

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

MARCOS HENRIQUE DUARTE ABREU

**ANÁLISE EXERGÉTICA COM PROPOSTA DE PARÂMETROS DE
SUSTENTABILIDADE ENERGÉTICA E AMBIENTAL DA FORNALHA DA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO KRAFT DE OBTENÇÃO DE CELULOSE**

Belo Horizonte

2023

MARCOS HENRIQUE DUARTE ABREU

**ANÁLISE EXERGÉTICA COM PROPOSTA DE PARÂMETROS DE
SUSTENTABILIDADE ENERGÉTICA E AMBIENTAL DA FORNALHA DA
CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO 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

2023

Abreu, Marcos Henrique Duarte.

A948a

Análise exergética com proposta de parâmetros de sustentabilidade energética e ambiental da fornalha da caldeira de recuperação kraft de obtenção de celulose [recurso eletrônico] / Marcos Henrique Duarte Abreu. - 2023.

1 recurso online (104 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Polpação alcalina por sulfato - Teses. 3. Gibbs, Energia livre de - Teses. 4. Exergia - Teses. 5. Energia renovável - Teses. 6. Sustentabilidade - Teses. I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia III. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121

Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ANÁLISE EXERGÉTICA COM PROPOSTA DE PARÂMETROS DE SUSTENTABILIDADE ENERGÉTICA E AMBIENTAL DE FORNALHA DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO KRAFT DE OBTENÇÃO DE CELULOSE"

Marcos Henrique Duarte Abreu

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**.

311ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10 DE NOVEMBRO DE 2023 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Suzimara Reis da Silva, Usuária Externa**, em 10/11/2023, às 12:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Oliveira Souza da Costa, Professora do Magistério Superior**, em 10/11/2023, às 12:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Coelho Dalvi, Usuário Externo**, em 10/11/2023, às 12:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eslly Ferreira da Costa Junior, Professor do Magistério Superior**, em 10/11/2023, às 12:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2779872** e o código CRC **6A871486**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Elizete, pelo apoio incondicional durante este processo;

À minha noiva Ana Laura, pelo suporte de cada dia;

À minha orientadora Andréa, pela disposição, suporte e conhecimentos oferecidos;

Ao professor Esly, pela disposição e boa vontade em me acompanhar durante as rotinas de programação;

Ao colega Vinícius Ramos, pelo auxílio para o desenvolvimento do projeto;

Ao colega Alexandre, pelas aulas particulares para que eu me desenvolvesse nessa carreira;

Ao colega Gerson, pelo incentivo e apoio na decisão de seguir este caminho;

Aos amigos, Farias, Maria e Gustavo, por me acolherem em suas casas durante esses anos;

Ao departamento de Engenharia Química, pela estrutura e suporte;

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro.

Dedico este trabalho à minha avó, Júlia, que desde o princípio me acompanhou em meus estudos e me apoiou em meus projetos.

RESUMO

O processo Kraft de extração de celulose se caracteriza como um setor de grande investimento no Brasil, sendo significativo este retorno financeiro para a economia brasileira. O processo Kraft pode ser dividido em duas partes, a primeira envolve a preparação da madeira em cavacos para serem cozidas no digestor, separando a lignina das fibras celulósicas em presença do licor branco. O resultado é uma polpa de celulose e, como subproduto, é gerado o licor preto. A segunda parte do processo Kraft envolve a etapa de recuperação, que recupera compostos do licor preto que voltam à rota produtiva compondo o licor branco. A etapa de recuperação se destaca pela caldeira de recuperação que, ao queimar o licor preto, viabiliza a produção de grande quantidade de energia elétrica. Em virtude das preocupações ambientais com o uso de fontes de energias renováveis, como é o caso do licor preto, e a importância da decorrente geração de energia elétrica para o processo Kraft, o presente trabalho tem o objetivo de propor análises energética, exérgica bem como a proposta de parâmetros que avaliam a eficiência e a sustentabilidade da fornalha da caldeira de recuperação. A metodologia proposta se baseia em estudos já dispostos na literatura. Para a descrição da composição química da fornalha utiliza-se a técnica da minimização da Energia de Gibbs. Dados industriais e dados dispostos na literatura são usados para validar os resultados da modelo minimização de Gibbs para que possa ser feita a análise exérgica propondo parâmetros de eficiência e impacto ambiental. Os resultados obtidos demonstram que exérgia química e física apresentam contribuições relevantes no processo. A eficiência exérgica da fornalha foi de 81%, porém uma nova proposta de eficiência demonstra o resultado de 58% ao relacionar a exérgia desperdiçada pelo processo.

Palavras-chave: Fornalha Kraft da Caldeira de Recuperação; Minimização da Energia de Gibbs; Análises exérgica e de sustentabilidade.

ABSTRACT

The Kraft process for cellulose extraction is characterized as a sector of significant investment in Brazil, providing substantial financial returns to the Brazilian economy. The Kraft process can be divided into two parts. The first part involves preparing wood chips to be cooked in a digester, separating lignin from cellulose fibers in the presence of white liquor. The result is cellulose pulp, with black liquor generated as a byproduct. The second part of the Kraft process involves the recovery stage, which reclaims compounds from the black liquor, returning them to the production cycle to form white liquor. The recovery stage is notable for the recovery boiler, which, by burning the black liquor, enables the production of a substantial amount of electrical energy. Due to environmental concerns regarding the use of renewable energy sources, such as black liquor, and the significance of the resulting electrical energy generation for the Kraft process, this study aims to propose energetic and exergetic analyses and the establishment of parameters to assess the efficiency and sustainability of the recovery boiler furnace. The proposed methodology is built upon existing studies in the literature. The description of the furnace's chemical composition is achieved using the Gibbs Energy Minimization technique. With the aid of an energy balance, it's possible to estimate the furnace and combustion gas temperatures. Industrial data and information available in the literature are used to validate the model's results, enabling the exergetic analysis and proposing efficiency and environmental impact parameters. The obtained results demonstrate that both chemical and physical exergy make significant contributions to the process. The exergetic efficiency of the furnace was 81%. However, a new efficiency proposal shows a result of 58% when considering the exergy wasted by the process.

Keywords: Kraft Recovery Boiler Furnace; Minimization of Gibbs Energy; Energy, Exergy, and Sustainability Analyses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais produções mundiais de celulose entre 2018 e 2020, unidade em milhão de toneladas (IBÁ, 2022).	22
Figura 2 - Principais exportadores mundiais de celulose. Unidade em bilhão de dólares (IBÁ, 2022).	23
Figura 3 - Fornecimento primário de energia entre 1990 e 2020 (IEA,2022).	24
Figura 4 - Esquemática do processo Kraft. Fonte: (FERREIRA, 2013).	27
Figura 5 - Esquema de representação da caldeira de recuperação química.	29
Figura 6 - Esquemática dos Tubulões de água e vapor.	31
Figura 7 - Forma do leito de carbono (COSTA,2004)......	34
Figura 8 - Etapas da queima do licor preto (FERREIRA, 2013).	38
Figura 9 - Representação dos volumes de controle (RAMOS et al., 2019).	42
Figura 10 - Regiões da fornalha, adaptado de (COSTA, 2004)......	53
Figura 11 - Esquemática da metodologia (COSTA, 2004)......	54
Figura 12 - Composição química de cada fase das regiões da fornalha. (COSTA, 2004).	55
Figura 13 - Diagrama simplificado da metodologia proposta.....	74
Figura 14 - Representação dos volumes de controle adotados.....	76
Figura 15 – Esquemática da fornalha para balanço de energia.....	80
Figura 16 – Volume de controle para o Balanço de Exergia.....	82
Figura 17 - Diagrama de Sankey para o balanço de energia, unidades em KJ (Gases de combustão como GC)......	92
Figura 18 - Comparação entre Exergia física e química dos compostos.....	94
Figura 19 - Diagrama de Sankey para a fornalha da caldeira de recuperação, (f) para exergia física e (q) para exergia química, Lp para licor preto e GC para gases de combustão (Unidades em $\times 10^4$ KJ/s).	96

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de distribuição de ar (LEFEBVRE e SANTRY, 1992).....	32
Tabela 2 - Parâmetros de distribuição de ar (JONES, 1997).....	33
Tabela 3 – Concentração de espécies químicas do licor preto e composição química elementar de licor preto do processo Kraft na América do Norte (FREDERICK, 1997).	35
Tabela 4 - Composição química elementar do licor preto (MACEK,1999).....	35
Tabela 5 - Composição das espécies para o licor preto seco (JARVIENEN et al., 2002).	36
Tabela 6 - Poder calorífico licor preto.	36
Tabela 7 - Energias das reações (GRACE, 1920).	39
Tabela 8 - Composição leito de carbono (VAKKILAINEN,2000).....	40
Tabela 9 - Volumes de Controle e correntes de matérias na caldeira de biomassa (RAMOS et al., 2019).	42
Tabela 10 - Composição química das entradas e saídas dos volumes de controle (RAMOS et al.,2019).	42
Tabela 11 - Dados industriais. Nomenclatura: B para Biomassa, W para água, SS para vapor saturado, SHS para vapor superaquecido, A para ar e GC para gases de combustão (RAMOS et al., 2019).....	43
Tabela 12 - Balanços para cálculo da temperatura das correntes de gás. (RAMOS et al., 2019).	46
Tabela 13 - Temperaturas estimadas pelos autores para os gases de combustão (GC) (RAMOS et al., 2019).	49
Tabela 14 - Composição molar dos gases de combustão (RAMOS et al., 2019).	49
Tabela 15 - Propriedades dos matérias. Nomenclatura B para Biomassa, W para água, SS para vapor saturado, SHS para vapor superaquecido, A para ar e GC para gases de combustão (RAMOS et al., 2019).	50
Tabela 16 - Análise exergética dos volumes de controle. Nomenclatura: B para Biomassa, W para água, SS para vapor saturado, SHS para vapor superaquecido, A para ar e GC para gases de combustão (RAMOS et al., 2019).	50
Tabela 17 - Dados industriais (COSTA,2004).....	53
Tabela 18 - Composição química elementar do licor preto (COSTA, 2004).	56

Tabela 19 - Composição química Região 2, resultado por métodos de otimização PSO e SQP. (COSTA,2004).	58
Tabela 20 - Composição química molar da Região 2, dados obtidos por variação de temperatura e método de otimização SQP. (COSTA, 2004).	59
Tabela 21 - Influencia do parâmetro Pd na composição química do sistema, adotando 400°C para T1 e 1080°C para T2 (COSTA,2004).	60
Tabela 22 - Composição molar (%) da região 1, resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs pelo método de otimização SQP variando T1 (COSTA,2004). 61	
Tabela 23 - Composição molar (%) da região 2, resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs pelo método de otimização SQP variando T1 (COSTA,2004). 61	
Tabela 24 - Composição química da região 3, resultados da minimização da energia de Gibbs pelo método de otimização SQP variando a temperatura T ₃ (COSTA,2004).	62
Tabela 25 - Composição química da região 3, resultados da minimização da energia de Gibbs pelo método SQP com a variação da vazão de licor preto (COSTA,2004).	63
Tabela 26 - Composição química da região 3, resultados da minimização da energia de Gibbs pelo método SQP com a variação entrada de ar terciário (COSTA,2004). 63	
Tabela 27 - Condições operacionais para a caldeira de Recuperação química (SILVA et al., 2008).	65
Tabela 28 - Composição química elementar do licor preto (SILVA et al., 2008).	65
Tabela 29 - Composição química da fornalha, dados obtidos pela minimização da energia de Gibbs usando os dados da Tabela 3 e variando V _{lu} (SILVA et al.,2008).	66
Tabela 30 - Estados de referência para a cálculo da exergia (RAMOS et al., 2019).	69
Tabela 31 - Constantes referentes a cada substância para cálculo da capacidade calorífica na Equação 40 (MCBRIDE; GORDON; RENO, 1993). Os compostos, CH ₃ SH, CH ₃ SCH ₃ e CH ₃ S ₂ CH ₃ estão conforme utilizado por Costa, Biscaia Jr, Lima (2004), valores divididos por R(8,314J/mol.K) para se encaixar na Equação 40.	78
Tabela 32 - Constantes para o cálculo da capacidade calorífica na Equação 62 (NIST, 2023).	79
Tabela 33 - Exergia química padrão de cada composto envolvido (SZARGUT, 1989).	84

Tabela 34 - Composição molar dos compostos sólidos e líquidos na Região 2	89
Tabela 35 - Composição molar dos gases na Região 2	89
Tabela 36 – Resultado obtido para a saída de gases da Região 1.....	90
Tabela 37 - resultado obtido para a saída de gases da Região 3.....	91
Tabela 38 - Contribuições de exergia dos compostos.	93
Tabela 39 - Fluxos de Exergia envolvidos na fornalha.	95
Tabela 40 - Eficiências, sustentabilidade e melhorias.	97

LISTA DE SIGLAS

PCI	Poder Calorífico Inferior	(J/kg)
PCS	Poder Calorífico Superior	(J/kg)
VC	Volume de controle	

LISTA DE SIMBOLOS

1. Variáveis

a_i	Coeficientes polinomiais usados no 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_i	Fração molar do elemento de referência na litosfera	[]
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante	[J. kg ⁻¹ . K ⁻¹]
DN	Número de depleção	[]
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}_e	Exergia de entrada	[J/s]
\dot{E}_s	Exergia de saída	[J/s]
\dot{E}_D	Exergia destruída	[J/s]
f	Fugacidade	[atm]
f^0	Fugacidade de um composto em estado puro	[atm]
F	Número de fases presentes no meio	[]
f	Fugacidade	[atm]
G	Energia de Gibbs total do sistema	[J]
G_f^0	Energia de Gibbs padrão de formação de uma espécie em uma fase, na temperatura do sistema	[J]
H_f^0	Entalpia padrão de formação	[J.kg ⁻¹]
h	Entalpia para um composto a temperatura e pressão do sistema	[J/kg]
h_0	Entalpia de um composto no estado morto	[J/kg]
IP	Potencial de melhoria	[KJ/s]
l_i	Número de átomos de um elemento presente na espécie de referencia	[]

MM	Massa molar de um composto	[kg/kmol]
\dot{m}	Vazão mássica	[kg/s]
M_o	Massa molar da camada externa da crosta terrestre	[kg/kmol]
M_s	massa de enxofre (S) presente em Na_2S	[kg]
M_T	massa total de S no leito de fundidos	[kg]
n	Número de moles de um dado componente em uma fase	[moles]
\dot{n}	Fluxo molar	[mol/s]
N	Número total de espécies químicas no sistema	[]
n_o	concentração molar média do elemento na camada externa da crosta terrestre	[kmol kg ⁻¹]
P	Pressão do sistema;	[atm ou bar]
PCI	Poder Calorífico Inferior	(J/kg)
PCS	Poder Calorífico Superior	(J/kg)
Pd	Percentagem de vazão de ar primário e secundário que reage na região 1 da fornalha	[%]
\dot{Q}	Taxa da troca de calor	[J/s]
R	Constante universal dos gases	[J/mol.K]
s	Entropia de um composto Á temperatura e pressão do sistema	[J/kg.K]
s_o	Entropia de dado composto em estado morto	[J/kg.K]
S_f^o	Entropia padrão de formação	[J/kg.K]
\dot{S}_{gen}	Taxa ge geração de entropia	[J/s.K]
T	Temperatura média do sistema;	[°C ou K]
U	Energia interna do sistema	[J]
V	Volume ocupado por um dado componente	[m ³]
Var1	Vazão de ar primário	[t/h]
Var2	Vazão de ar secundário	[t/h]

Var3	Vazão de ar terciário	[t/h]
Vlu	Vazão de entrada de licor preto	[m ³ /h]
X	Concentração de sólidos secos no licor preto	[%]
y	Fração molar na fase líquida	[]
y _h	Fração molar de hidrogênio na biomassa	[]
y _n	Fração molar de nitrogênio na biomassa	[]
y _o	Fração molar de oxigênio na biomassa	[]
y _s	Fração molar de enxofre na biomassa	[]
$\dot{W}_{\text{útil}}$	Exergia	[J/s]

2. Letras Gregas

ε	eficiência de redução	[]
ϵ	Eficiência exergética	[]
η	Eficiência energética	[]
γ	Coeficiente de atividade na fase líquida	[]
ϕ	Coeficiente de atividade na fase gasosa	[]
μ	Potencial químico	[J.kg ⁻¹]

3. Subscritos

0	Estado morto
00	Estado morto absoluto
a_i	Coeficientes polinomiais para o cálculo da capacidade calorífica
$a_{k,i}$	Número de átomos do elemento k no composto i
BM	Biomassa
e	Entrada
exp	Expansão
f	De formação
fis	Físico(a)
gc	Gases de combustão
gen	Geração
i	Composto
j	Fase
k	elemento
m	mistura
p	produtos
qui	Químico (a)
real	Real
ref	Referência
s	Saída
Tot	Total
u	Utilizado
vap	Vaporização

Lp Licor preto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVO	25
2.1 Objetivo Geral.....	25
2.2 Objetivos específicos.....	26
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	26
3.1 O Processo <i>Kraft</i>	26
3.2 Caldeira de recuperação.....	28
3.3 Fornalha	29
3.4 Paredes de água.....	30
3.5 Cortinas.....	30
3.6 Tubulões de água e vapor	30
3.7 Superaquecedores	31
3.8 Economizador.....	32
3.9 Alimentações de ar	32
3.9.1 Ar primário	33
3.9.2 Ar secundário	33
3.9.3 Ar terciário	34
3.10 Bico de licor.....	34
3.10.1 Licor preto.....	34
3.10.2 Queima do Licor Preto	37
3.11 Emissão de gases TRS e SO ₂	40
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
4.1 RAMOS <i>et al.</i> (2019)	41
4.2 COSTA (2004)	51

4.3 SILVA <i>et al.</i> (2008)	64
5. CONCEITOS TERMODINÂMICOS.....	67
5.1 Minimização da energia de Gibbs.....	67
5.2 Exergia	69
5.3 Exergia física	72
5.4 Exergia Química	72
6. METODOLOGIA	73
6.1 Etapa 1- Adaptação da metodologia.....	74
6.1.1 Montagem do Problema.....	77
6.1.2 Adaptação do sistema	78
6.2 Etapa 2 – Validação dos dados obtidos	80
6.3 Etapa 3 - Análise energética e exergética do processo.....	80
6.3.2 Eficiência exergética	85
6.3.3 Potencial de melhoria	86
6.3.4 Número de Depleção.....	86
6.3.5 Eficiência exergética química de recuperação de sais	87
7. RESULTADOS.....	88
7.1 Etapa 1.....	88
7.1.1 Minimização da Energia de Gibbs.....	88
7. 2 Etapa 3.....	91
7.2.1 Balanço de energia e exergia	91
7.2.3 Indicadores de exergia.....	96
8. Conclusão.....	99
9. Referências Bibliográficas	100

1. INTRODUÇÃO

Entre os métodos de extração de celulose da madeira, o processo Kraft é o mais difundido no Brasil. Esta rota baseia-se no cozimento de cavacos de madeira em um digestor e para isto é usada uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), chamada de licor branco ou licor de cozimento. As fábricas para este processo podem ser divididas em duas unidades, a de produção da polpa de celulose, e a de recuperação dos produtos químicos do licor de cozimento, também gerando vapor e energia elétrica utilizada no processo em geral (FERREIA, 2013).

O setor industrial brasileiro do ramo de papel e celulose é economicamente estável e promissor, recebendo investimentos financeiros significativos. Em 2020 o Brasil alcançou a produção de 22,5 milhões de toneladas de celulose, mesmo em um ano considerado desafiador na economia do país. Além disto, o Brasil se manteve como o segundo lugar entre os maiores produtores mundiais conforme é apresentado na Figura 1 (IBÁ,2022).

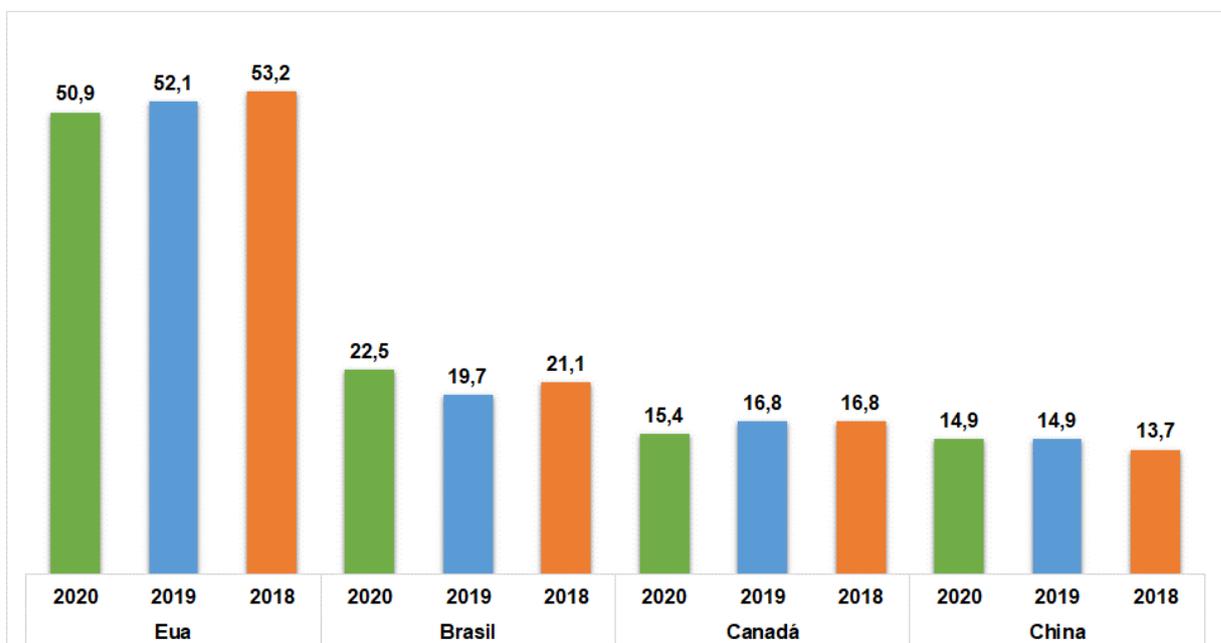


Figura 1 – Principais produções mundiais de celulose entre 2018 e 2020, unidade em milhão de toneladas (IBÁ, 2022).

