Eficiência energética
η_{ex}	Eficiência exergética
Q	Calor que deixa o volume de controle por condução, convecção e irradiação
Q_L	Perda de calor pelas paredes do forno rotativo
s	Entropia específica

s_0	Entropia específica ambiente
S_{gen}	Termo de geração de entropia
μ_{i0}	Potencial químico da espécie i ambiente
μ_{i00}	Potencial químico da espécie i no equilíbrio
Z_0	Altura

APÊNDICE

Em todas as tabelas contidas neste Apêndice é considerada a seguinte nomenclatura: $C_3S - 3CaO.SiO_2$; $C_2S - 2CaO.SiO_2$; $C_3A - 3CaO.Al_2O_3$; $C_4AF - 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

Tabela AI - Balanço de massa para o forno rotativo por componente; adaptado de [12].

[Table AI - Rotary kiln mass balance by component; adapted from [12].]

Vazão de entrada (kg/h)		Vazão de saída (kg/h)	
Farinha (1065 K)		Clínquer (1423 K)	
CaO	68948,80	C_3S	57111,30
CO_2	20467,70	C_2S	13438,50
SiO_2	18924,80	C_3A	9104,70
Al_2O_3	5520,70	C_4AF	10955,40
Fe_2O_3	3676,50	MgO	1357,80
MgO	1735,80	SO_3	232,50
K_2O	843,80	K_2O	660,30
SO_3	241,10	Na_2O	139,50
Na_2O	180,80	Total	93000,00
Total	120540,00	Poeira (1320 K)	
Carvão (318 K)		CaO	7427,79
C	5668,25	SiO_2	40,30
S	389,50	Al_2O_3	83,75
N_2	164,00	Fe_2O_3	291,79
H_2	451,00	MgO	410,80
O_2	461,25	SO_3	78,30
H_2O	1610,27	K_2O	204,00
CaO	38,95	Na_2O	41,30
SiO_2	831,28	Total	8578,03
Al_2O_3	297,25	Gases de chaminé (1373 K)	
Fe_2O_3	215,25	CO_2	40693,43
MgO	32,80	CO	355,00
K_2O	20,50	SO_2	779,00
SO_3	69,70	H_2O	5669,30
Total	10250,00	O_2	38206,02
Ar (1373 e 298 K)		N_2	186558,22
O_2	56654,78	Total	272260,97
N_2	186394,22		
Total	243049,00		
Somatório	373839,00	Somatório	373839,00

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

[Table AII - Modified rotary kiln mass balance by component.]

Vazão de entrada (kg/h)		Vazão de saída (kg/h)	
Farinha (1065 K)		Clínquer (1423 K)	
$CaCO_3$	49223,91	C_3S	57111,30
CaO	41396,28	C_2S	13438,50
CO_2	0	C_3A	9104,70
SiO_2	18924,80	C_4AF	10955,40
Al_2O_3	5520,70	MgO	1357,80
Fe_2O_3	3676,50	SO_3	232,50
MgO	1735,80	K_2O	660,30
K_2O	843,80	Na_2O	139,50
SO_3	241,10	Total	93000,00
Na_2O	180,80	Poeira (1320 K)	
Total	121716,69	CaO	7427,79
Carvão (318 K)		SiO_2	40,30
C	5668,25	Al_2O_3	83,75
S	389,50	Fe_2O_3	291,79
N_2	164,00	MgO	410,80
H_2	451,00	SO_3	78,30
O_2	461,25	K_2O	204,00
H_2O	1610,27	Na_2O	41,30
CaO	38,95	Total	8578,03
SiO_2	831,28	Gases de chaminé (1373 K)	
Al_2O_3	297,25	CO_2	41870,12
Fe_2O_3	215,25	CO	355,00
MgO	32,80	SO_2	779,00
K_2O	20,50	H_2O	5669,30
SO_3	69,70	O_2	38206,02
Total	10250,00	N_2	186558,22
Ar (1373 e 298 K)		Total	273442,02
O_2	56654,78		
N_2	186394,22		
Total	243049,00		
Somatório	375015,69	Somatório	375015,69

Tabela AIII - Comparação detalhada entre os resultados obtidos em [12] e neste trabalho[#] por componente.
 [Table AIII - Comparison of the results obtained in [12] and the results obtained in this study[#] by component.]