Em relação à exportação, estes valores permaneceram estáveis entre 2018 e 2019, porém com uma breve queda no ano de 2020. O Brasil foi o maior exportador

de celulose dos últimos três anos. Na Figura 2 é apresentado um gráfico dos principais exportadores mundiais de celulose, com o Brasil em primeiro com 1,2 bilhões de dólares acima do Canadá o segundo colocado (IBÁ,2022).

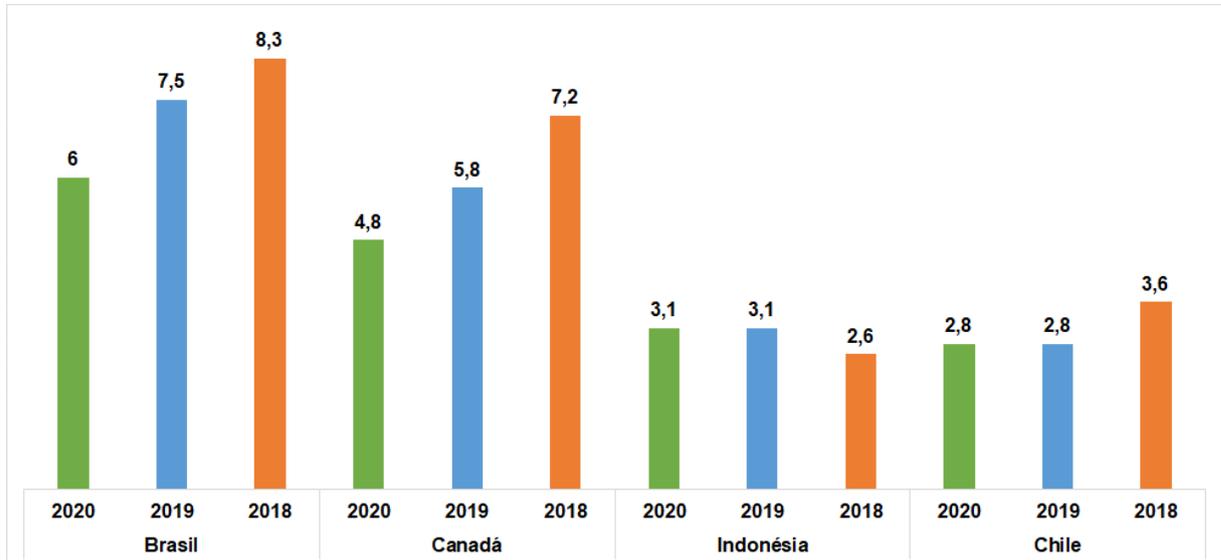


Figura 2 - Principais exportadores mundiais de celulose. Unidade em bilhão de dólares (IBÁ, 2022).

As fábricas de rota Kraft são um dos maiores processos industriais no quesito de consumo energético, sendo necessário o uso de energia elétrica em grande escala. Em algumas plantas industriais, a queima do licor preto na caldeira de recuperação consegue atender à demanda energética do processo e ainda permite que a fábrica venda energia elétrica (SAARI et al., 2021).

No contexto de geração de energia, a participação de fontes de energias renováveis na matriz energética brasileira tem se desenvolvido ao longo dos anos. Em específico para uso de biocombustíveis e resíduos que se desatacam como grande parte do fornecimento primário do país, como apresentado na Figura 3. Com a demanda industrial de mitigar os impactos ambientais de seus setores, pesquisas têm sido feitas ao redor do mundo na busca de novas tecnologias associadas a alternativas de energias renováveis, tais quais hidroelétricas, solar, eólicas e por biocombustíveis como a biomassa (MAGDELDIN; JÄRVINEN, 2020).

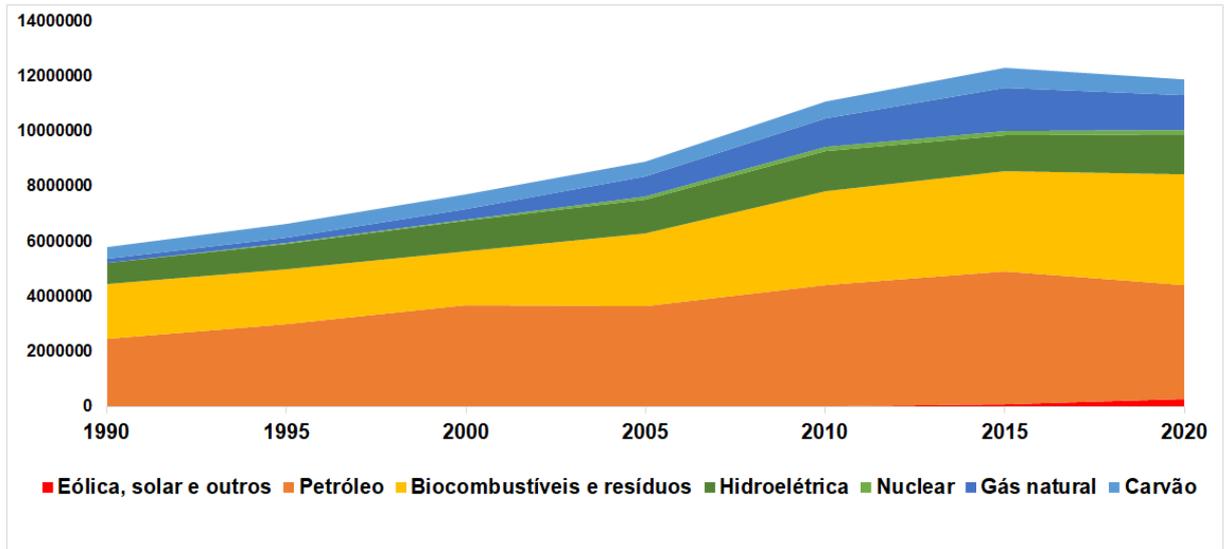


Figura 3 - Fornecimento primário de energia entre 1990 e 2020 (IEA,2022).

Com esta preocupação no âmbito de melhorias da eficiência energética de processos industriais, uma rota eficaz pode ser caracterizada pelo uso de técnicas modernas em equipamentos já instalados, possibilitando assim melhorar o desempenho geral da planta (SAIDUR *et al.*, 2010), (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

Uma técnica que vem demonstrando ser útil no diagnóstico da eficiência de processos é a análise exérgica, que permite uma observação mais detalhada do desempenho de sistemas. Esta técnica parte da junção das primeira e segunda leis da termodinâmica e se configura na análise do trabalho útil máximo que um sistema é capaz de gerar e que usualmente não é contabilizado ou utilizado no processo (KOTAS, 2013).

Para a proposta de uma análise exérgica da fornalha da caldeira de recuperação Kraft, é necessário previamente uma descrição matemática do equipamento. Estudos disponíveis na literatura, realizados por COSTA (2004) e SILVA *et al.* (2008), baseiam suas metodologias em um modelo de equilíbrio pela minimização da energia de Gibbs e com isso descrevem as condições da fornalha da caldeira, incluindo composições químicas dos gases de combustão e a temperatura.

RAMOS *et al.* (2019) utilizam da minimização da energia de Gibbs para descrição das vazões mássicas da caldeira de biomassa do processo Kraft. A

descrição é utilizada para uma análise exergética detalhada do equipamento. A metodologia dos autores apresenta resultados com nível de detalhamento que viabiliza a reprodutibilidade da técnica em distintos processos termodinâmicos.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a adaptar a metodologia proposta por RAMOS *et al.* (2019) para propor uma análise exergética da fornalha da caldeira de recuperação Kraft, partindo da minimização da energia de Gibbs para a descrição da composição química, assim como feito também por COSTA (2004) e SILVA *et al.* (2008). Tal análise é especialmente motivada pela raridade de trabalhos com esta característica, uma vez que, embora o número de trabalhos que envolvem análise exergética cresça ao longo do tempo, ainda não é possível verificar estudos que quantifiquem as eficiências exergéticas de fornalhas *Kraft*. Especialmente são raros estudos que propõem parâmetros que sirvam como métricas objetivas para avaliar a sustentabilidade energética e ambiental do processo de recuperação dos sais contidos no licor preto queimado na fornalha. Além disso as análises exergéticas propostas na literatura não costumam utilizar de parâmetros de descrição além de uma eficiência baseada na entrada e saída de exergia, portanto este trabalho busca propor uma melhor descrição do levantamento de exergia de processos termodinâmicos com parâmetros mais objetivos de descrição e que possa ser replicado para diferentes sistemas e equipamentos.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Considerando ser a caldeira de recuperação um equipamento importante para este processo *Kraft*, também é importante notar que são raros estudos que proponham parâmetros que sirvam como métricas objetivas para avaliar a sustentabilidade energética e ambiental do processo de recuperação dos sais contidos no licor preto queimado na fornalha *Kraft*.

Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho é realizar a análise exergética da fornalha da caldeira de recuperação Kraft, partindo de um modelo matemático que possibilite a predição da composição química do sistema.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- ✓ Validar a metodologia proposta por Ramos *et al.* (2019) com um diferente sistema, neste caso, a fornalha *Kraft*;
- ✓ Descrever a fornalha da caldeira de recuperação, de forma a facilitar avaliar sua eficiência de redução devido à importância da conversão do sulfato de sódio em sulfeto de sódio para o processo *Kraft*. Tal descrição objetiva ainda a obtenção de parâmetros de concentração de forma indireta, sem a necessidade de análises laboratoriais que são dependentes da amostragem do produto gerado na fornalha *Kraft*;
- ✓ Comparar o balanço de energia da fornalha com o balanço de exergia.
- ✓ Avaliar a relevância das contribuições entre a exergia física e exergia química do sistema, buscando melhor diagnosticar quais destes dois aspectos é mais interessante para quantificar a sustentabilidade ambiental do processo;
- ✓ Propor critérios objetivos para avaliar a eficiência exérgica da fornalha *Kraft*, especialmente critérios que quantifiquem a sustentabilidade ambiental do processo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 O Processo *Kraft*

A rota *Kraft* é um processo de polpação de cavacos de madeira para obtenção de celulose. Desenvolvido por Carl Dahl em 1879, no processo é considerado um meio alcalino constituído de uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH), nomeado de licor branco para fazer a polpação química da madeira, o que separa a lignina das fibras celulósicas resultando em uma polpa de celulose. Além da polpa, é gerado como subproduto o licor preto.

As plantas industriais estruturadas para o processo *Kraft* podem ser divididas em duas unidades. A primeira é a responsável pela obtenção da celulose que segundo COSTA (2004), inicia-se com o preparo das toras de madeira. Nesta preparação, as cascas são retiradas e as toras são picadas, resultando em pedaços de madeira

denominados de cavacos. Em seguida, estes cavacos passam pelo digestor para cozimento na presença do licor branco. Após o cozimento, a pasta celulósica é removida e o licor preto é enviado para a segunda unidade, denominada de unidade de recuperação. A pasta de celulose segue para a etapa de branqueamento da celulose ou produção de papel, que pode variar conforme o produto desejado, etapa esta que não é avaliada neste trabalho.

A unidade de recuperação é responsável por processar o licor preto a fim de reaproveitá-lo no processo. Nesta unidade o licor preto é transformado em licor branco para ser utilizado no digestor. A unidade de recuperação também gera vapor e energia elétrica para uso da fábrica. Portanto, o processo Kraft é considerado um processo fechado (cíclico) com uso de reciclo. Na Figura 4 é mostrado um esquema do processo Kraft simplificado, dando destaque à unidade de recuperação.

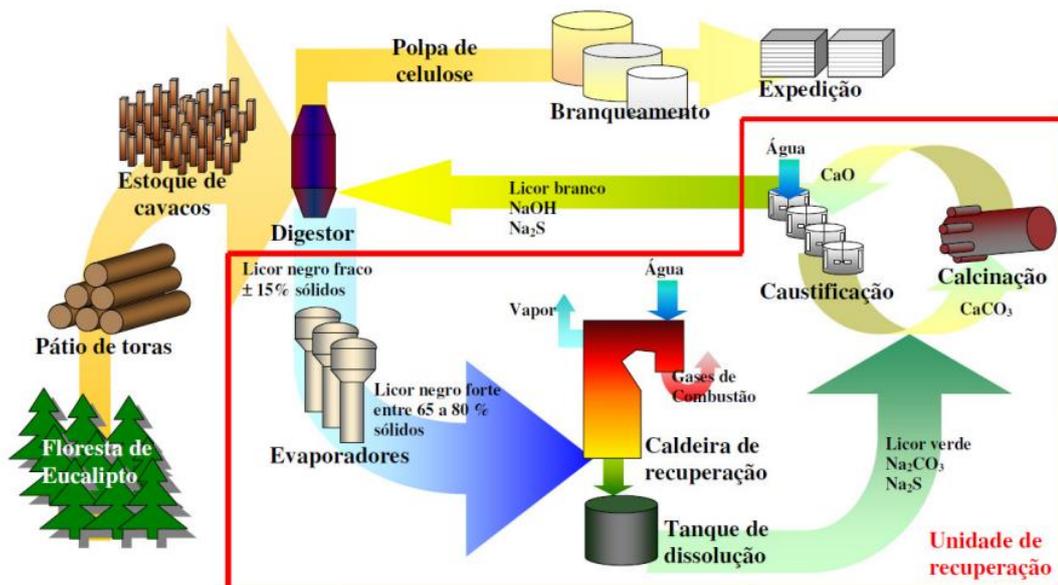


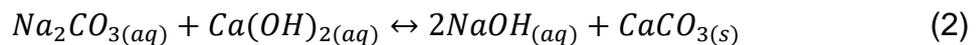
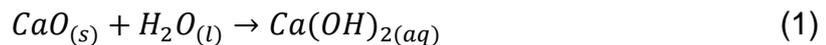
Figura 4 - Esquematização do processo Kraft. Fonte: (FERREIRA, 2013).

Conforme esquematizado na Figura 4, a unidade de recuperação é constituída por três etapas. A primeira etapa constitui-se por evaporadores, que removem parte da água do licor preto chamado de licor preto fraco. O licor preto concentrado, denominado de licor preto forte, é queimado na caldeira de recuperação.

A segunda etapa é conduzida essencialmente na caldeira de recuperação. Nela, o licor preto forte é queimado, ocorrendo reações de recuperação dos sais

inorgânicos que compõem o licor. Esta queima promove a formação do carbonato e do sulfeto de sódio, sais importantes que compõem o chamado “Smelt” que deixa fornalha Kraft na forma de sais fundidos. Este “Smelt” é enviado ao tanque de dissolução e a solução proveniente deste tanque chamada de licor verde.

O licor verde, segue para a terceira etapa, a caustificação. Durante a caustificação o carbonato de sódio é convertido em outras substâncias a serem usadas na fábrica. A conversão é feita com o uso de óxido de cálcio, que em contato com a água presente do licor verde gera hidróxido de cálcio (Equação 1). O hidróxido de sódio reage então com o carbonato de sódio gerando o NaOH e o CaCO₃, o conforme Equação 2. A final da caustificação, é produzido o licor branco de cozimento que é usado no digestor, finalizando a unidade de recuperação (HOCKING, 2006).



3.2 Caldeira de recuperação

A caldeira de recuperação é o equipamento responsável por pelo menos três funções dentro da etapa de recuperação Kraft. A primeira é ser um reator químico que converte o sulfato de sódio (Na₂SO₄) do licor preto, em sulfeto de sódio (Na₂S) que é um dos agentes ativos do licor branco. A segunda função é gerar vapor através da queima do licor. A terceira função é consumir o licor preto, para que não seja necessário descartar este subproduto (COSTA, 2004; COSTA *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2008).

Conforme Ferreira (2013), a caldeira de recuperação química pode ser dividida em duas regiões, sendo elas a superior e inferior. A parte inferior é caracterizada especialmente pela fornalha onde ocorre a combustão do licor. A parte superior é referente às demais partes da caldeira, como o superaquecedores, balões e economizadores.

A caldeira, mesmo podendo variar em estrutura conforme o fabricante, é constituída basicamente pelas partes: fornalha, paredes de água, cortinas, tubulões de água e vapor, superaquecedores e o economizador, conforme esquematizado na Figura 5.

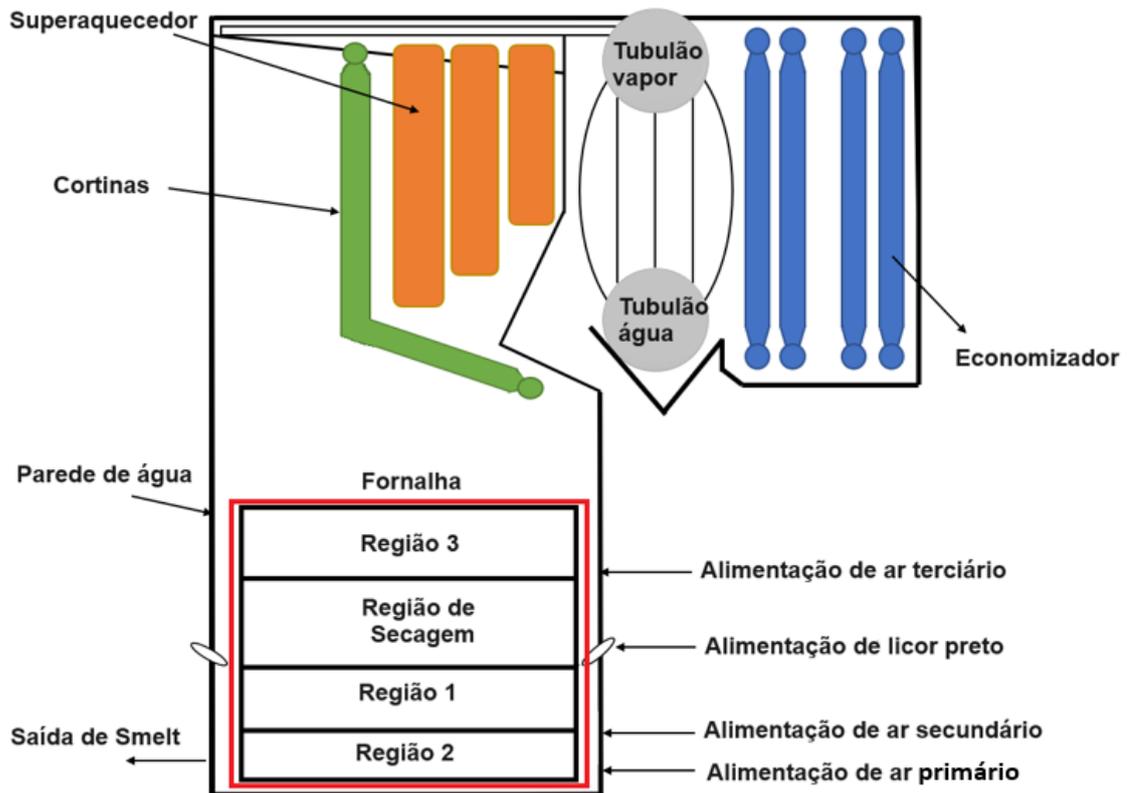


Figura 5 - Esquema de representação da caldeira de recuperação química.

3.3 Fornalha

Na fornalha são gerados os gases de combustão que promovem a transferência de energia para as demais partes do equipamento. As paredes de água recebem o calor da queima para transformar a água em vapor saturado (COSTA, 2004; COSTA *et al.* 2004; COSTA *et al.* 2005; SILVA *et al.* 2008).

Diversas são as espécies químicas encontradas na fornalha. Para os gases são comuns as seguintes espécies: O_2 , H_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 , CH_3SH , CH_3SH ,

CH_3SCH_3 , $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$, CH_4 e N_2 . Para as espécies em estado sólido ou líquido são comuns: C , Na_2S , K_2S , NaOH , NaCl , KCl , Na_2SO_4 . Um maior detalhamento da fornalha Kraft é apresentado posteriormente, especialmente analisando os mecanismos responsáveis pelo consumo e pela produção de diferentes compostos químicos.

3.4 Paredes de água

Localizada nas laterais da fornalha, as paredes de água são responsáveis por receber o calor liberado na queima do licor preto e com isso transformar a água contida nas paredes da fornalha em vapor saturado. Esta região é composta por tubos verticais com diâmetro entre 6,4 a 7,6 cm. A pressão nos tubos é por volta de 62 atm e a temperatura desejada para a saturação da água é usualmente perto de 277°C . (ADAMS, 1997).

A água na parede flui devido a diferença de densidade que existe entre a sua fase líquida e gasosa. A água que não se transforma em vapor saturado é enviada para o inferior das paredes e assim reutilizada no processo.

3.5 Cortinas

As cortinas são localizadas na região superior da fornalha para receber o calor proveniente do ar de combustão e assim transformar água em vapor saturado. A proposta deste equipamento é reduzir a temperatura do gás de combustão antes que este chegue ao superaquecedor (COSTA, 2004).

A cortina de água é estruturada por tubos abaixo do superaquecedor e por uma superfície superaquecedora suspensa. A água circula pelos tubos por diferença de densidade das fases líquidas e gasosas. A água segue para uma caixa coletora ligada ao tambor de vapor. O vapor, por sua vez, segue para o superaquecedor pelas serpentinas.

3.6 Tubulões de água e vapor

Os tubulões de água e de vapor são dois tanques, sendo um para água líquida e o outro para vapor saturado com água líquida. Estes são localizados perto da saída de gases de combustão e se conectam com tubos verticais. Sua função é alimentar continuamente de vapor saturado aos superaquecedores, dando a ele estabilidade de temperatura e pressão.

A água que alimenta o tubulão de vapor é vinda do economizador. Devido à troca de calor com os gases de combustão a água segue para o tubulão de água por convecção. Do tubulão de água, a água é encaminhada para as paredes de água. O vapor saturado das paredes de água é enviado ao tubulão de vapor fechando esta parte do ciclo de funcionamento. Na Figura 6 é expressa uma simplificação do esquema destes tubulões.

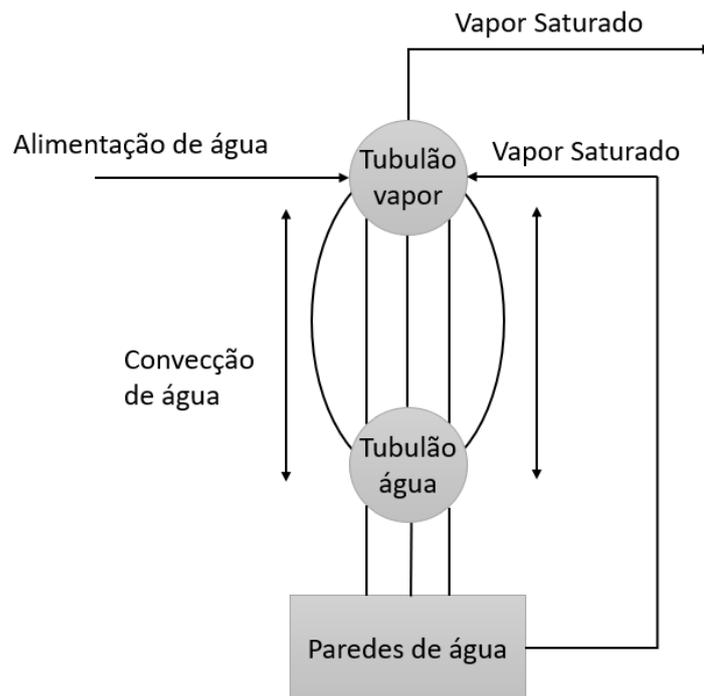


Figura 6 - Esquematização dos Tubulões de água e vapor.

3.7 Superaquecedores

Os superaquecedores têm como objetivo transformar o vapor saturado em vapor superaquecido por aumento de temperatura e, como consequência, diminuir a temperatura do ar de combustão, promovendo uma maior eficiência energética ao

sistema. Do superaquecedor, o vapor é levado para as etapas de geração de energia elétrica da fábrica e unidades que necessitam de vapor superaquecido. A temperatura esperada para o vapor é entre 399 e 496°C (LEFEBVRE e SANTYR, 1992).

3.8 Economizador

No economizador é onde acontece o primeiro aquecimento da água de alimentação, geralmente para entrada em 121 °C para a entrada. Esta parte é estruturada por tubos verticais que ligam os coletores no topo e no fundo da caldeira. A água entra no economizador pelo fundo e sai pelo topo. O uso de vários economizadores pode otimizar o rendimento térmico da saída de gás da caldeira de recuperação. Geralmente a temperatura de saída do gás se encontra por volta de 177 °C (LEFEBVRE e SANTYR, 1992).

3.9 Alimentações de ar

O licor preto entra na fornalha em forma de spray, e sofre variadas reações químicas durante a queima (posteriormente discutidas no Item 3.6). Para que a queima seja controlada, são usadas entradas de ar, denominadas como ar primário, ar secundário e o ar terciário, podendo haver ar quaternário em caldeiras de maior porte (FERREIRA et al., 2010).

As entradas de ar têm suas distribuições devidamente controladas, para que assim ocorra a queima do licor preto e a recuperação do Na_2S , além da geração de vapor. Na Tabela 1 é descrita a distribuição de cada entrada de ar juntamente com a temperatura. Na Tabela 2 são apresentadas a velocidade de cada entrada de ar e a pressão.

Tabela 1 - Parâmetros de distribuição de ar (LEFEBVRE e SANTRY, 1992).

Ar	Distribuição do ar (%)	Temperatura (K)
Primário	30 – 50%	423,15 – 473,15
Secundário	30 – 50%	423,15 – 473,15
Terciário	10 – 30%	303,15 – 473,15

Tabela 2 - Parâmetros de distribuição de ar (JONES, 1997).

Ar	Velocidade (m/s)	Pressão (kPa)
Primário	30 – 50	0,25 – 1
Secundário	40 – 70	1 – 3
Terciário	50 – 80	1,5 – 4

3.9.1 Ar primário

O ar primário é alimentado entre um a dois metros acima do fundo da caldeira e possui funções como (FERREIRA *et al.*, 2010):

- Oxidar parcialmente o carbono existente no leito de carbono;
- Formar o leito de carbono de forma que este fique afastado das paredes da fornalha.
- Aumentar e controlar a temperatura da fornalha.
- Fornece oxigênio ao meio, para que ocorra a combustão homogênea nas partes externas do leito e ocorrer a redução da parte interna do leito.

3.9.2 Ar secundário

A alimentação de ar secundário influencia significativamente a operação da caldeira, participando do escoamento gasoso do interior da fornalha, e está localizada nas laterais da caldeira e possui as seguintes funções (FERREIRA *et al.*, 2010):

- Oxidar os gases voláteis provenientes da alta temperatura da pirólise, incluindo o CO residual;
- Inserir oxigênio para que ocorra a combustão completa do licor;
- Moldar a altura do leito de carbono para o ideal, conforme Figura 7.

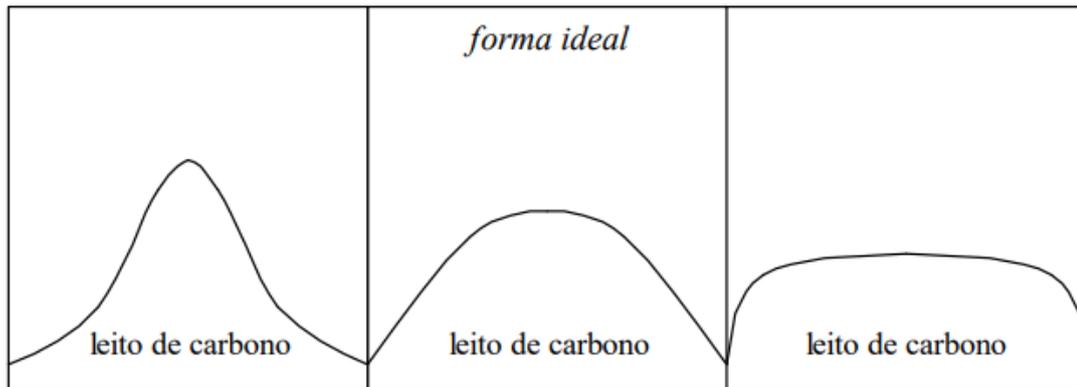


Figura 7 - Forma do leito de carbono (COSTA,2004).

3.9.3 Ar terciário

A entrada do ar terciário é logo acima do spray de licor preto. Esta alimentação tem a função de suprir o baixo teor de oxigênio característico da parte baixa da caldeira para que assim ocorra a oxidação completa das substâncias presente. (COSTA, BISCAIA JR, LIMA, 2004).

3.10 Bico de licor

O licor é alimentado na caldeira em forma de spray, para que assim se forme uma pequena gota que possa perder a umidade facilmente em seguida reagir com o oxigênio. Geralmente, existem quatro entradas de licor preto, localizadas em cada parede da caldeira. Antes de entrar no equipamento, o licor preto é pré-aquecido entre 100 a 200 °C para que alcance uma menor viscosidade (VAKKILAINEN, 2000). O injetor de licor preto deve, portanto, ser capaz de padronizar o tamanho das gotas para a combustão e espalha-las de forma homogênea na fornalha e no leito de carbono.

3.10.1 Licor preto

O licor preto é um subproduto alcalino com pH maior do que 10, com alto teor orgânico e de sólidos suspensos, pouco biodegradável e alta concentração de

produtos químicos nocivos e que precisam ser devidamente manejados (POLA et al., 2021).

A composição do licor preto geralmente é à base de água com material orgânico e sais inorgânicos. Segundo FREDERICK (1997), a composição química elementar do licor é uma das propriedades mais importantes, podendo afetar a queima na caldeira. Nas Tabelas 3 e 4 é detalhada a composição química do licor preto estudado por diferentes autores. A Tabela 3 se refere ao estudo de FREDERICK (1997). A Tabela 4 se refere ao estudo de MACEK (1999).

Tabela 3 – Concentração de espécies químicas do licor preto e composição química elementar de licor preto do processo Kraft na América do Norte (FREDERICK, 1997).

Espécies químicas		Composição elementar	
Espécies	Concentração (m/m)	Elemento	Concentração (m/m)
Lignina alcalina	30 – 45%	Carbono	34- 39%
Hidroxi ácidos	25 – 35%	Hidrogênio	3 – 5%
Extrativos	3 – 5%	Oxigênio	33 – 38%
Ácido acético	5%	Sódio	17– 25%
Ácido fórmico	3%	Enxofre	3 – 7%
Metanol	1%	Potássio	0,1 – 2%
Enxofre	3 – 5%	Cloro	0,2 – 2%
Sódio	15 – 20%	Nitrogênio	0,04 – 0,2%
		Inerte	0,1 – 0,3%

Tabela 4 - Composição química elementar do licor preto (MACEK,1999).

Elemento	Concentração (m/m)
Carbono	39 – 39%
Hidrogênio	4%
Oxigênio	32 – 36%
Sódio	18 – 20%
Enxofre	4%
Potássio	1%
Cloro	1%

JARVINEN et al. (2002), através de um modelo matemático, descreveram a queima de uma partícula de licor preto seca e obtiveram a concentração das espécies presentes no licor preto. O estudo foi realizado considerando a conservação de massa das espécies químicas e da energia. Na Tabela 5, são descritos os dados da

composição estimadas por JARVINEN et al. (2002), considerando uma partícula seca tendo 22% de umidade, na tabela 5 são

Tabela 5 - Composição das espécies para o licor preto seco (JARVIENEN *et al.*, 2002).

Espécie	Concentração em massa (%)
Material pirolisável	81,73
Na ₂ SO ₄	0,88
K ₂ SO ₄	0,003
Na ₂ CO ₃	16,79
K ₂ CO ₃	0,06
NaCl	0,54
KCl	0,002

É relevante também conhecer o poder calorífico do licor preto, pois esta propriedade é relacionada com a energia liberada pelo combustível ao ser queimado. Para o licor preto, o poder calorífico alto significa percentual alto de carbono fixo e teores de oxigênio e sódio baixos (CARDOSO, 1998). Na Tabela 6 é apresentado o poder calorífico de diferentes licores preto.

Tabela 6 - Poder calorífico licor preto.

Fonte	Poder calorífico (kJ/kg de licor seco)	
	Superior (PCS)	Inferior (PCI)
FREDERICK (1997)	13400	-
ADAMS (1997) – América do Norte	13950	12093
CARDOSO (1998)	14590	-
MACEK (1999)	15000	-

É possível relacionar o Poder Calorífico Inferior (PCI) com o Poder Calorífico Superior (PCS) através das Equações 3 e 4, podendo assim, converter um valor a outro levando em consideração a base úmida (PEDUZZI; BOISSONNET; MARÉCHAL, 2016).

$$PCS_{BASE\ SECA} = PCI_{BASE\ SECA} + \frac{M_{H_2O}}{M_H} \cdot h \cdot \Delta H_{vap}^0 \quad (3)$$

$$PCI_{BASE\ ÚMIDA} = PCI_{BASE\ SECA}(1 - w) - \Delta H_{vap}^0 \quad (4)$$

Para M_{H_2O} a massa molar da água e M_H a massa molar do hidrogênio, w é a umidade em fração mássica, enquanto ΔH_{vap}^0 é a entalpia de vaporização da água em

temperatura de referência (kJ/kg) e h a fração mássica de hidrogênio no licor preto (kg_H/kg_{LICOR}).

A densidade do licor preto pode ser descrita conforme a Equação 5, proposta por COSTA *et al.* (1999) com dados de uma empresa brasileira que emprega principalmente eucalipto como matéria prima. COSTA et al (1999) indicam a densidade para o licor preto em base da concentração de sólidos (x). A densidade dos sólidos é de $1829,2 \text{ kg/m}^3$ ($d_{sólido}$). A densidade dos líquidos ($d_{líquido}$) é de $997,3 \text{ kg/m}^3$.

$$d = \left(\frac{x}{d_{sólido}} + \frac{1-x}{d_{líquido}} \right)^{-1} \quad (5)$$

3.10.2 Queima do Licor Preto

As modificações que ocorrem na queima do licor preto podem ser classificadas como: secagem, volatilização ou pirólise, queima do carbono fixo, oxidação e redução dos sais inorgânicos em que se forma o Smelt. Cada etapa tem suas reações químicas e transformações físicas distintas (GRACE, 1992). Na Figura 8 são apresentadas as etapas da queima do licor preto em ordem de ocorrência.

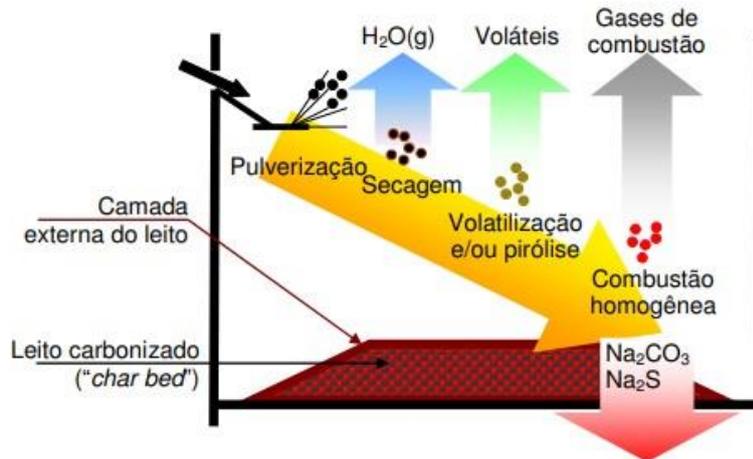
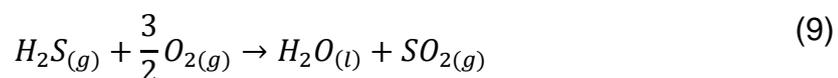
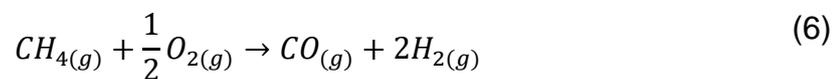
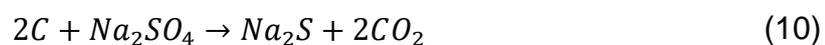


Figura 8 - Etapas da queima do licor preto (FERREIRA, 2013).

A secagem é responsável por remover a água das gotículas de licor preto, o que ocorre por meio da absorção de calor. A etapa de pirólise começa quando a partícula alcança cerca de 200°C, aumentando o tamanho das partículas de licor devido a liberação de gases, como SO₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O, que são oxidados pelas entradas de ar, conforme as Equações de 6 a 9 (FERREIRA, 2013).



À medida que a temperatura aumenta, a quantidade de carbono residual no licor preto diminui, isto devido às reações que ocorrem, reduzindo Na₂SO₄ e Na₂CO₃, conforme as Equações 10 a 12 (COSTA, 2004).

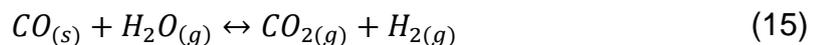
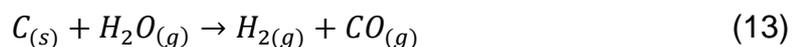


As reações das Equações 10 e 11, sendo endotérmicas, absorvem a energia proveniente das reações de oxidação, e assim são favorecidas por temperaturas maiores no interior do leito. A energia envolvida nas reações escritas nas Equações 10 e 11 podem ser vistas na Tabela 7.

Tabela 7 - Energias das reações (GRACE, 1920).

Reação	Entalpia
Redução Equação 10	$\Delta H = +1205$ kJ/kg de Na_2SO_4
Redução Equação 11	$\Delta H = +3580$ kJ/kg de Na_2SO_4

Ao encerrar a pirólise, inicia-se a combustão, que ocorre em duas regiões da caldeira, a primeira acima do spray de licor preto, em que é queimado o material de baixo peso molecular gerando gases. A combustão também ocorre na região do leito carbonizado, o que fornece a energia para as reações químicas para a geração de Smelt, expressas pelas Equações 12 a 16.



O Na_2S , por uma reação exotérmica com o oxigênio, é convertido em Na_2SO_4 . A proporção entre o enxofre recuperado pelo Na_2S em relação ao total de enxofre encontrado no Smelt, é denominada como eficiência de redução (ε). Para atender às necessidades industriais, os valores de ε devem ser superiores a 90% (COSTA,2004). Na Equação 17 é formulada a eficiência de redução, sendo para M_s (kg) a massa de enxofre (S) presente em Na_2S e M_T (kg) a massa total de S no leito de fundidos. Quanto a composição do leito de carbono na caldeira de recuperação, pode ser observada na Tabela 8.

$$\varepsilon = \frac{M_S}{M_T} \cdot 100 \quad (17)$$

Tabela 8 - Composição leito de carbono (VAKKILAINEN,2000).

Substância	Concentração (% em massa)
<i>Na₂S</i>	9,0
<i>Na₂SO₄</i>	16,4
<i>Na₂CO₃</i>	49,0
<i>C</i>	24,9
<i>H</i>	0,7

Como já mencionado, os sais fundidos denominados Smelt, após retirados da caldeira, são enviados ao tanque de dissolução. Esta etapa consiste em converter os sais para licor verde com o uso de licor preto em baixa concentração de sólidos.

3.11 Emissão de gases TRS e SO₂

Os gases TRS (total reduced sulfur) e o dióxido de enxofre (SO₂) são formados durante a queima do licor preto, em especial durante a pirólise. Os TRS geralmente são simplificados como sendo H₂S e sua formação é por volta de 5 ppm. Os TRS são oxidados com a entrada de ar terciários e com isto consumidos dentro da fornalha. O dióxido de enxofre por sua vez é capturado em forma de sal (LISA, 1997). É essencial o controle de formação e consumo destes gases devido aos seus efeitos poluentes na atmosfera e serem nocivos à saúde humana.

Conforme LISA (1997) caldeiras de recuperação que operam em altas temperatura podem chegar a não formar o SO₂. Porém, caldeiras com baixas temperaturas de operação podem formar valores próximos a 100 ppm.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A metodologia deste estudo, que será apresentada posteriormente, envolve a adaptação de estudos previamente realizados. Ou ainda, este estudo se configura como a continuação de trabalhos já realizados por pesquisadores que fazem parte do Grupo de Pesquisas em Modelagem e Otimização de Processos – MOP, que funciona

no Departamento de Engenharia Química da UFMG. Tais estudos prévios são então apresentados a seguir de forma resumida, especialmente objetivando destacar aspectos que são importantes na compreensão da metodologia adotada neste estudo.

4.1 RAMOS *et al.* (2019)

RAMOS *et al.* (2019) realizaram um estudo da caldeira de biomassa do processo Kraft, analisando as eficiências energéticas e exergéticas do processo. Para isso, Ramos *et al.* (2019) consideram a realidade industrial de uma caldeira de biomassa industrial em funcionamento no Brasil. No setor industrial da rota Kraft, a biomassa é definida como a madeira descartada para o uso de produção de celulose. Este material descartado é queimado na caldeira de biomassa para geração de vapor.

RAMOS *et al.* (2019) propuseram a análise exergética da caldeira de biomassa, combinada à análise energética, permitindo uma descrição mais detalhada do que métodos de análise energética. O objetivo principal dos autores foi modelar matematicamente a caldeira de biomassa para uma análise exergética detalhada de cada uma de suas partes. O modelo proposto pelos autores integra a descrição da fornalha, incluindo sua composição química e temperatura. Para isto é usada a técnica da minimização da energia de Gibbs. O modelo é validado com o uso de dados industriais, juntamente com dados teóricos encontrados na literatura.