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

* - ar primário + ar secundário; ** - ar residual; ^v - valores para \dot{E} (kJ/h).

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

[Table AIV - Comparison between the values calculated by simulations 1 and 2 for the energy balance by component.]

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

* - ar primário; ** - ar residual; ^v - valores para \dot{E} (kJ/h).

Tabela AV - Comparação do balanço de exergia realizado em [12] e neste trabalho[#] por componente.
 [Table AV - Comparison of the exergy balance made in [12] and obtained in this work[#] by component.]

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

* - ar primário + ar secundário; ** - ar residual; [∇] - valores para \dot{E}_x (kJ/h).

Tabela AVI - Exergia de entrada e saída para as simulações 1 e 2 por componente.
 [Table AVI - Inlet and outlet exergy for simulations 1 and 2 by component.]

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

* - ar primário + ar secundário; ** - ar residual; [∇] - valores para $\dot{E}x$ (kJ/h).

REFERÊNCIAS

- [1] Cembureau, “Key facts & figures”, <https://cembureau.eu>.
- [2] S.A.A.H. Alyasiry, I.S. Alkroosh, P.K. Sarker, *Case Stud. Constr. Mater.* **7** (2017) 91.
- [3] D.C.Q. Rodrigues, A.P. Soares Jr, E.F. Costa Jr, A.O.S. Costa, *Cerâmica* **59**, 350 (2013) 302.
- [4] S. Fellaou, T. Bounahmidi, *Appl. Therm. Eng.* **115** (2017) 1161.
- [5] CSI, “Development of state of the art techniques in cement manufacturing: trying to look ahead”, *Eur. Cem. Res. Acad.* (2017).
- [6] D.C.Q. Rodrigues, A.P. Soares Jr, E.F. Costa Jr, A.O.S. Costa, *An. Acad. Bras. Cienc.* **89** (2017) 3123.
- [7] H.M. Souza, A.P. Soares Jr, E.F. Costa Jr, A.O.S. Costa, *Cerâmica* **61**, 357 (2015) 23.
- [8] G. Kabir, A.I. Abubakar, U.A. El-Nafaty, *Energy* **35** (2010) 1237.
- [9] A. Atmaca, R. Yumrutas, *Appl. Therm. Eng.* **66** (2014) 435.
- [10] C.G. Manias, in: *Innov. Portland Cem. Manuf.*, Eds. J.I. Bhatti, F.M. Miller, S.H. Kosmatka, Portland Cem. Ass. (2004).
- [11] A. Ustaoglu, M. Alptekin, M.E. Akay, *Appl. Therm. Eng.* **112** (2017) 281.
- [12] Ü. Çamdali, A. Erişen, F. Çelen, *Energy Convers. Manag.* **45** (2004) 3017.
- [13] M.J. Moran, H.N. Shapiro, *Princípios de termodinâmica para engenharia*, LTC, Rio Janeiro (2013).
- [14] Z. Sogut, Z.E. Oktay, Z. Karakoç, *Appl. Therm. Eng.* **30** (2010) 817.
- [15] Nat. Inst. Stand. Tech., “Pesquisa para dados de espécies através da fórmula química”, <http://webbook.nist.gov>.
- [16] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introdução à termodinâmica da engenharia química*, vol. 1, 5ª ed., JC, Rio Janeiro (2000).
- [17] F. El-Mahallawy, S.E.-D. Habik, *Fundamentals and technology of combustion*, Elsevier Sci., Kidlington (2002).
- [18] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Combustion physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 4ª ed., Springer, Berlin (2006).
- [19] J.M. Mollerup, M.L. Michelsen, *Thermodynamic models: fundamental & computational aspects*, 2ª ed., Tieline, Denmark (2007).
- [20] D.K. Fidaros, C.A. Baxevanou, C.D. Dritselis, N.S. Vlachos, *Powder Techn.* **171**, 2 (2007) 81.
(*Rec. 22/12/2017, Rev. 20/02/2018, Ac. 17/04/2018*)