Para a definição dos volumes de controle, RAMOS *et al.* (2019) usam uma caldeira de biomassa real de uma planta industrial. O sistema teve a estrutura dividida em oito volumes de controle, sendo estes: fornalha, superaquecedor primário, dessuperaquecedor, superaquecedor secundário, tubulões de água e vapor, superaquecedor de ar, e caldeira de biomassa como um todo. A caldeira está esquematizada na Figura 9, juntamente com as definições de volume de controle (CV). Na Tabela 9 são descritos os volumes de controle da Figura 9. Na Tabela 10 é apresentada a composição de cada corrente mostradas nas Figura 9 e Tabela 9.

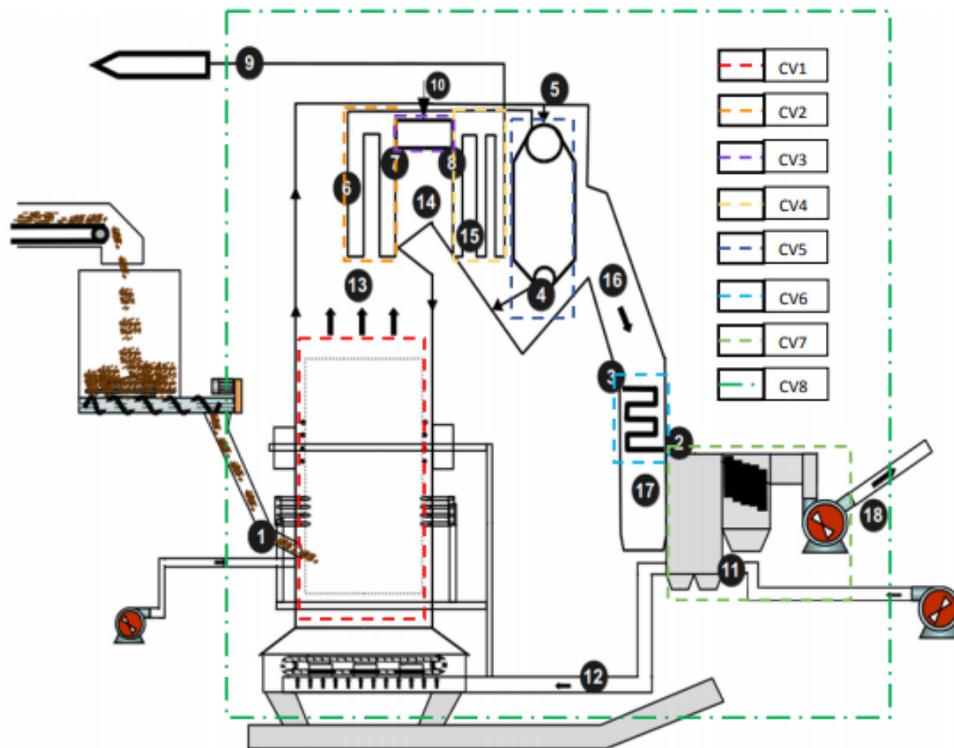


Figura 9 - Representação dos volumes de controle (RAMOS et al., 2019).

Tabela 9 - Volumes de Controle e correntes de matérias na caldeira de biomassa (RAMOS et al., 2019).

	Equipamento	Entrada	Saída
CV1	Fornalha	1,4,12	13,5
CV2	Superaquecedor primário	6,13	7,14
CV3	Desuperaquecedor	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

Tabela 10 - Composição química das entradas e saídas dos volumes de controle (RAMOS et al.,2019).

Corrente	Material	Composição
1	Biomassa	$CH_nO_nN_nS_s$
2,3,4,5,6,7,8,9,10	Água/Vapor	H_2O
11,12	Ar	O_2, N_2
13,14,15,16,17,18	Gases de combustão	$CO_2, CO, H_2O, O_2, N_2, N_2O, NO, NO_2, SO, SO_2, SO_3, C$

A metodologia adotada por RAMOS et al. (2019) inicia-se pelo cálculo da composição química e da temperatura da fornalha, a fim de descrever os gases de combustão. Para esta etapa foram utilizados dados industriais reais, descritos na

Tabela 11. As temperaturas das correntes 13 a 18 são calculadas posteriormente pelo modelo.

Tabela 11 - Dados industriais. Nomenclatura: B para Biomassa, W para água, SS para vapor saturado, SHS para vapor superaquecido, A para ar e GC para gases de combustão (RAMOS et al., 2019).

Corrente	Material	Vazão mássica (kg/s)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	B	3,07	25	1
2	W	13,70	124,6	64,5
3	W	13,70	228,5	65,5
4	W (Sat)	13,38	228,5	64,5
5	SS	12,55	228,5	64,5
6	SS	12,55	228,5	64,5
7	SHS	12,55	390,3	62,1
8	SHS	13,64	318,6	62,1
9	W	13,64	450,0	61,2
10	A	1,09	124,6	62,1
11	A	23,06	65,0	1
12	GC	23,06	206,8	1
13	GC	23,21	-	1
14	GC	23,21	-	1
15	GC	23,21	-	1
16	GC	23,21	-	1
17	GC	23,21	-	1
18	GC	23,21	-	1

A modelagem utiliza a técnica de minimização da energia de Gibbs para descrever a fornalha. O problema foi tratado como uma otimização não linear. Para a otimização foi utilizado um programa comercial e o método de Programação Sequencial Quadrática (SQP) foi empregado na solução do problema de otimização não linear e restrito proposto. A modelagem foi proposta adotando-se as seguintes considerações:

- (i) Equilíbrio termodinâmico alcançado;
- (ii) Propriedades constantes dos materiais de entrada e saída;
- (iii) Gases de combustão e o ar são tratados como gases ideais;
- (iv) Cinzas desconsideradas no modelo;
- (v) Operação ocorre em regime permanente;
- (vi) As energias cinética e potencial foram desconsideradas.

As doze espécies químicas presentes na fornalha foram separadas em fase gasosa e sólida são elas:

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

Fase sólida: C

A função objetivo que foi resolvida, para que as composições químicas do sistema fossem obtidas, é descrita pela Equação 18 e as restrições apresentadas na Equações 19 e 20.

Minimizar:

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i,j} \cdot G_{f,i}^0 + \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i,j} R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_{i,j}}{n_j} \right) \quad (18)$$

Sujeito a:

$$\sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N a_{k,i} \cdot n_{i,j} = A_k \quad (19)$$

$$0 \leq n_{i,j} < n_j \quad (20)$$

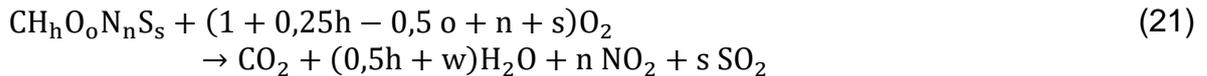
Na Equação 18 $G_{f,i}^0$ é a energia de Gibbs padrão de formação do composto i na fase j , R para a constante universal dos gases (8,314 J/molK) e T para a temperatura do sistema em Kelvin. Para as Equações 18, 19 e 20 o termo n_j é referente ao número total de mols dos elementos presentes na fase j . $n_{i,j}$ como o número de mols do composto i na fase j . Para a Equação 19, o termo $a_{k,i}$ é o coeficiente estequiométrico do elemento k no composto i , o termo A_k é o número total de mols do elemento k de entrada do sistema.

Os conceitos termodinâmicos para a compreensão da minimização da energia de Gibbs estão posteriormente detalhados no tópico 5.1.

A rotina de otimização do *software* tem como os valores de entrada:

- ✓ Uma estimativa do número de mols iniciais das espécies do sistema (n_0);
- ✓ Vazão de combustível e de ar;
- ✓ Dados industriais referentes ao fluxo de água e vapor (Tabela 11);
- ✓ Composição química da biomassa e do ar, apresentados na Tabela 10;
- ✓ Pressão (P) e temperatura (T) do sistema;
- ✓ Umidade da biomassa (w).

Devido a entalpia da biomassa não ser um valor disposto na literatura, RAMOS et al. (2019) calculam indiretamente esta propriedade conforme proposto por DE SOUZA-SANTOS (2010). Para isto, os autores consideram a combustão completa da biomassa, como a Equação 21.



Para os termos h , o , n e s sendo as frações molares de cada elemento, respectivamente, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre presente na biomassa em relação a quantidade de carbono (mol ELEMENTO/mol C) e w a umidade da biomassa ($\text{H}_2\text{O}/\text{mol C}$). Para a energia liberada pela combustão da biomassa é considerado o valor do poder calorífico inferior (PCI em J/mol C). O valor da entalpia é obtido pelas Equações 22, 23 e 24: Em que n_p e h_p é quantidade de mol dos produtos e entalpia dos produtos, h_{BM} a entalpia da biomassa, w para umidade, h_f^0 para entalpia de formação do composto na fase f.

$$-PCI = \sum_{p=\text{produtos}} n_p h_p - h_{BM} \quad (22)$$

$$h_{BM} = h_f^0(\text{CH}_h\text{O}_o\text{N}_n\text{S}_s) + w \cdot h_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 = PCI + \sum_{p=\text{produtos}} n_p h_p \quad (23)$$

$$h_{BM} = PCI + 1 \cdot h_{f,\text{CO}_2}^0 + (0,5h + w) \cdot h_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 + n \cdot h_{f,\text{NO}_2}^0 + s \cdot h_{f,\text{SO}_2}^0 - (1 + 0,25h - 0,5o + n + s) \cdot h_{f,\text{O}_2}^0 \quad (24)$$

Um procedimento numérico proposto por RAMOS et al. (2019) retorna os valores de Temperatura (T13) e Composição (n13) referentes à fornalha. Através de um procedimento iterativo, usando um valor arbitrário para a temperatura inicial em Kelvin para T0, a composição molar inicial como n0 é obtido por meio do procedimento da minimização da energia de Gibbs do sistema nesta condição. Com isto uma nova temperatura é estimada para a fornalha (T*), esta nova temperatura é comparada com a temperatura anterior (T0). Então é feita uma comparação entre os valores destas temperaturas até que uma diferença entre tais valores seja considerada tolerável.

Neste ponto, o sistema atingiu a estimativa da temperatura da fornalha e a sua composição. O procedimento é feito pela resolução do balanço de energia para a temperatura, conforme Equação 25. Os valores de $a_{j,i}$ são referentes aos coeficientes de cada espécie química, estes são obtidos experimentalmente e tabelados (MCBRIDE; GORDON; RENO, 1993).

$$\sum_{i=1}^{12} n_i \cdot \left(h_{f,i}^0 + R \int_{T_0}^T a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4 dT \right) - \dot{m}_{BM} h_{BM} - \dot{m}_{ar} h_{ar} - \dot{Q}_j = 0 \quad (25)$$

Semelhante ao feito para temperatura da fornalha, é feito para encontrar a temperatura dos gases de saída de outras partes da caldeira. As correntes de interesse são as 14, 15, 16, 17 e 18, referentes aos volumes de controle 2, 4, 5 e 6 (ver Figura 9). Tendo estas temperaturas e composições, a metodologia avança para os balanços de energia, a fim de encontrar o fluxo de calor (\dot{Q}_j), conforme é apresentado na Equação 26. Na Tabela 12 são apresentados os procedimentos de cálculo para cada fluxo de calor e temperatura.

$$\sum_{i=1}^{12} n_{in} \cdot \bar{H}_{in}(T_{in}) - \sum_{i=1}^{12} n_{out} \cdot \bar{H}_{out}(T_{out}^*) - \dot{Q}_j = 0 \quad (26)$$

Tabela 12 - Balanços para cálculo da temperatura das correntes de gás. (RAMOS et al., 2019).

VC	Cálculo Q_j	Cálculo das temperaturas dos gases de saída
1	$\dot{Q}_1 = \dot{m}_5 h_5 - \dot{m}_4 h_4$	$f(T_{13}) = \sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i h_i - \dot{m}_{BM} h_{BM} - \dot{m}_{ar} h_{ar} - \dot{Q}_j = 0$
2	$\dot{Q}_2 = \dot{m}_7 h_7 - \dot{m}_6 h_6$	$f(T_{14}) = \sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i (h_{i,14} - h_{i,13}) - \dot{Q}_2 = 0$
4	$\dot{Q}_4 = \dot{m}_9 h_9 - \dot{m}_8 h_8$	$(T_{15}) = \sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i (h_{i,15} - h_{i,14}) - \dot{Q}_4 = 0$
5	$\dot{Q}_5 = \dot{m}_6 h_6 - \dot{m}_5 h_5$	$(T_{16}) = \sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i (h_{i,16} - h_{i,15}) - \dot{Q}_5 = 0$

$$\begin{array}{ll}
 6 & \dot{Q}_6 = \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_2 h_2 & (T_{17}) = \sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i (h_{i,17} - h_{i,16}) - \dot{Q}_6 = 0 \\
 7 & \dot{Q}_7 = \dot{m}_{12} h_{12} - \dot{m}_{11} h_{11} & (T_{18}) = \sum_{i=1}^{12} \dot{n}_i (h_{i,18} - h_{i,17}) - \dot{Q}_7 = 0
 \end{array}$$

Tendo os dados necessários, RAMOS et al. (2019) seguem para análise exergética dos volumes de controle. A exergia por definição é o trabalho máximo teórico de um sistema. Devido a este conceito ser essencial para o presente trabalho, este é posteriormente detalhado no Tópico 5.2 Exergia.

RAMOS et al. (2019), com o balanço de energia e de entropia de cada volume de controle, avaliam as exergias de entrada, de saída, destruída e relacionada a transferência de calor, conforme é mostrado pelas Equações 27 e 28:

$$0 = \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{gen} \quad (27)$$

$$0 = \dot{E}_Q + \dot{E}_e + \dot{E}_s - \dot{E}_D \quad (28)$$

Para Equação 26, \dot{Q}_j é o calor transferido do volume de controle referente, T_j (K) a temperatura onde ocorre a transferência de calor. A entropia específica de entrada e de saída do material são, respectivamente, s_e e s_s (J/kg.K). A entropia gerada é descrita como \dot{S}_{gen} (J/kg.K). Semelhante a Equação 27, a Equação 28 expressa o balanço de exergia, porém com os termos \dot{E}_e , \dot{E}_s para respectivamente a exergia de entrada e saída do sistema relacionada aos fluxos mássicos. \dot{E}_Q é definido como a exergia relacionada ao fluxo de calor e \dot{E}_D a exergia destruída.

Segundo RAMOS et al. (2019), a exergia total do sistema se dá pela soma da exergia química e exergia física. Estes conceitos são essenciais para a adaptação do trabalho do autor para a fornalha da caldeira de recuperação, por isto, estes estão detalhados nos Tópicos 5.3 Exergia Física e 5.4 Exergia Química. Como exergia química, o autor considera relevante a exergia do combustível biomassa. Devido a sua variedade de componentes em estado sólido, a exergia química para a biomassa

pode ser estimada correlacionando dados termodinâmicos estabelecidos pela literatura (PEDUZZI; BOISSONNET; MARÉCHAL, 2016) por meio da Equação 29:

$$\begin{aligned}
 e_{q,BM}^0(CH_{yh}O_{yo}N_{yn}S_{ys}) & \quad (29) \\
 &= \left(\Delta G_{f,BM}^0 \right. \\
 &+ \left(1 + \frac{yh}{4} + y_s + \frac{yo}{2} \right) \cdot \Delta G_{O_2}^0 \\
 &- \frac{yh}{2} \cdot \Delta G_{H_2O(l)}^0 - \frac{yn}{2} \cdot \Delta G_{N_2}^0 \\
 &- y_s \cdot \Delta G_{SO_2}^0 \left. \right) + e_{q,CO_2}^0 + \frac{yh}{2} \cdot e_{q,H_2O(l)}^0 \\
 &+ \frac{yn}{2} \cdot e_{q,N_2}^0 + y_s \cdot e_{q,SO_2}^0 \\
 &- \left(1 + \frac{yh}{4} + y_s - \frac{yo}{2} \right) \cdot e_{q,O_2}^0
 \end{aligned}$$

Para a Equação 29 temos $e_{q,BM}^0$ como a exergia química específica para a biomassa (J/kg); ΔG^0 como a Energia de Gibbs de formação para cada composto subscrito (J/kg); e_q^0 para a exergia química padrão referente aos compostos subscritos, sendo estes valores tabelados. Os termos yh , yo , yn e ys são respectivamente a fração molar de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre na composição a biomassa.

A metodologia de RAMOS et al. (2019) finaliza com os cálculos da eficiência energética e exérgica de cada componente da caldeira. Para a eficiência energética (η), é utilizada a Equação 30, relacionando a energia que é absorvida pelo fluido de trabalho ao longo da caldeira ($\sum \dot{Q}_j$ em (J/s)) e a energia que é fornecida pelo combustível, dada em taxa mássica de entrada na caldeira \dot{m}_{comb} (kg/s), e o PCI_{comb} sendo o poder calorífico inferior do combustível, conforme:

$$\eta = \frac{\sum \dot{Q}_j}{\dot{m}_{comb} PCI_{comb}} \quad (30)$$

Para a eficiência exérgica (ϵ), RAMOS et al. (2019) adotam o método indireto que envolve a exergia destruída com a exergia de entrada. Esta metodologia se destaca por possibilitar o cálculo da exergia destruída de cada componente e de cada corrente individualmente, conforme Equação 31:

$$\epsilon = 1 - \frac{\text{exergia destruída}}{\text{exergia entrada}} = 1 - \frac{E_D}{E_e} \quad (31)$$

O modelo proposto permitiu completar os dados de temperatura da Tabela 11, sendo estes apresentados na Tabela 13. Em destaque a T13 referente a fornalha em 1275 K, sendo compatível com os dados de literatura que podem variar na faixa de 1100-1200 K (SAIDUR; AHAMED; MASJUKI, 2010) e de 1273-1373 K (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

Tabela 13 - Temperaturas estimadas pelos autores para os gases de combustão (GC) (RAMOS *et al.*, 2019).

Corrente	Material	Temperatura (°C)
13	GC	1001,6
14	GC	851,8
15	GC	685,9
16	GC	535,7
17	GC	308,7
18	GC	179,3

Com a minimização da energia de Gibbs foi possível para RAMOS *et al.* (2019) utilizar das propriedades da biomassa para estimar as composições dos gases de combustão (Tabela 14).

Tabela 14 - Composição molar dos gases de combustão (RAMOS *et al.*, 2019).

Composto	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%

A exergia das correntes, juntamente com a entalpia e entropia, está apresentada na Tabela 15. Estas propriedades de cada material são relevantes para

a análise exérgica de cada volume de controle, posteriormente apresentadas na Tabela 16.

Tabela 15 - Propriedades dos matérias. Nomenclatura B para Biomassa, W para água, SS para vapor saturado, SHS para vapor superaquecido, A para ar e GC para gases de combustão (RAMOS et al., 2019).

Corrente	Material	Entalpia (kJ/kg)	Entropia (kJ/kg.K)	Exergia (kJ/kg)
1	B	-	1,299	16478,0
2	W	529,3	1,576	64,0
3	W	981,6	2,584	215,6
4	W (Sat)	1238,0	3,071	326,9
5	SS	2785,2	5,870	1039,5
6	SS	2785,2	5,870	1039,5
7	SHS	3143,0	6,459	1221,8
8	SHS	2935,0	6,134	1110,7
9	W	3299,3	6,700	1326,3
10	A	529,3	1,576	65,0
11	A	40,54	6,857	2,77
12	CG	185,72	7,218	40,89
13	CG	1259,35	8,380	775,7
14	CG	1037,05	8,216	628,1
15	CG	827,10	8,013	475,9
16	CG	665,18	7,803	351,3
17	CG	346,14	7,417	197,1
18	CG	230,19	7,136	135,4

As eficiências energéticas calculadas pela Equação 30 para a caldeira de biomassa como um todo (CV8) foi de 84,64%, já a eficiência exérgica (ϵ) calculada pela Equação 31 para cada volume de controle é apresentada na Tabela 16, em destaque para a caldeira com eficiência de 42,47%.

Tabela 16- Análise exérgica dos volumes de controle. Nomenclatura: B para Biomassa, W para água, SS para vapor saturado, SHS para vapor superaquecido, A para ar e GC para gases de combustão (RAMOS et al., 2019).

CV	Material	Q_j (kJ/s)	S_{gen} (kJ/s.K)	E_e (kJ/s)	E_s (kJ/s)	E_a (kJ/s)	E_D (kJ/s)	ϵ
1.Fornalha/paredes de água	BM/CG	- 18405	38,3465	50551	18005	14100	18445	0,5559
	Ar	-	-	-	941	-	-	
2.Superaquecedor primário	W	18405	18,1752	4728	14160	17269	5423	0,9638
	CG	-4555	0,2553	18005	14579	3167	259	
3.Desuperaquecedor	W	4555	3,5104	13038	15339	3348	1047	0,9832
	W	0,0	0,8701	15409	15149	0	259	
4.Superaquecedor secundário	GC	-4969	0,4670	14579	11047	3424	108	0,9709
	W	4969	2,5365	15149	17817	3424	756	
5. Tubulões	GC	-4308	0,4526	11047	8154	2720	173	0,9613
	W	4308	1,2453	2953	5303	2720	369	
6. Economizador	GC	-6196	1,6882	8154	4574	3021	558	0,9335

	W	6196	3,1695	877	2953	3021	945	
7. Preaquecedor de ar	CG	-3372	0,9238	4574	3143	1150	281	0,8829
	Ar	3372	0,8781	62	950	1150	262	
8. Caldeira	BM		-	50551	-	-	-	0,4247
	Ar	3372	0,8781	62	-	1149,8	262	
	W	38432	34,3400	1037	18793	26613	8857	
	GC	41804	42,1334	-	3143	27583	19886	

O modelo proposto por RAMOS et al. (2019), baseado na minimização da energia de Gibbs, se mostrou satisfatório para descrever a composição química do sistema. A estimativa da temperatura da fornalha também se apresentou eficiente, sendo um parâmetro de relevância industrial. Com alguns ajustes no modelo proposto seria possível simular condições operacionais distintas ou até ser adaptado para outros sistemas termodinâmicos.

Vale destacar neste ponto que, embora a metodologia adotada por RAMOS et al. (2019) se mostrou útil na descrição de toda a caldeira de biomassa, neste estudo o volume de controle considerado será apenas a fornalha da caldeira de recuperação. Embora ambos os sistemas sejam partes integrantes da rota Kraft de obtenção de celulose, a caldeira de recuperação Kraft, quando é analisada em termos de diversidade de fases, espécies químicas e reações químicas, apresenta um desafio maior à sua análise. Ou ainda, enquanto a caldeira de biomassa possui um sistema de queima que visa somente oxidar a biomassa para gerar vapor, a caldeira de recuperação possui zonas em quem as reações desejadas são de oxidação e zonas em quem as reações desejadas são de redução, como anteriormente apresentado. Além disso, existe na caldeira de recuperação uma diversidade maior de produtos oriundos da queima do licor e uma dinâmica de alimentação de ar muito mais elegante do que aquela observada na caldeira de biomassa.

4.2 COSTA (2004)

COSTA (2004) desenvolveu um estudo sobre a caldeira de recuperação Kraft considerando a realidade industrial de uma planta instalada no sul do Brasil e dados coletados na literatura. A autora propõe uma descrição matemática detalhada para este equipamento. Os principais resultados obtidos foram publicados em artigos

internacionais (COSTA et al. (2004) e COSTA et al (2005)) e apresentados em diferentes congressos o que confirma a validade da metodologia proposta.

A implementação de um modelo matemático que descreva a caldeira de recuperação apresenta certas dificuldades, principalmente envolvendo a quantidade de reações químicas e fenômenos físicos distintos que ocorrem durante a queima do licor preto, como sinalizado anteriormente. Existe também uma complexidade em respeito do comportamento das partículas sólidas com o ar de combustão.

A descrição da caldeira feita por Costa (2004), tem a intenção de contar com as etapas distintas da queima do licor preto na fornalha. O modelo dá ênfase nas reações da queima do licor preto e para isto a autora usa da minimização da energia de Gibbs e assim predizer a composição química do meio, em cada região distinta da fornalha. A metodologia é baseada em modelo híbrido que utiliza de dados industriais para ajustar e validar o modelo.

COSTA (2004) define a fornalha tendo quatro regiões, apresentados na Figura 10. A região de secagem do licor preto é responsável por remover a umidade residual da partícula. Enquanto as regiões numeradas são responsáveis por:

- ✓ Região 1: Pirólise do licor, queima dos gases e eliminação do carbono fixo;
- ✓ Região 2: Além do que ocorre também na região 1, ocorre a oxidação e a redução dos sais inorgânicos que são encontrados no leito de carbono;
- ✓ Região 3: Região que oxida por queima os compostos formados no inferior da fornalha.

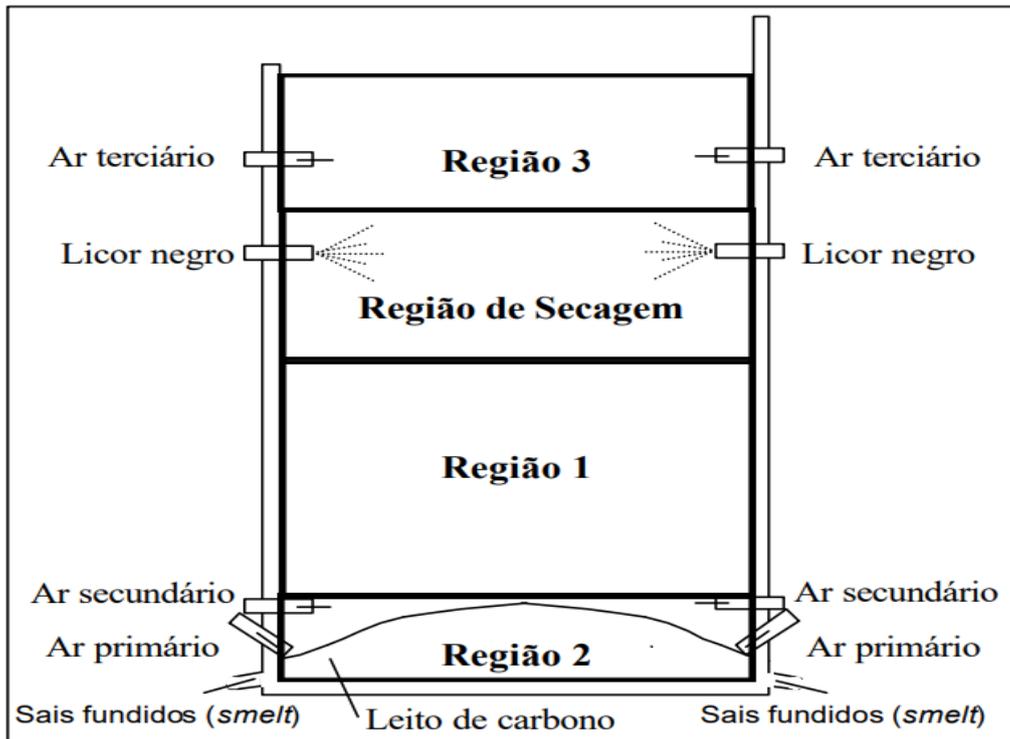


Figura 10- Regiões da fornalha, adaptado de (COSTA, 2004).

Como o modelo proposto por COSTA (2004) objetiva descrever os fenômenos que ocorrem durante a queima do licor preto na fornalha, dados industriais previamente obtidos pela autora são empregados e estes estão apresentados na Tabela 17. A metodologia proposta pela autora é esquematizada na Figura 11 e consiste em uma modelagem global da caldeira que envolve inclusive a predição da geração de material particulado na fornalha e a geração de vapor superaquecido.

Tabela 17- Dados industriais (COSTA,2004).

Variável operacional	Descrição	Valor
Vvlu	Vazão volumétrica de licor preto alimentado na fornalha	63,78 m ³ /h
X	Concentração da alimentação do licor preto na fornalha	81,46 %
Tlu	Temperatura da alimentação de licor preto	140,22 °C
Var1	Vazão de ar primário na fornalha	33,91 kg/s
Var2	Vazão de ar secundário na fornalha	35,87 kg/s
Var3	Vazão de ar terciário na fornalha	18,28 kg/s
Par1	Pressão do ar primário	112,88 mmca
Par2	Pressão do ar secundário	324,83 mmca
ε	Eficiência de redução	93,12 %
T ₂	Temperatura média região 2	1080 °C

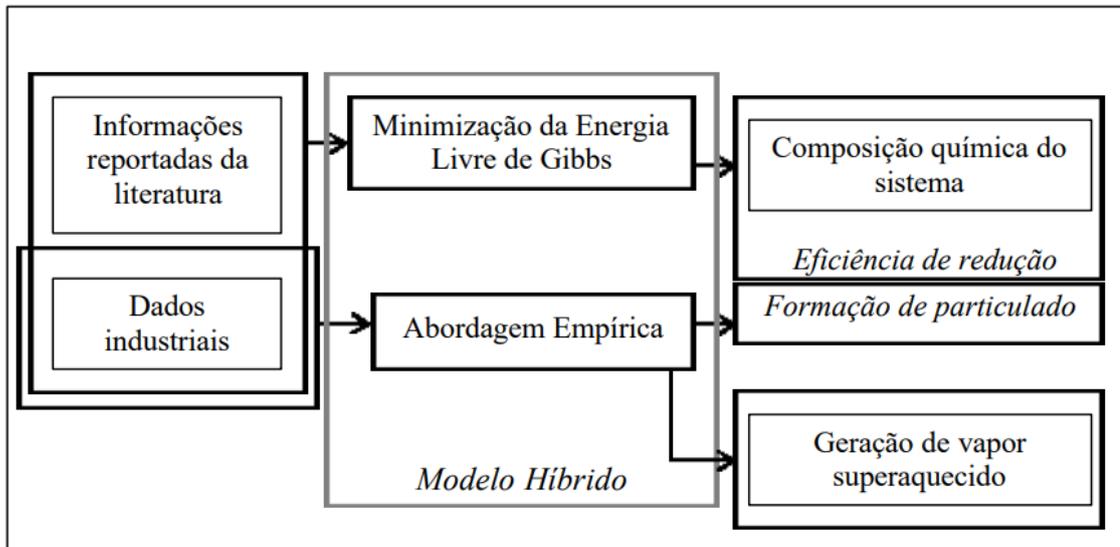


Figura 11 - Esquematização da metodologia (COSTA, 2004).

Mas o cerne do estudo consistiu no uso da ferramenta de minimização da energia de Gibbs, que é utilizada para descrever o resultado das reações de queima do licor preto em diferentes regiões da fornalha Kraft. A escolha desta técnica é devido ao conhecimento das vazões mássicas de entrada e os possíveis compostos de saída. O foco da autora foi de dar mais detalhes da descrição das espécies químicas relacionadas a queima do licor preto. A minimização da energia de Gibbs é aplicada nas três regiões da fornalha. Os fluxos de massa que interagem entre as regiões estão apresentados na Figura 12, juntamente com a composição química destes fluxos.

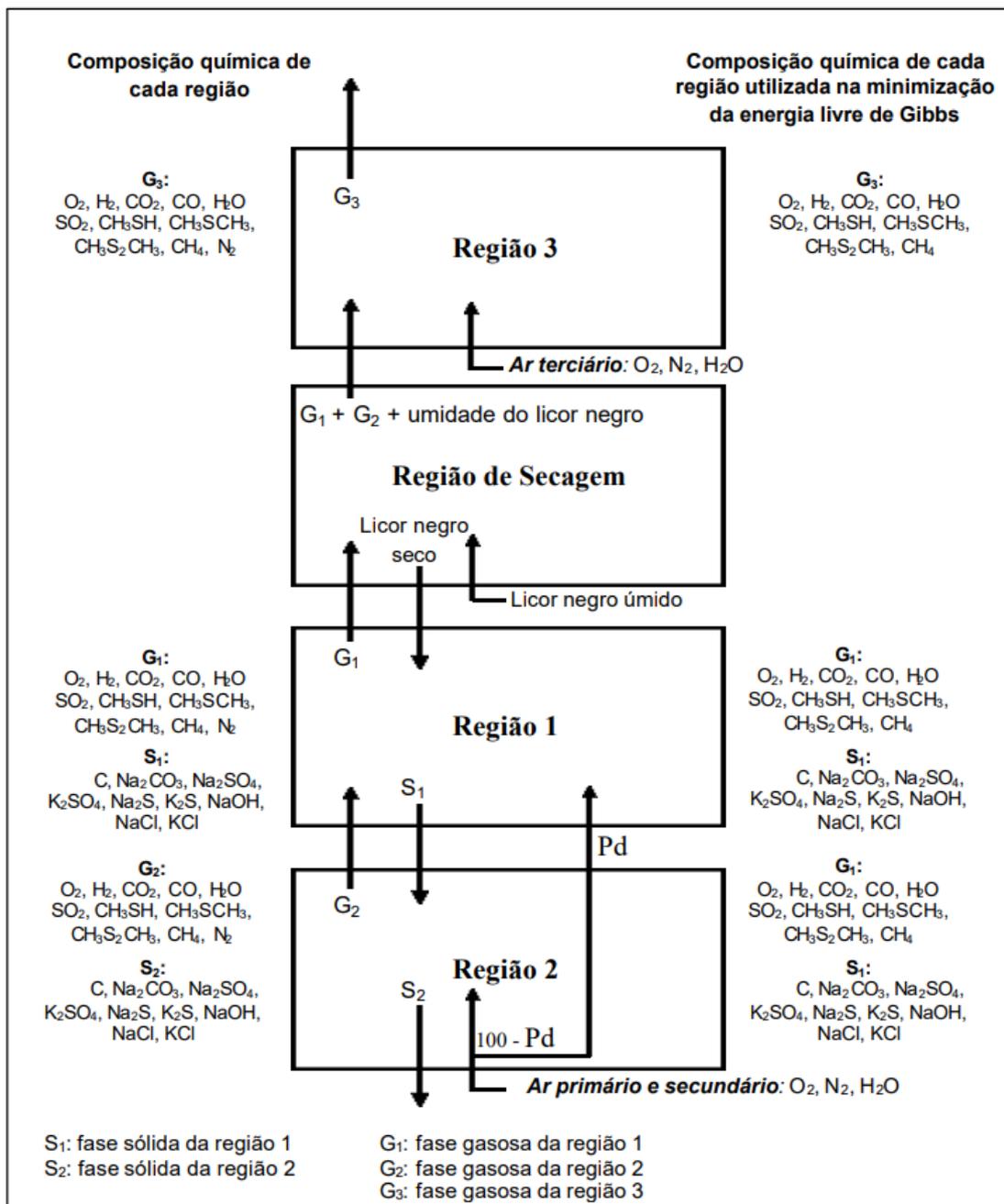


Figura 12 - Composição química de cada fase das regiões da fornalha. (COSTA, 2004).

Considerando a fornalha da caldeira de recuperação como um sistema fechado composto por F fases N espécies químicas distintas, a Equação 18 anteriormente já citada expressa a energia de Gibbs total. A minimização da Equação 18, resulta na composição de equilíbrio das F fases do sistema considerando uma pressão e uma temperatura já conhecidas. Tendo a composição química elementar do sistema fechado como constante estabelecem-se também as Equações 19 e 20 como um conjunto de equações algébricas para cada elemento químico e, com isso, estabelece a restrição mássica para o problema de otimização para cada região analisada.

A primeira região estudada é a Região 2, onde se encontra o leito de carbono, o objetivo de descrever esta região é encontrar a eficiência de redução. Algumas variáveis são referentes a dados operacionais da fábrica real estudada. São elas:

- ✓ Composição química elementar do licor preto, conforme Tabela 18;
- ✓ Vazão de licor preto úmido de entrada ($V_{vlu} = 63,78 \text{ m}^3/\text{h}$);
- ✓ Concentração de sólidos secos presentes no licor preto de entrada como x equivalente a 81,46 %;
- ✓ Vazão de ar primário ($Var1 = 140,22 \text{ t/h}$);
- ✓ Vazão de ar secundário ($Var2 = 122,07 \text{ t/h}$);

Tabela 18 - Composição química elementar do licor preto (COSTA, 2004).

Elemento	Concentração (m/m)
Carbono	34%
Hidrogênio	3,9%
Oxigênio	33%
Sódio	21,5%
Enxofre	5,1%
Potássio e Cloro	2,5%

As considerações feitas por COSTA (2004) para a minimização da energia de Gibbs são:

- ✓ Composição química elementar do licor preto conforme Tabela 18;
- ✓ Na temperatura média (T_2) o sistema está em equilíbrio químico;
- ✓ Pressão fixa na fornalha de 1 atm;
- ✓ Fases presentes tratadas como ideais;
- ✓ A umidade do licor preto é removida completamente antes de entrar na região 2;

- ✓ O nitrogênio presente das vazões de ar é inerte;
- ✓ Não há arraste do material sólido na fornalha;
- ✓ T_2 referente ao dado industrial é igual a 1080°C.

As espécies consideradas presentes em cada fase são:

- ✓ Fase gasosa: O_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , SO_2 , CH_3SH , CH_3SCH_3 , $CH_3S_2CH_3$, CH_4 , N_2 .
- ✓ Fase sólida: C , Na_2S , K_2S , $NaOH$, $NaCl$, KCl .
- ✓ Fase líquida: Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_2S , $NaOH$, $NaCl$, KCl .

Para encontrar o mínimo da energia de Gibbs que caracteriza a composição química do sistema COSTA (2004) empregou um método heurístico de otimização, o PSO - *Particle Swarm Optimization* (COSTA Jr *et al.*, 2003). A técnica escolhida de otimização obteve resultados distintos ao que é estabelecido pela literatura e dos dados industriais. Para solucionar isto, novas considerações foram acrescentadas, como: as reações de oxidação e redução dos sais inorgânicos acontecem simultaneamente e antes do ponto de equilíbrio químico, e de que as espécies vão apenas se fundir para gerar o leito de fundidos. Sendo assim, é desconsiderada a fase líquida para a otimização. A nova consideração permitiu eliminar dificuldades numéricas do problema, o que tornou possível a solução via método de Programação Quadrática Sequencial (SQP) (EDGAR e HIMMELBLAU, 1988).

Para o cálculo da eficiência de redução, COSTA (2004) adotou a Equação 17 previamente citada no tópico 3.6, sendo para M_s (kg) a massa de enxofre (S) presente em Na_2S e o para M_T (kg) a massa total de S no leito de fundidos, como já explicitado.

Após o estudo da Região 2, COSTA (2004) caracteriza as regiões 1 e 2 de forma simultânea para descrever a quantidade de gases que seguem para a região 3. Tal qual proposto para a região 2 isoladamente, algumas variáveis representam as condições operacionais conforme dados industriais, são estes:

- ✓ Composição química elementar do licor preto, conforme Tabela 18;
- ✓ Vazão de licor preto úmido de entrada ($V_{vlu} = 63,78 \text{ m}^3/\text{h}$);
- ✓ Concentração de sólidos secos presentes no licor preto de entrada como x equivalente a 81,46 %;

- ✓ Vazão de ar primário (Var1 = 122,07 t/h);
- ✓ Vazão de ar secundário (Var2 = 129,13 t/h).

As condições referentes a minimização se mantêm as mesmas, com a adição de:

(i) Região 1 em equilíbrio químico na temperatura média fixa ($T_1 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$) e Região 2 em equilíbrio químico na temperatura média fixa ($T_2 = 1080 \text{ }^\circ\text{C}$);

(ii) No ponto de equilíbrio químico, as espécies se fundem e formam o leito de sais fundidos, tanto as reações de oxidação e de redução dos sais acontecem em fase sólida.

COSTA (2004) assume o termo “Pd” como uma variável de ajuste, referindo a quantidade de ar primário e secundário que entra na região 2 e que sem reagir, segue para a região 1. A minimização ocorre semelhante a Região 2 isoladamente e diversos testes são realizados por COSTA (2004), variando dados de entrada como a Temperatura T_1 ou a vazão de licor preto.

Após a caracterização das regiões 1 e 2 em conjunto, COSTA (2004) propõe a caracterização das regiões 1, 2 e 3 unificadas, seguindo o mesmo padrão de considerações e aplicando, desta vez, a minimização na região 3 também através do método de otimização SQP e variando a temperatura T_3 e, posteriormente, a vazão de ar terciário.

Quando analisado a região 2 isoladamente, COSTA (2004) obtém resultados da minimização da energia de Gibbs tanto com o método SQP quanto o PSO. Estes dados assumem a temperatura T_2 como 1080°C e estão detalhados na Tabela 19.

Tabela 19 - Composição química Região 2, resultado por métodos de otimização PSO e SQP. (COSTA,2004).

Método	PSO	SQP
$T_2(^\circ\text{C})$	1080	1080
Substância	Composição molar (%)	

C(s)	0,02	0,02
Na ₂ CO ₃ (s)	59,17	59,17
Na ₂ SO ₄ (s)	0,73	0,73
K ₂ SO ₄ (s)	0,34	0,34
Na ₂ S(s)	29,08	29,09
K ₂ S(s)	1,03	1,03
NaOH(s)	2,71	2,69
NaCl(s)	3,39	3,38
KCl(s)	3,55	3,55
O ₂ (g)	0,00	0,00
H ₂ (g)	2,66	2,67
CO ₂ (g)	13,00	13,00
CO(g)	5,44	5,44
H ₂ O(g)	13,49	13,49
SO ₂ (g)	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,00	0,00
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00
N ₂ (g)	65,41	65,40
Eficiência de redução (%)	93,27	93,28

Considerando fixas as variáveis de dado industrial para a minimização e variando a temperatura da Região 2, os resultados da composição química molar obtidos por COSTA (2004) estão detalhados na Tabela 20, estes resultados são equivalentes ao encontrados na literatura por PJRUD e HUPA (1984) o que comprova a validação ao modelo. Conforme apresentado na Tabela 21 a variação da temperatura de entrada retorna valores menores na eficiência de redução.

Tabela 20 - Composição química molar da Região 2, dados obtidos por variação de temperatura e método de otimização SQP. (COSTA, 2004).

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
T ₂ (°C)	900	1000	1080	1200	1300
Substância	Composição molar (%)				
C(s)	0,13	0,03	0,02	0,01	0,00
Na ₂ CO ₃ (s)	61,53	60,06	59,17	57,50	55,73

Na ₂ SO ₄ (s)	0,22	0,45	0,73	1,41	2,30
K ₂ SO ₄ (s)	0,25	0,31	0,34	0,37	0,34
Na ₂ S(s)	28,94	29,38	29,09	28,10	26,86
K ₂ S(s)	0,95	1,00	1,03	1,08	1,13
NaOH(s)	0,99	1,8	2,69	4,66	6,85
NaCl(s)	3,05	3,26	3,38	3,53	3,57
KCl(s)	3,94	3,71	3,55	3,34	3,22
O ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ (g)	3,28	2,90	2,67	2,38	2,21
CO ₂ (g)	13,63	13,25	13,00	12,64	12,38
CO(g)	4,73	5,16	5,44	5,83	6,14
H ₂ O(g)	12,88	13,27	13,49	13,74	13,87
SO ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (g)	65,44	65,41	65,4	65,41	65,4
Eficiência de redução (%)	95,33	94,37	93,28	90,77	87,70

Para a caracterização das regiões 1 e 2, foi analisada por COSTA (2004) a influência do parâmetro Pd e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21. Estes dados demonstram que quanto mais ar disponível na região 2, menor é a eficiência de redução, isso devido a oxidação depender de maior quantidade de oxigênio disponível. Na literatura, são estabelecidos para a eficiência de redução valores acima de 90% (GRACE, 1992; ADAMS, 1997), portanto a escolha de 70% para o valor do Pd reproduz a eficiência esperada.

Tabela 21 - Influência do parâmetro Pd na composição química do sistema, adotando 400°C para T1 e 1080°C para T2 (COSTA,2004).

Pd(%)	Concentração de gases TRS na região 1(ppm)	Eficiência de redução (%)
0	51,94	0
30	119,35	35,58
60	116,71	85,51
70	104,40	93,60
80	90,67	95,73
100	64,63	95,90

Considerando diferentes valores para a temperatura T₁ da região 1, foi detalhado por COSTA (2004) na Tabela 22 a composição molar da Região 1, considerando as outras variáveis operacionais como fixas, (T₂ = 1080 °C). Conforme LISA (1997), os gases TRS formam com a partícula de licor entre 200 °C e 600 °C. Os resultados, portanto, estão condizentes com a literatura.

Tabela 22 - Composição molar (%) da região 1, resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs pelo método de otimização SQP variando T1 (COSTA,2004).

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
T ₁ (°C)	250	300	400	500	550	600
Substância	Região 1 Composição molar (%)					
C(s)	71,81	70,93	65,8	59,49	54,78	46,48
Na ₂ CO ₃ (s)	17,27	17,81	21,00	24,79	27,66	32,72
Na ₂ SO ₄ (s)	8,20	8,43	2,93	0,04	0,01	0
K ₂ SO ₄ (s)	0,74	0,76	0,75	0,21	0,04	0,01
Na ₂ S(s)	0,00	0,03	7,12	12,47	12,00	16,56
K ₂ S(s)	0,00	0,00	0,00	0,14	0,30	0,42
NaOH(s)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05
NaCl(s)	1,67	1,70	1,73	0,95	0,97	1,19
KCl(s)	0,31	0,34	0,67	1,89	2,21	2,57
O ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ (g)	0,31	0,53	1,68	3,96	5,43	6,89
CO ₂ (g)	14,15	14,74	15,42	15,93	15,39	14,13
CO(g)	3,56	2,89	2,29	1,99	2,65	4,05
H ₂ O(g)	14,09	13,64	12,71	10,97	9,83	8,70
SO ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	1,07	1,20	1,07	0,75	0,56	0,35
N ₂ (g)	66,82	67,00	66,82	66,4	66,14	65,88
Gases TRS (ppm)	95,21	94,11	93,60	79,45	50,96	6,7849
SO ₂ (ppm)	0,07	0,07	0,49	3,38	5,35	4,41

Os resultados obtidos para a descrição da região 2 consideram também as outras variáveis operacionais fixas, como: $V_{flu} = 63,78 \text{ m}^3/\text{h}$, $T_2 = 1080 \text{ }^\circ\text{C}$, $x = 81,46 \%$, $Var1 = 122,07 \text{ t/h}$, $Var2 = 129,13 \text{ t/h}$, $P_d = 70 \%$. Os dados obtidos por COSTA (2004), consideram temperaturas entre 250-600 °C para a região 1, sendo temperaturas inferiores aos adotados na literatura (geralmente 1000°C). (ADAMS, 1997; GRACE e FREDERICK,1997; GRACE, 1992). Porém isto demonstra que há possibilidade de obter consumo do material pirolisável mesmo a estas condições. Na Tabela 23 é detalhada a composição molar em porcentagem obtida pela autora.

Tabela 23 - Composição molar (%) da região 2, resultados obtidos pela minimização da energia de Gibbs pelo método de otimização SQP variando T1 (COSTA,2004).

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
T ₁ (°C)	250	300	400	500	550	600
Substância	Região 2 Composição molar (%)					
C(s)	0,05	0,04	0,03	0,01	0,01	0,00

Na ₂ CO ₃ (s)	60,57	60,62	60,67	60,46	60,4	60,27
Na ₂ SO ₄ (s)	0,19	0,50	0,64	4,83	13,55	27,27
K ₂ SO ₄ (s)	0,09	0,25	0,31	1,20	1,77	2,12
Na ₂ S(s)	30,08	29,71	29,41	25,08	16,08	2,14
K ₂ S(s)	1,25	1,11	1,07	0,46	0,16	0,01
NaOH(s)	0,77	0,77	0,87	0,96	1,03	1,19
NaCl(s)	3,33	3,37	3,40	3,97	4,51	4,91
KCl(s)	3,67	3,63	3,60	3,03	2,49	2,09
O ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ (g)	0,46	0,38	0,39	0,26	0,19	0,10
CO ₂ (g)	19,70	20,92	17,99	16,78	15,32	12,52
CO(g)	11,80	9,66	7,8	4,21	2,67	1,10
H ₂ O(g)	1,64	1,75	1,89	2,16	2,31	2,52
SO ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (g)	66,40	67,29	71,93	76,59	79,51	83,76
Eficiência de redução (%)	95,21	94,11	93,60	79,45	50,96	6,7849

Os dados obtidos por Costa (2004) pela minimização na região 3 estão detalhados na Tabela 24, sendo estes obtidos por variação da temperatura T₃. É possível observar que a variação de T₃ não resulta na variação da composição química. Portanto, o próximo teste é aplicado variando a vazão de licor preto da alimentação o que desta vez resultou em mudanças na composição química da região, estes resultados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 24 - Composição química da região 3, resultados da minimização da energia de Gibbs pelo método de otimização SQP variando a temperatura T₃ (COSTA,2004).

Substância	Teste 1	Teste 2	Teste 3
	T ₃ =700°C	T ₃ =1000°C	T ₃ =1300°C
	Composição molar da região 3 (%)		
O ₂ (g)	0,38	0,38	0,38
H ₂ (g)	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (g)	14,44	14,44	14,44
CO(g)	0,00	0,00	0,00
H ₂ O(g)	20,37	20,37	20,37
SO ₂ (g)	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,00	0,00	0,00

CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00
N ₂ (g)	64,81	64,81	64,81

Tabela 25 - Composição química da região 3, resultados da minimização da energia de Gibbs pelo método SQP com a variação da vazão de licor preto (COSTA,2004).

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
Vlu (m³/h)	51,02	57,40	63,78	70,16	76,54
Substancias	Composição molar da região 3 (%)				
O ₂ (g)	2,44	1,37	0,38	0,00	0,00
H ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,85	1,87
CO ₂ (g)	12,11	13,3	14,44	13,77	12,73
CO(g)	0,00	0,00	0,00	1,70	3,56
H ₂ O(g)	17,52	18,99	20,37	20,78	20,77
SO ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
CH ₃ SH(g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (g)	67,93	66,34	64,81	62,89	61,06

O próximo teste foi realizado por Costa (2004) com a variação da entrada de ar terciário, estes dados estão expressos na Tabela 26. Como observado, a variação não resulta na variação da composição química, tal qual acontece com a vazão de licor preto.

Tabela 26 - Composição química da região 3, resultados da minimização da energia de Gibbs pelo método SQP com a variação entrada de ar terciário (COSTA,2004).

	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
Var3 (t/h)	39,49	52,65	65,81	78,97	92,13
Substancias	Composição molar da região 3 (%)				
O ₂ (g)	0,00	0,00	0,38	1,06	1,68
H ₂ (g)	0,72	0,22	0,00	0,00	0,00
CO ₂ (g)	13,85	14,43	14,44	13,95	13,49
CO(g)	1,49	0,47	0,00	0,00	0,00
H ₂ O(g)	20,75	20,73	20,37	19,77	19,21
SO ₂ (g)	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

N ₂ (g)	63,18	64,14	64,81	65,22	65,62
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

A análise dos resultados obtidos por Costa (2004) e sintetizados aqui indicam que a técnica da minimização da energia de Gibbs permitiu descrever com eficiência a composição química da fornalha da caldeira de recuperação do processo Kraft. Através dos métodos de otimização SQP e PSO, os resultados alcançados foram compatíveis com os estabelecidos pela literatura, tanto para a composição química quanto para a eficiência de redução. Ou ainda, a metodologia proposta foi capaz de descrever o sistema analisado.

Neste ponto vale destacar que a metodologia foi testada apenas considerando uma realidade industrial. Ou ainda, embora baseada em conceitos fenomenológicos, a metodologia proposta por Costa (2004) não foi validada para outra realidade industrial. Além disso, nenhuma análise que envolve exergia, como a que é proposta contribuir neste estudo, foi proposta por Costa (2004).

4.3 SILVA *et al.* (2008)

SILVA *et al.* (2008) também propõe a modelagem da queima do licor preto para a caldeira de recuperação do processo *Kraft*. O principal objetivo de SILVA *et al.* (2008) foi prever a eficiência de redução da caldeira de recuperação em diferentes condições operacionais, testando se a metodologia anteriormente proposta por Costa (2004) era adaptável a outra realidade industrial. Para isto, foi mais uma vez usada a técnica de minimização da energia de Gibbs.

O estudo de SILVA *et al.* (2008) é aplicado na fornalha da caldeira de recuperação, definindo como volume de controle a parte mais baixa da caldeira, em que ocorre a pirólise do licor preto, a queima dos gases e elimina o carbono fixo. O que se destaca desta região é oxidação e a redução dos sais inorgânicos, além de ser onde se encontra o leito de carbono. O autor se baseia na definição de regiões proposta por COSTA (2004) conforme foi apresentado na Figura 10. Neste caso o volume de controle escolhido é a região 2.

Para o estudo conduzido por SILVA *et al.* (2008) foram considerados novos dados operacionais que foram obtidos em uma planta industrial em operação no sudeste do Brasil e que são apresentados nas Tabelas 27 e 28. Logo, SILVA *et al.* (2008) adotaram condições operacionais que diferem das condições operacionais usadas por Costa (2008).

Tabela 27 - Condições operacionais para a caldeira de Recuperação química (SILVA *et al.*, 2008).

Dado operacional	Variável	Valor
Ar primário	Var1	162,02 t/h
Ar secundário	Var2	164,65 t/h
Concentração de sólidos	X	70%
Pressão da fornalha	P	101,3 kPa
Temperatura da fornalha	T	1273 K
Licor preto úmido de entrada	Vlu	109,88 m ³ /h

Tabela 28 - Composição química elementar do licor preto (SILVA *et al.*, 2008).

Elemento Químico	Concentração (% da massa)
C	34,4
H	3,7
O	31,6
Na	21,4
S	5,4
K	2,0
Cl	1,5

A minimização da Equação 18, juntamente com as restrições das Equações 19 e 20, foi realizada por SILVA *et al.* (2008) com o uso de um algoritmo com o método de Programação Quadrática Sequencial (SQP). As considerações feitas por SILVA *et al.* (2008) para a otimização incluem:

- ✓ A composição química elementar do licor preto conforme Tabela 28;
- ✓ Dados operacionais conforme Tabela 27;
- ✓ Sistema em equilíbrio químico para a temperatura média de 1273K
- ✓ As fases presentes têm comportamento ideal;
- ✓ O licor preto que alcança a região estudada está seco;
- ✓ As reações de combustão ocorrem apenas na região estudada;
- ✓ O N₂ é inerte;
- ✓ Fase sólida composta de C, Na₂S, K₂S, NaOH, NaCl, KCl;

- ✓ Fase gasosa composta de O₂, H₂, CO₂, CO, H₂O, SO₂, H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃S₂CH₃, CH₄, N₂.

A eficiência de redução é definida pela relação entre a massa de enxofre recuperada como Na₂S e a massa de enxofre total no leito de fundidos, conforme previamente apresentado na Equação 17.

Os resultados obtidos por SILVA et al. (2008) são a porcentagem molar dos compostos de saída da fornalha. Foi avaliado diferentes vazões de licor preto para entrada e como isto afeta a composição final e a eficiência de redução. Os resultados obtidos pelos autores estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Composição química da fornalha, dados obtidos pela minimização da energia de Gibbs usando os dados da Tabela 3 e variando Vlu (SILVA et al.,2008).

Teste	1	2	3	4	5	6	7
Vlu (m ³ /h)	87,90	92,30	95,92	100,28	109,88	120,87	131,86
Substância	Composição molar (%)						
C(s)	0,03	0,04	0,06	0,08	0,16	0,27	0,40
Na ₂ CO ₃ (s)	58,09	58,06	58,00	57,394	57,80	57,66	57,51
Na ₂ SO ₄ (s)	2,33	0,78	0,29	0,12	0,03	0,01	0,00
K ₂ SO ₄ (s)	1,81	0,96	0,43	0,20	0,05	0,01	0,00
Na ₂ S(s)	27,12	28,90	29,54	29,78	29,93	29,99	30,01
K ₂ S(s)	0,93	1,56	1,97	2,17	2,29	2,32	2,32
NaOH(s)	1,50	1,51	1,52	1,52	1,56	1,57	1,60
NaCl(s)	3,77	3,32	3,10	3,01	2,97	2,96	2,95
KCl(s)	4,42	4,87	5,09	5,18	5,21	5,21	5,21
O ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ (g)	1,82	2,40	30,4	3,70	5,03	6,66	8,23
CO ₂ (g)	14,20	13,79	13,30	12,79	11,79	10,64	9,61
CO(g)	3,39	4,41	5,49	6,57	8,67	11,10	13,32
H ₂ O(g)	12,92	12,74	12,49	12,21	11,60	10,82	10,05
SO ₂ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ S(g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ SH(g)	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CH ₃ SCH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ S ₂ CH ₃ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄ (g)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ (g)	67,65	66,64	65,67	64,72	62,90	60,77	58,78
Eficiência de redução (%)	84,2	89,8	91,7	92,3	92,7	92,7	92,8

Os resultados obtidos pelos autores mostram que o Na₂CO₃ e o Na₂S são a composição principal do sistema e de que o fundo da fornalha carece de oxigênio uma vez que se verifica a presença de espécies químicas não oxidadas, tal qual é reportado na literatura por ADAMS (1997) e GRACE (1992). Também foi observado,

com o aumento da entrada de licor preto, o aumento da eficiência de redução desde que a concentração de oxigênio esteja fixa.

Os resultados obtidos por SILVA et al. (2008) atestam mais uma vez que o uso da minimização da energia de Gibbs é adequado para descrever a composição química da fornalha da caldeira de recuperação. SILVA et al. (2008) foi possível validar a estratégia proposta por Costa (2004) para mais de uma realidade industrial. Tal como aconteceu no estudo de Costa (2004), SILVA et al. (2008) também não realizaram nenhuma análise exérgica do processo.

5. CONCEITOS TERMODINÂMICOS

5.1 Minimização da energia de Gibbs

A minimização da energia de Gibbs pode ser utilizada para prever composições químicas de um sistema, como já exemplificado neste texto. Esta técnica parte do princípio que um sistema fechado, que se encontra com pressão e temperatura constantes, terá a energia de Gibbs diminuindo à medida que o processo alcança o equilíbrio. Sendo assim, o sistema em equilíbrio deve apresentar a mínima energia de Gibbs. Pela Equação 32, pode ser estimada a energia de Gibbs total de um sistema (G), sendo este sistema fechado com F fases e N espécies químicas, relacionado pela multiplicação do potencial químico das espécies presentes ($\mu_{i,j}$) com o número de mols ($n_{i,j}$).

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i,j} \mu_{i,j} \quad (32)$$

Pela Equação 32, entende-se que o valor mínimo da energia de Gibbs (G) está relacionado ao número de mols das espécies químicas no equilíbrio ($n_{i,j}$). Conforme Ramos (2019), o potencial químico da espécie i na fase j ($\mu_{i,j}$), é dado pela Equação 33, em que $G_{i,j}^0$ é a energia de Gibbs padrão de formação para a espécie i , nas condições de equilíbrio para temperatura (K) e pressão (atm), para a constante universal dos gases R ($8,314 \text{ J/mol.K}$), enquanto os termos $f_{i,j}$ e $f_{i,j}^0$, são

respectivamente a fugacidade da espécie i na fase j (atm) e a fugacidade do componente i (puro) na fase j .

$$\mu_{i,j} = G_{i,j}^0 + R.T. \ln\left(\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0}\right) \quad (33)$$

De acordo com a Equação 34, a fugacidade para fases sólidas e líquidas equivale à multiplicação do coeficiente de atividade do composto i na fase j ($\gamma_{i,j}$), pela fração molar do composto i na fase j ($x_{i,j}$). Quanto à fase gasosa, referente a Equação 35, a fugacidade vai ser expressa pelas multiplicações entre o coeficiente de fugacidade do composto i na fase gasosa, chamado de $\phi_{i,j}$, com a fração molar do composto i na fase gasosa ($y_{i,j}$), com a pressão P (atm).

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0} = \gamma_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (34)$$

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0} = \phi_{i,j} y_{i,j} P \quad (35)$$

Logo, para pressão atmosférica ($P=1 atm$), em um sistema constituído de fases ideais, segue o potencial químico como a Equação 36:

$$\mu_{i,j} = G_{i,j}^0 + R.T. \ln(y_{i,j}) \quad (36)$$

Retornando então a Equação 32, considerando o potencial químico como a Equação 36, a energia de Gibbs pode ser reescrita conforme a Equação 18 previamente apresentada, em que o valor da energia de Gibbs padrão $G_{f,i}^0$, referente ao composto i na fase j , é dado pela Equação 37:

$$G_{f,i}^0 = H_{f,i}^0 - T \cdot S_{f,i}^0 \quad (37)$$

A Equação 37, por ser dependente da entalpia padrão $H_{f,i}^0$, e da entropia padrão $S_{f,i}^0$, ambas de formação para o composto i , é preciso então das Equações 38 e 39, que necessitam do valor da capacidade calorífica dos compostos C_p ($J/mol.K$) e da temperatura de referencia T_{ref} (K).

$$H^0 = H_f^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p dT \quad (38)$$

$$S^0 = S_f^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (39)$$

Quanto ao termo C_p , este é a capacidade calorífica dos componentes do licor preto ($J/mol.K$) em pressão constante e pode ser expresso pela Equação 40, dependente dos valores de (a_i), que são os coeficientes para o cálculo do C_p . A variável R representa a constante universal dos gases ($8,314 J/mol.K$). (KHONDE; HEDAHO; DESHMUKH, 2019). Os coeficientes presentes na Equação 40 são relacionados à espécie química analisada e estes valores são obtidos experimentalmente, já que são parâmetros empíricos (MCBRIDE; GORDON; RENO, 1993).

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (40)$$

5.2 Exergia

O conceito de exergia, como descrito por MORAN *et al.* (2011), é entendido como uma propriedade que define o potencial de um sistema em gerar trabalho. Ou seja, a exergia é o trabalho máximo teórico disponível até que o sistema chegue ao chamado equilíbrio. Com isso, quando o sistema está em equilíbrio em relação ao ambiente, não existe mais potencial para trabalho. Este ponto de equilíbrio é definido como o estado morto. As condições de estado morto consideradas por RAMOS *et al.* (2019) estão apresentadas na Tabela 30.

Tabela 30 - Estados de referência para a cálculo da exergia (RAMOS *et al.*, 2019).

Material	T_0 (°C)	P_0 (atm)	h_0 (kJ/kg)	s_0 (kJ/kg)
----------	------------	-------------	---------------	---------------

Água/Vapor	25	1	105,00	0,3673
Ar	25	1	0	6,7360
Gases de combustão	25	1	0	6,6860

O estado morto de um sistema é considerado parcial quando este está em equivalência com os valores de pressão e temperatura padrões do ambiente, geralmente considerado como a pressão atmosférica em 1 *atm*, e a temperatura ambiente em 298 K (ANACLETO et al., 2021).

Além do estado parcial, existe o estado morto absoluto. O estado morto absoluto é alcançado quando o sistema, além de atingir a temperatura atmosférica e pressão atmosférica, atinge o equilíbrio das composições do meio em relação às composições do ambiente de referência. Para o ambiente de referência, são consideradas as condições ambientais mais abundantes no nosso planeta, sendo então o ar atmosférico considerado para a composição de gases, a composição da litosfera para os sólidos e da água do mar para os líquidos (ANACLETO, 2021). Ou ainda, a exergia possibilita estabelecer um padrão de comparação com as condições atmosféricas o que torna esta propriedade termodinâmica uma candidata natural a ser usada na avaliação dos desvios em relação à condição ambiental. E desvios em relação a condições ambientais estão relacionados com impacto ambiental ou sustentabilidade ambiental.

A exergia se origina da união da primeira com a segunda leis da termodinâmica. A primeira lei é responsável por mensurar a energia produzida, enquanto cabe à segunda lei verificar a quantidade de energia que realmente pode ser usada para gerar trabalho (GHARAGHEZI; ILANI-KASHKOULI; HEDDEN, 2018) bem como descrever o caráter unidirecional de processos reais. O equacionamento da exergia pode se originar dos balanços estacionários de energia e entropia, respectivamente as Equações 41 e 42.

$$0 = \sum \dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s + \dot{Q}_0 + \sum \dot{Q}_j + \dot{W}_{\text{útil}} - W_{\text{exp}} \quad (41)$$

$$0 = \dot{Q}_0 + \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{gen} \quad (42)$$

Sendo \dot{m}_e e h_e o fluxo mássico que entra com sua entalpia, \dot{m}_s e h_s o fluxo mássico de saída com sua entalpia. A exergia na equação 41 é considerado o trabalho útil $\dot{W}_{útil}$. O calor trocado pelo sistema é definido como \dot{Q}_0 , já o somatório das trocas térmicas com reservatórios j com temperaturas T_j como $\sum \dot{Q}_j$. Os termos s_e e s_s são as entropias associadas aos fluxos de massa. \dot{S}_{gen} é a entropia gerada pelo processo. O trabalho referente a uma possível expansão ou compressão do volume de controle é desconsiderado (W_{exp}), e, unindo os balanços pelo termo em comum \dot{Q}_0 e isolando o termo trabalho útil, chega se a Equação 43, expressando assim o balanço de exergia em estado estacionário.

$$\begin{aligned} \dot{W}_{útil} = \dot{E} = & \sum \dot{m}_s (h_s - T_0 \cdot s_s) \\ & - \sum \dot{m}_e (h_e - T_0 \cdot s_e) - \sum \dot{Q}_j \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) + T_0 \cdot \dot{S}_{gen} \end{aligned} \quad (43)$$

Pela própria definição de exergia, o trabalho útil é a própria exergia (\dot{E}). Logo, a exergia representa um potencial de utilização que não é efetivamente utilizado no sistema, mas que se encontra disponível. Pela Equação 43, é possível identificar as diversas contribuições da exergia presentes no sistema. Estas são interpretadas separadamente a seguir. A exergia proveniente dos termos de vazões mássicas são consideradas a exergia de entrada (\dot{E}_e) e de saída (\dot{E}_s) do sistema representadas nas Equações 44 e 45, o termo relacionado ao Q_j , é exergia das transferências de calor do sistema com a vizinhança (\dot{E}_Q), representado na Equação 46. Por último, a exergia relacionada com a entropia gerada é considerada a exergia destruída (\dot{E}_D), representada na Equação 47 (BÜHLER *et al.*, 2018).

$$\dot{E}_e = \sum \dot{m}_e (h_e - T_0 \cdot s_e) \quad (44)$$

$$\dot{E}_s = \sum \dot{m}_s (h_s - T_0 \cdot s_s) \quad (45)$$

$$\dot{E}_Q = \sum \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \quad (46)$$

$$\dot{E}_D = T_0 \cdot \dot{S}_{gen} \quad (47)$$

5.3 Exergia física

A exergia contida na vazão mássica pode ser classificada como soma de duas contribuições, a exergia química e a física, conforme a Equação 48:

$$e_{tot} = e_{fis} + e_{qui} \quad (48)$$

A exergia física, também chamada de exergia termomecânica, é expressa pela Equação 49, onde consideram-se os termos h_0 e s_0 para as entalpias e entropias das matérias no estado morto parcial, T_0 e P_0 (MORAN *et al.*, 2011).

$$e = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (49)$$

5.4 Exergia Química

A exergia química difere-se da exergia física por usar como referência o estado morto absoluto. Assim, a exergia química é o trabalho máximo teórico para um sistema em que sua composição mássica se iguala com a composição do ambiente de referência sendo este o estado morto absoluto. Para exergia química, existe trabalho em potencial quando há diferença entre a composição ou concentração de um composto entre o meio e a vizinhança (USTAOGLU; ALPTEKIN; AKAY; 2016). A exergia química para uma mistura de compostos pode ser expressa pela Equação 50.

$$Ex_{qui} = n \cdot \left(\sum y_i e_{ch}^0 + RT_0 \sum y_i \ln y_i \right) \quad (50)$$

O termo e_{ch}^0 refere-se à exergia padrão para o i -ésimo componente do meio. Estes valores podem ser encontrados tabelados na literatura (MORRIS; SZARGUT, 1986). Já o termo y_i descreve a fração molar do i -ésimo componente no meio. R é a constante dos gases e T_0 a temperatura no estado morto previamente expresso na Tabela 28.

6. METODOLOGIA

A metodologia proposta para este trabalho envolve a análise termodinâmica da caldeira de recuperação do processo Kraft, representada nas Figuras 5 e 11. O intuito é realizar as análises energética e exérgica do sistema. Para isto, serão considerados estudos previamente publicados na literatura, conforme já detalhado. A metodologia proposta neste trabalho foi separada em três etapas, esquematizadas na Figura 13.

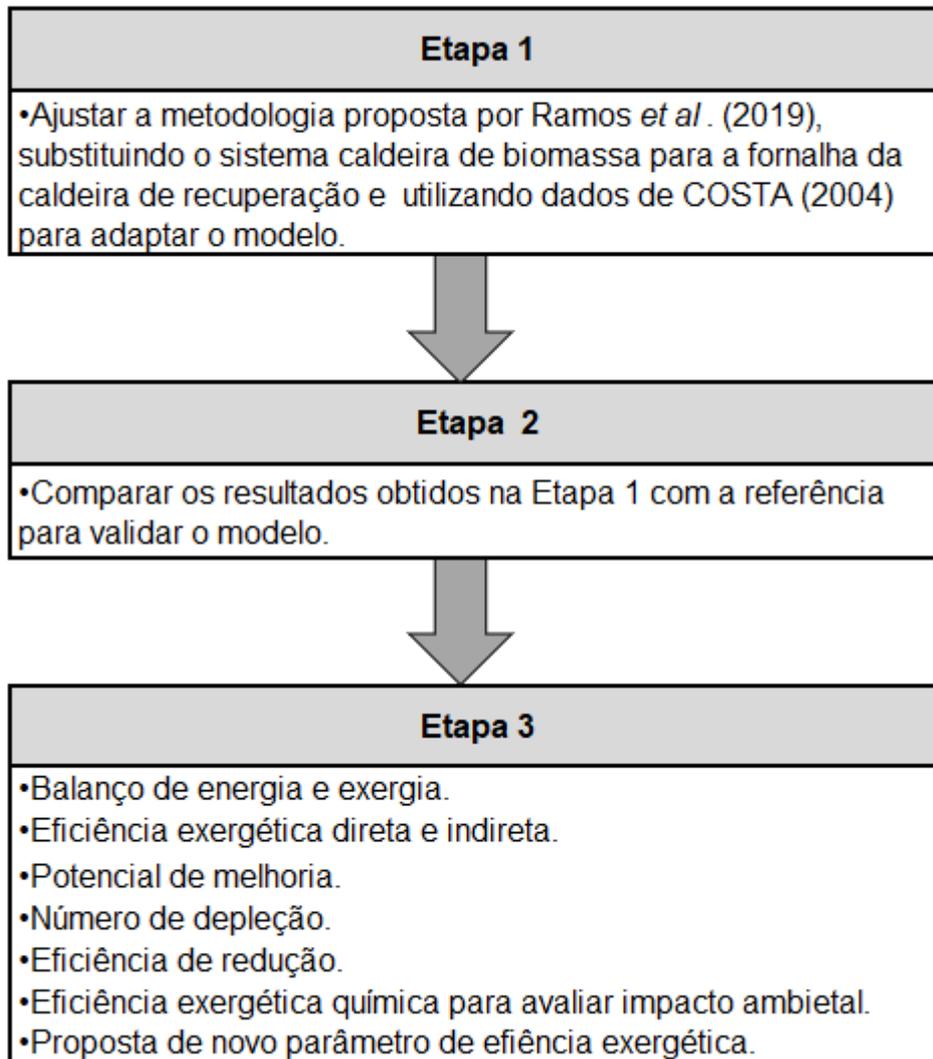


Figura 13 - Diagrama simplificado da metodologia proposta.

6.1 Etapa 1- Adaptação da metodologia

Na Etapa 1 da metodologia foi realizado o estudo detalhado dos trabalhos propostos por RAMOS *et al.* (2019), COSTA (2004), COSTA *et al.* (2004) e COSTA *et al.* (2005) e SILVA *et al.* (2008). A proposta foi (i) obter familiaridade com as técnicas de minimização da energia de Gibbs bem como (ii) a compreensão da estrutura da fornalha da caldeira de recuperação e (iii) a avaliação se seria possível aprimorar a metodologia já apresentada na literatura para descrever a fornalha Kraft. Com os estudos realizados, foi proposta a representação matemática do sistema considerado neste estudo. Para isto, são definidos como volumes de controle (VC) as regiões 1, 2 e 3, conforme a divisão feita por COSTA (2004) e previamente demonstrado na Figura 10.

A região 2 localizada no fundo da fornalha é escolhida como VC2. Nesta região é onde ocorre a pirólise do licor, a eliminação do carbono fixo presente e também são queimados os gases gerados e, por fim, oxidam e reduzem os sais inorgânicos do leito de carbono.

A saída de gases do volume de controle 2 é direcionada para o volume de controle 1, referente a região 1 da fornalha, onde também ocorre a pirólise do licor preto com a queima dos gases. Para o terceiro volume de controle é adotada a região 3. Este possui interações com a região de secagem que interagem com a região 1. Esta parte da fornalha é responsável por oxidar os compostos formados nas outras regiões. Na Figura 14 são representados os volumes de controle para a realização deste trabalho.

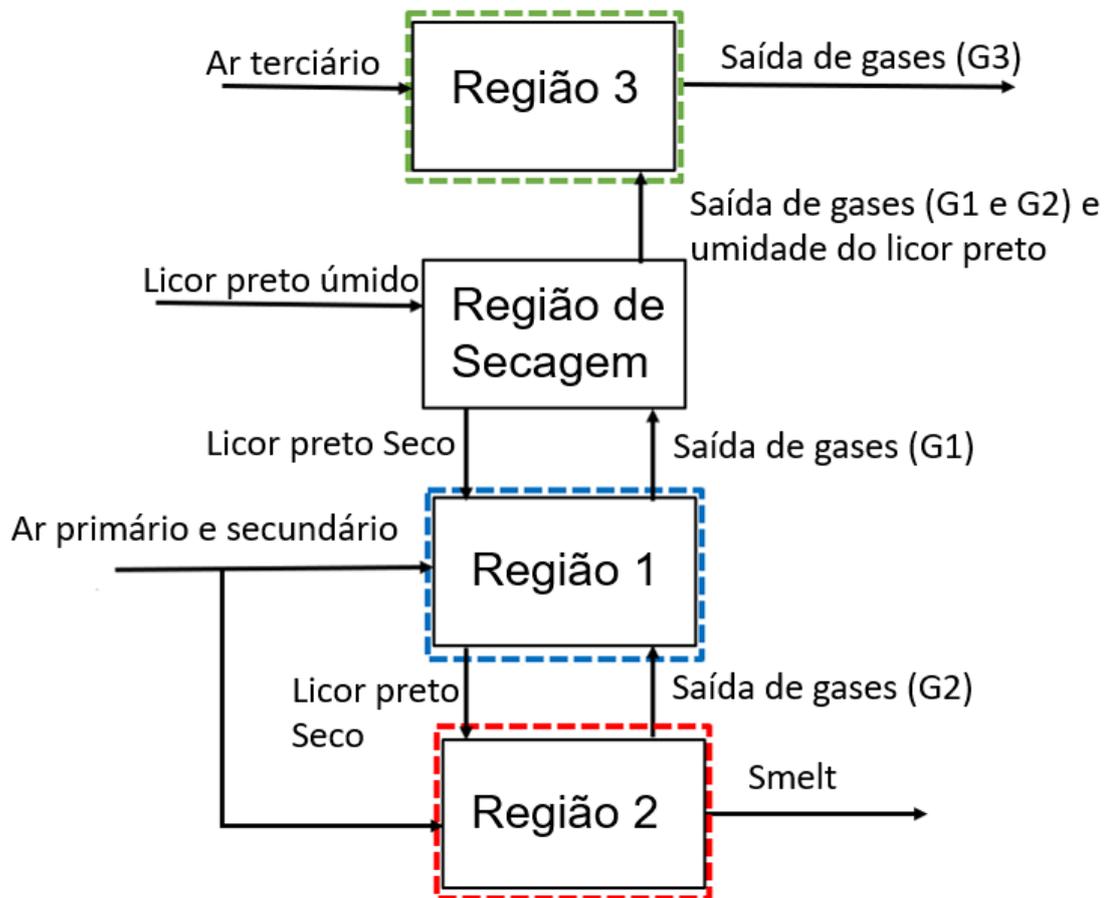


Figura 14 - Representação dos volumes de controle adotados.

Para a entrada de licor preto seco são considerados os dados apresentados na Tabela 18 e a entrada de ar primário, secundário e terciário pela Tabela 17, enquanto as outras correntes são baseadas na Figura 12, sendo estas:

Saída de Smelt: C, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2S , K_2S , NaOH, NaCl, KCl.

Saída de gases (G1): O_2 , H_2 , CO_2 , CO, H_2O , SO_2 , CH_3SH , CH_3SCH_3 , $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$, CH_4 , N_2 .

Saída de gases (G2): O_2 , H_2 , CO_2 , CO, H_2O , SO_2 , CH_3SH , CH_3SCH_3 , $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$, CH_4 , N_2 .

Saída de gases (G3): O_2 , H_2 , CO_2 , CO, H_2O , SO_2 , CH_3SH , CH_3SCH_3 , $\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_3$, CH_4 , N_2 .

A variável de ajuste Pd define a porcentagem de ar primário e secundário que reagem no fundo da fornalha (Região 2), conforme metodologia proposta por Costa

(2004). Este valor serve para ajustar a vazão de ar de forma que a eficiência de redução tenha valores compatíveis com a realidade da fornalha. Para a variável de ajuste foi considerado que 97,56 % das vazões de ar primário e secundário reagem na Região 2. Tal valor foi ajustado considerando resultados iniciais obtidos durante o desenvolvimento deste estudo.

6.1.1 Montagem do Problema

Para a descrição da fornalha da caldeira de recuperação, foram consideradas diferentes espécies químicas presentes em fases sólidas e gasosas. A proposta é considerar o equilíbrio químico das diferentes fases como proposto por COSTA (2004). Neste estudo, serão considerados os seguintes compostos:

Fase gasosa: O_2 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , SO_2 , CH_3SH , CH_3SCH_3 , $CH_3S_2CH_3$, CH_4 , N_2 .

Fase sólida: C , Na_2S , K_2S , $NaOH$, $NaCl$, KCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 .

Para a descrição da fornalha, foram adotadas as seguintes considerações:

- ✓ Equilíbrio termodinâmico atingido no sistema;
- ✓ Propriedades constantes para os materiais de entrada e saída;
- ✓ N_2 presente é inerte;
- ✓ Regime permanente;
- ✓ Fases presentes tratadas como ideais;
- ✓ Umidade do licor preto é removida antes de entrar na região 2;
- ✓ Não existe arraste de material sólido na fornalha;
- ✓ Licor preto composto por C, H, O, Na, S, Cl e K e composições descritas na Tabela 18;
- ✓ Dados industriais conforme Tabela 17;

Para encontrar os dados termodinâmicos (entalpia, entropia e Gibbs padrão) no momento do equilíbrio do sistema é considerada a Equação 18, como a função objetivo, que deve ser minimizada sujeito as restrições apresentadas nas Equações 19 e 20, previamente apresentadas.

6.1.2 Adaptação do sistema

Para a adaptação da metodologia de RAMOS *et al.* (2019), foi solicitada diretamente aos autores a rotina de programação utilizada que foi implementada em linguagem Matlab. Parte da rotina empregada é responsável por calcular os dados termodinâmicos dos compostos envolvidos, como entalpia, entropia, energia de Gibbs de formação e a troca térmica. Os resultados neste primeiro código são utilizados por um segundo algoritmo para executar a minimização da energia de Gibbs para o sistema.

Para adaptar o sistema da fornalha da caldeira de biomassa para a fornalha da caldeira de recuperação foram inicialmente substituídos os compostos de um sistema pelo outro. A substituição inclui alimentar o programa com os dados termodinâmicos necessários de cada composto, como a entalpia padrão, a entropia padrão, energia de Gibbs padrão, massa molar e as constantes utilizadas para o cálculo da capacidade calorífica.

Na Tabela 31 são apresentadas as constantes utilizadas para calcular a capacidade calorífica de cada composto gasoso. Estes dados são aplicados na Equação 40, apresentada previamente. Para o restante das substâncias o cálculo de sua capacidade calorífica foi realizado com dados obtidos de outra fonte (NIST, 2023). Para este caso a equação recebe uma variação sendo ela descrita na Equação 61. Os dados utilizados estão apresentados na Tabela 32.

$$C_p = a_1 + a_2 \left(\frac{T}{1000} \right) + a_3 \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + a_4 \left(\frac{T}{1000} \right)^3 + a_5 \left(\frac{1000}{T} \right)^2 \quad (51)$$

Tabela 31 - Constantes referentes a cada substância para cálculo da capacidade calorífica na Equação 40 (MCBRIDE; GORDON; RENO, 1993). Os compostos, CH₃SH, CH₃SCH₃ e CH₃S₂CH₃ estão conforme utilizado por Costa, Biscaia Jr, Lima (2004), valores divididos por R(8,314J/mol.K) para se encaixar na Equação 40.

Substância	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	T (K)
CO	3,57953347	-6,10353680x10 ⁻⁴	1,01681433 x10 ⁻⁶	9,07005884x10 ⁻¹⁰	-9,04424499x10 ⁻¹³	200-1000
CO	3,04848583	1,35172818x10 ⁻⁰³	-4,85794075x10 ⁻⁷	7,88536486x10 ⁻¹¹	-4,69807489x10 ⁻¹⁵	1000-6000
CO ₂	2,35677352	8,98459677x10 ⁻³	-7,12356269x10 ⁻⁶	2,45919022x10 ⁻⁹	-1,43699548x10 ⁻¹³	200-1000
CO ₂	4,63659493	2,74131991x10 ⁻³	-9,95828531x10 ⁻⁷	1,60373011 x10 ⁻¹⁰	-9,16103468x10 ⁻¹⁵	1000-6000
H ₂ O	4,19864056	-2,03643410x10 ⁻³	6,5204021 x10 ⁻⁶	-5,48797062x10 ⁻⁹	1,77197817x10 ⁻¹²	200-1000
H ₂ O	2,67703787	2,97318329x10 ⁻³	-7,73769690x10 ⁻⁷	9,44336689 x10 ⁻¹¹	-4,26900959x10 ⁻¹⁵	1000-6000
O ₂	3,78245636	-2,99673415x10 ⁻³	9,84730200x10 ⁻⁶	-9,68129508x10 ⁻⁹	3,24372836x10 ⁻¹²	200-1000
O ₂	3,66096083	6,56365523x10 ⁻⁴	-1,41149485x10 ⁻⁷	2,05797658x10 ⁻¹¹	-1,29913248x10 ⁻¹⁵	1000-6000

N ₂	3,53100528	-1,23660987x10 ⁻⁴	-5,02999437x10 ⁻⁷	2,43530612x10 ⁻⁹	-1,40881235x10 ⁻¹²	200-1000
N ₂	2,95257626	1,39690057x10 ⁻³	-4,92631691x10 ⁻⁷	7,86010367x10 ⁻¹¹	-4,60755321x10 ⁻¹⁵	1000-6000
SO ₂	3,26653380	5,32379020x10 ⁻³	6,84375520x10 ⁻⁷	-5,28100470x10 ⁻⁹	2,55904540 x10 ⁻¹²	200-1000
SO ₂	5,24513640	1,97042040x10 ⁻³	-8,0375769x10 ⁻⁷	1,5149969x10 ⁻¹⁰	-1,0558004x10 ⁻¹⁴	1000-6000
CH ₃ SH	(7,7019) /R	(0,149) /R	(5x10 ⁻⁵) /R	0	0	200-2000
CH ₃ SCH ₃	(6,7418) /R	(0,2305) /R	(8x10 ⁻⁵) /R	0	0	200-2000
CH ₃ S ₂ CH ₃	(16,035) /R	(0,2544)/R	(-9x10 ⁻⁵) /R	0	0	200-2000
CH ₄	5,14987613	-1,36709788x10 ⁻²	4,91800599x10 ⁻⁵	-4,84743026x10 ⁻⁸	1,66693956x10 ⁻¹¹	200-2000
CH ₄	1,63552630	1,00842795x10 ⁻²	-3,36916254x10 ⁻⁶	5,34958667x10 ⁻¹⁰	-3,15518833x10 ⁻¹⁴	1000-6000
H ₂	2,34433112	7,98052075x10 ⁻³	-1,94781610x10 ⁻⁵	2,01572094x10 ⁻⁸	-7,37611761x10 ⁻¹²	200-1000
H ₂	2,93286579	8,26607967x10 ⁻⁴	-1,46402335x10 ⁻⁷	1,54100359x10 ⁻¹¹	-6,88804432x10 ⁻¹⁶	1000-6000
C	-3,10872072x10 ⁻¹	4,40353686x10 ⁻³	1,90394118x10 ⁻⁶	-6,38546966x10 ⁻⁹	2,98964248x10 ⁻¹²	200-1000
C	1,45571829	1,71702216x10 ⁻³	-6,97562786x10 ⁻⁷	1,35277032x10 ⁻¹⁰	-9,67590652x10 ⁻¹⁵	1000-6000

Tabela 32 - Constantes para o cálculo da capacidade calorífica na Equação 62 (NIST, 2023).

Substância	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	T (K)
Na ₂ S (s)	-542020	789111	-431902	84244,4	103416,0	1276-1445
Na ₂ CO ₃ (l)	189,535	-0,000007	0,000002	-5,205100x10 ⁻⁹	-0,000003	1123,15-2500
Na ₂ SO ₄	197,033	-0,000028	0,000011	-0,000001	-0,000006	1157-3000
K ₂ SO ₄	201,4604	0	0	0	0	1342-3000
K ₂ S	100,9603	6,04303x10 ⁻⁸	-2,627381x10 ⁻⁸	3,831963x10 ⁻⁹	1,035846x10 ⁻⁸	1221-3000
NaOH	88,34725	-2,495103	-3,013028	0,862607	0,042216	596 - 2500
NaCl	-42,44780	113,5260	-43,6466	5,896630	39,13860	1074-2500
KCl	73,59698	0	0	0	0	1044-2000

Após a o cálculo das propriedades termodinâmicas, foram alteradas as entradas utilizadas para a minimização da energia de Gibbs. A caldeira de biomassa tinha como combustível a biomassa composta de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. A fornalha da caldeira de recuperação, por sua vez, é alimentada de licor preto, que apesar de não possuir nitrogênio em sua composição, acrescenta sódio, potássio e cloro nas entradas. Também foram alteradas as entradas estabelecidas por RAMOS et al. (2019) para as entradas proposta por COSTA (2004), sendo estas as entradas da vazão de ar e sua temperatura, a vazão mássica de biomassa para a vazão mássica de licor preto.

Para o ajuste das saídas esperadas, foi refeito o mapeamento das espécies substituindo os compostos da caldeira de biomassa pela caldeira de recuperação conforme COSTA (2004), juntamente com a definição de fases sólidas e gasosas das espécies. As condições iniciais para cada espécie foram arbitrárias tendo como apoio a vazão de nitrogênio pois este é inerte no sistema. Tendo o algoritmo ajustado, este é aplicado em cada volume de controle com o contexto deste.

6.2 Etapa 2 – Validação dos dados obtidos

A Etapa 2 consiste em usar dados dispostos na literatura (COSTA, 2004) para validar os resultados obtidos na realização da Etapa 1. A proposta é certificar que o modelo está coerente com a realidade da fornalha da caldeira de recuperação. Os dados industriais também serão utilizados para complementar os cálculos da Etapa 3.

6.3 Etapa 3 - Análise energética e exergética do processo

Para o balanço de energia será considerado a Figura 15 como o volume de controle, considerando as entradas de energia pelo Licor preto e saída de gases de combustão, calor e Smelt em forma de Na_2S .

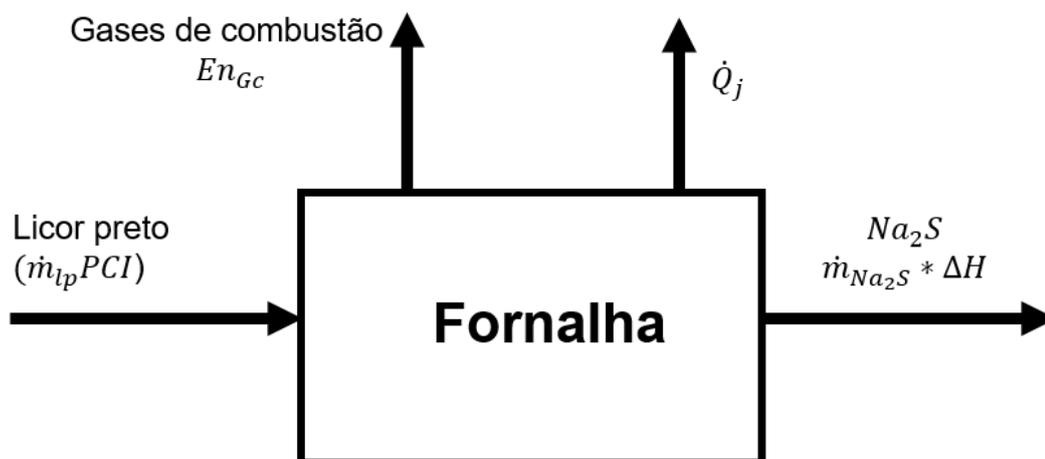


Figura 15 – Esquemática da fornalha para balanço de energia.

Tendo definido os fluxos mássicos de saída da fornalha durante a execução da Etapa 1 é possível iniciar os balanços de energia e exergia. Para o balanço de energia será associado como energia de entrada a queima do licor preto. A energia do licor preto será considerada como o fluxo mássico (\dot{m}_{lp}) multiplicado pelo poder calorífico inferior do licor preto, sendo este 12093 KJ/Kg, dado apresentado previamente na Tabela 6. A energia de saída é proveniente do Smelt, do calor que segue para as paredes de água e dos gases de combustão. Para a energia do Smelt será

considerada como a vazão mássica do Na₂S (\dot{m}_{Na_2S}) multiplicada pela entalpia da reação de formação deste composto. Esta entalpia foi considerada como (3580 KJ/Kg) dado previamente apresentado na Tabela 7. Sendo assim, foi considerada a reação da Equação 11, pois esta se destaca na formação do Na₂S (EK *et al.*,2009). A saída de energia associada aos gases de combustão (En_{Gc}) será considerada como a diferença entre a entrada de energia e as energias do Smelt e calor (\dot{Q}_j). Logo, o balanço de energia para a fornalha é expresso na Equação 52.

$$En_{Gc} = \dot{m}_{ip}12093Kj/Kg - \dot{Q}_j - \dot{m}_{Na_2S} * 3580KJ/Kg \quad (52)$$

Para a energia que relaciona o fluxo de calor \dot{Q}_j está apresentada conforme Equação 46. Neste estudo considerou-se que o calor resultante da queima do licor segue para as paredes de água. Para quantificar o fluxo de calor que chega nas paredes de água será considerado como a quantidade de energia necessária para transformar a água de líquido saturado para vapor saturado. Conforme proposto por Ramos et al. (2019) e apresentado previamente na Tabela 12. O calor será calculado pela equação 53. sendo $m_{vap\ sat}$ e $h_{vap\ sat}$ a respectivamente a vazão mássica de vapor saturado e sua entalpia e $m_{liq\ sat}$ e $h_{liq\ sat}$ respectivamente como a vazão mássica de líquido saturado e sua entalpia.

$$\dot{Q}_j = m_{vap\ sat}h_{vap\ sat} - m_{liq\ sat}h_{liq\ sat} \quad (53)$$

O balanço de exergia é feito conforme a Equação 43. E será aplicado no volume de controle apresentado na Figura 16. Os gases de combustão saem da fornalha com a temperatura da Região 3, de 1273K. O Smelt sai da fornalha com a temperatura de 1273 K. O ar entra na fornalha com a temperatura média das vazões de ar (418 K) e o Licor preto é injetado na temperatura de 413K. Dados conforme Costa (2004).

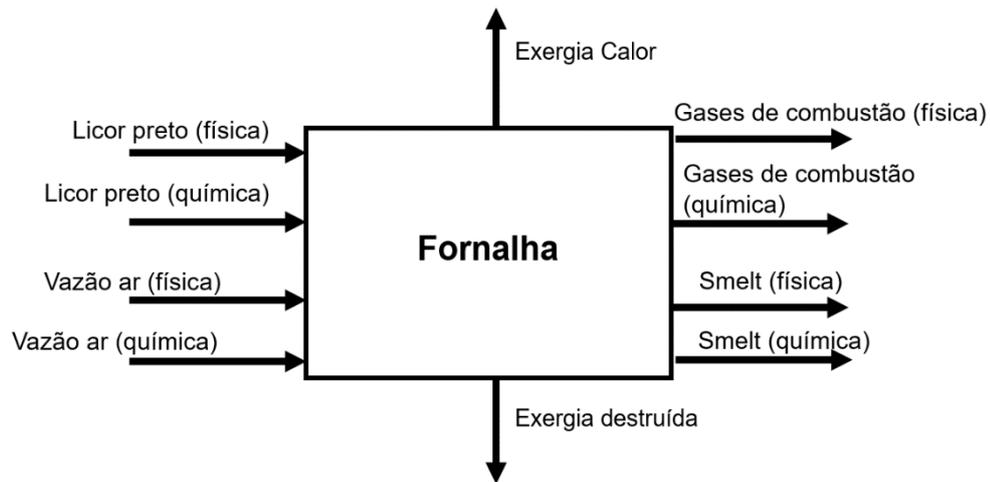


Figura 16 – Volume de controle para o Balanço de Exergia.

A exergia que entra no sistema está relacionada com as vazões de ar primário, secundário e terciário e a vazão de licor preto. A exergia de entrada está definida conforme Equação 44. A saída de exergia, conforme Equação 45, está relacionada com as saídas de sólidos e líquidos que compõem o Smelt, da saída dos gases de combustão e saída de exergia como calor. Os valores da exergia física serão somados com a exergia química para a vazão total de exergia destes fluxos de massa (Equação 48). O cálculo da exergia física e química estão posteriormente detalhados. A exergia que é destruída pelo sistema pode ser considerada conforme Equação 15. Sendo obtida por isolar a variável \dot{E}_D no balanço de exergia. O valor da exergia destruída é esperado como um número positivo pois em processos reais sempre há entropia gerada. Para exergia o volume de controle detalhada é expresso na Figura 16.

Na fornalha a exergia física de saída está relacionada a duas vazões mássicas. Para o *Smelt*, sua entalpia e entropia serão estimadas para temperatura T_2 , pois este é o valor considerado para a massa que sai da Região 2. Para os gases de combustão sua entalpia e entropia serão calculadas conforme T_3 pois este é o valor da temperatura na qual as massas saem da Região 3. A vazão mássica do *Smelt* e dos Gases de Combustão foram obtidos pela minimização da energia de Gibbs na Etapa 1. E entalpia e entropia do estado morto serão calculados para a temperatura ambiente de 298 K.

Como pontuado, a entrada de exergia física se relaciona com a vazão mássica de ar total e da vazão de licor preto. Para o cálculo da exergia relacionada ao ar foi considerada a entalpia e a entropia nas temperaturas das entradas de ar. Para a entalpia e entropia no estado morto foi calculado conforme temperatura ambiente de 298K. A vazão mássica de ar total é a soma das vazões de ar primário, secundário e terciário. Definido os valores, a exergia física do *Smelt*, gases de combustão e ar foram obtidas pela Equação 49. A entalpia e entropia de cada composto são obtidas pelas Equações 38 e 39.

Já o licor preto, devido apenas ao conhecimento da sua composição química elementar e da sua vazão mássica total, não é possível calcular a entalpia e entropia diretamente conforme feito para os outros materiais. Para estimar a entalpia e entropia do licor preto será relacionado a quantidade de água presente neste para calcular sua capacidade calorífica. Conforme MOREIRA et al. (2019) a capacidade calorífica do licor preto pode ser associada a Equação 54, sendo $Cp_{\text{água}}(T)$ a capacidade calorífica da água para uma dada temperatura (T). Na Equação 55 considera $Cp_{lp}(T, x)$ para a capacidade calorífica do licor preto para uma dada temperatura (T) e uma concentração de sólidos x .

$$Cp_{\text{água}}(T) = -203.606 + 1.52329 * T - 3.196413 * 10^{-3} * T^2 + 2.474455 * 10^6 * T^3 + 3.855326 * 10^6 * T^{-2} \quad (54)$$

$$Cp_{lp}(T, x) = (1 - x) * Cp_w + x + (463.02 + 4.47 * T) + (12851.35 - 29 * T) * (1 - x) * x^{3.2} \quad (55)$$

A temperatura de entrada do licor preto é de 413,37 K. Em seguida a capacidade calorífica do licor preto é aplicada na Equações 38 e 39, nos contextos de temperatura de entrada e temperatura ambiente de 298 K para o estado morto. As entalpias e entropias são aplicadas na Equação 48.

A exergia física total de cada composto envolve a exergia física e_i obtida pela Equação 48 multiplicada pela vazão molar deste mesmo composto, obtendo a Equação 56 para a exergia física total ($E_{f \text{ tot}}$).

$$E_{f\ tot} = \sum n_i * e_i \quad (56)$$

6.3.1 Exergia Química

Como já explicitado, a exergia química de um composto está associada a diferença de composição do material estudado com o estado morto absoluto. Em caso de mistura de substâncias a exergia química Ex_{qui} pode ser quantificada através da Equação 50 (QUERINO; MACHADO; MARANGONI, 2019). O termo e_{ch}^0 é a exergia química padrão dos compostos presentes na caldeira, estes estão apresentados na Tabela 33 com exceção do K_2SO_4 e K_2S devido à baixa presença no sistema.

Tabela 33- Exergia química padrão de cada composto envolvido (SZARGUT, 1989).

Composto	e_{ch}^0 (J/mol)
C	410820
Na ₂ S	930340
Na ₂ CO ₃	339100
Na ₂ SO ₄	35000
K ₂ SO ₄	-
K ₂ S	-
NaOH	217570
NaCl	342900
KCl	364900
CO	275100
CO ₂	19870
H ₂ O	9490
O ₂	3920
N ₂	6700
SO ₂	310930
N ₂	670

A exergia química para as vazões de Ar, *Smelt* e gases de combustão foram obtidas pela Equação 50. Para o cálculo da exergia química do licor preto, devido ao conhecimento apenas da composição química elementar, foi proposta outra metodologia. Neste caso o poder calorífico superior do licor foi considerado para o cálculo, seguindo uma estratégia proposta na literatura. A exergia química de um combustível pode ser relacionada com o poder calorífico superior (PCS), sendo

considerada a proporção entre energia e exergia da fonte energética (MOSQUIM; JUNIOR; MADY, 2018). Conforme a Equação 57 a exergia química do licor preto foi considerada pela multiplicação entre o fator de exergia do Licor preto (γ_{lp}) com seu poder calorífico superior (PCS_{lp}) e multiplicado pela vazão mássica deste (\dot{m}_{lp}) (GONG; WALL, 2016). O fator de exergia de um combustível é obtido de forma empírica e disposto na literatura. Para o licor preto, fator de exergia é igual a 0,92 (MOSQUIM; JUNIOR; MADY, 2018). O PCS do licor preto foi considerado de 13400 KJ/Kg conforme Tabela 6.

$$E_{qui\ lp} = (\gamma_{lp} * PCS_{lp}) * \dot{m}_{lp} \quad (57)$$

6.3.2 Eficiência exergética

A eficiência energética pode ser calculada empregando diferentes equacionamentos. A eficiência exergética direta (ϵ_{direct}) se baseia na razão entre a exergia que sai (E_{out}) e a exergia que entra (E_{in}) no sistema, conforme é apresentado na Equação 58 (MARUF et al., 2021). A eficiência exergética indireta ($\epsilon_{indirect}$) é calculada através da razão entre a exergia que é destruída (E_D) com a exergia de entrada. O método indireto expresso previamente na Equação 31 se diferencia do direto por considerar a entropia gerada pelo sistema (BEHBAHANINIA; RAMEZANI; LOTFI HEJRANDOOST, 2017).

A eficiência exergética também pode ser avaliada empregando diferentes abordagens. Alguns autores optam por caracterizar a eficiência exergética como a razão entre a exergia que deixa o sistema e a exergia que entra no sistema. Este método considerado como eficiência exergética direta é apresentado na Equação 57, sendo Ex_s a Exergia de saída e Ex_e a exergia de entrada (MARUF et al., 2021). A outra forma é chamada de eficiência exergética indireta, sendo relacionada com a entropia gerada pelo sistema. Na Equação 31 previamente apresentada para a Eficiência exergética indireta, sendo Ex_D a exergia destruída e Ex_e a exergia de entrada. Neste trabalho será avaliado a eficiência para o volume de controle global da fornalha.

$$\epsilon_{direta} = \frac{Ex_s}{Ex_e} \quad (58)$$

6.3.3 Potencial de melhoria

Para processos reais sempre haverá consumo de exergia pois este termo, como já explicitado, está associado à geração de entropia. Porém, avaliar este consumo pode não demonstrar todo o potencial exergético de um sistema que é efetivamente perdido. Em termos de eficiência exergética máxima um sistema deveria devolver totalmente a exergia que recebe na forma de novos produtos. Porém altos consumos de exergia podem significar ineficiência de pequenos sistemas energéticos, ou apenas uma operação em grande escala (VAN GOOL, 1997). Para uma melhor avaliação da exergia é possível avaliar a eficiência em termos de potencial de melhoria. Expresso na Equação 59 o potencial de melhoria relaciona a eficiência exergética direta (ϵ_{direta}) com a diferença entre a entrada (Ex_e) e saída (Ex_s) de exergia. Para este termo maior consumo exergético indicaria menos eficiência e nesse caso a possibilidade de otimização (MARUF et al., 2021).

$$IP = (1 - \epsilon_{direta}) * (Ex_e - Ex_s) \quad (59)$$

6.3.4 Número de Depleção

A proposta de análise exergética está muito associada a preocupações com impactos ambientais e sustentabilidade. Com o cálculo do Depletion Number (DN) expresso na Equação 60 é possível avaliar a sustentabilidade do consumo de combustíveis (CHOWDHURY et al., 2019a). Quanto maior o valor de DN, mais exergia o sistema destrói, portanto menos sustentável é o processo. No caso de o valor ser igual zero indicaria máxima sustentabilidade. (MARUF et al., 2021).

$$DN = 1 - \frac{E_s}{E_e} \quad (60)$$

6.3.5 Eficiência exergética química de recuperação de sais

O número de Depleção se limita em avaliar a capacidade de reversibilidade do processo e não é diretamente correlacionado com os aspectos associados à sustentabilidade ambiental. Para uma avaliação mais realista da sustentabilidade associada à eficiência de redução, devemos considerar que quanto mais o produto é reaproveitado, maior é sua sustentabilidade. A avaliação da exergia química de um dado material permite quantificar a diferença de composição destes materiais em relação à natureza e assim quantificar qual possui maior impacto ambiental em caso de descarte indevido.

É possível relacionar a exergia fornecida pelo combustível com a exergia dos produtos gerados para entender melhor o comportamento da exergia química no sistema. A Equação 61 é usada para comparar a quantidade de exergia química que deixa o sistema ($E_{qui,s}$) com a quantidade de exergia química que entra no sistema ($E_{qui,e}$). A exergia química de entrada, neste trabalho, é considerada apenas como a do licor preto pois a entrada de ar é desprezível neste contexto. Essa proporção será considerada como eficiência exergética química de recuperação (ϵ_{qui}), representando a transformação da fonte de exergia química em exergia química de novos produtos.

$$\epsilon_{qui} = \frac{E_{qui,s}}{E_{qui,e}} \quad (61)$$

A exergia química fornecida pela entrada que não se transforma em uma exergia química de um produto é considerada como a exergia química utilizada pelo sistema ($E_{qui,u}$). A exergia química aproveitada pode ser expressa pela Equação 62, sendo ela a diferença entre 1 e a eficiência exergética química. Este termo quantifica a quantidade de exergia química que entra no sistema e não sai do sistema. Portanto, essa exergia é utilizada na operação do processo.

$$E_{qui,u} = 1 - \epsilon_{qui} \quad (62)$$

Os parâmetros de eficiência geralmente utilizados acabam limitados em comparar a entrada e saída, e não o que é aproveitado realmente, desta forma uma eficiência real poderia ser calculada ao considerar a exergia desperdiçada como a soma da exergia destruída (E_D) com a exergia que não são utilizadas no contexto do sistema, reinterpretando a Equação 31 utilizada para eficiência indireta, para uma eficiência real (ϵ_{real}), obtém-se a Equação 63, relacionando a exergia desperdiçada (E_{Des}) com a exergia de entrada (E_e).

$$\epsilon_{real} = 1 - \frac{E_{Des}}{E_e} \quad (63)$$

7. RESULTADOS

7.1 Etapa 1

7.1.1 Minimização da Energia de Gibbs

Na literatura (COSTA, 2004) considerava que as reações se processavam em estado sólido e, após atingir o equilíbrio, parte dos produtos mudavam de fase tornando-se líquidos. Para este trabalho parte dos compostos já foram considerados líquidos devido sua temperatura. A saída de sólidos e líquidos saem em uma mesma vazão do volume de controle 2 e estes estão apresentados na Tabela 34. A saída de gases do VC2 é apresentada na Tabela 35 e esta vazão é usada como entrada para o VC1. Nas Tabelas 34 e 35 estão apresentados além da quantidade de mols (n) a porcentagem que cada composto representa a vazão para que seja comparado com a referência. É percebido que em termos de porcentagem os resultados obtidos são compatíveis com a referência. A eficiência de redução para este contexto é de 93,28% tal qual proposto por COSTA, (2004). Os compostos com menor quantidade que 0,0002 em mol ou porcentagem será considerado como zero.

Tabela 34 - Composição molar dos compostos sólidos e líquidos na Região 2

Smelt	n	Porcentagem molar (%)	
		este trabalho	COSTA (2004)
C (s)	0,002	0,001	0,02
Na ₂ S (s)	31,04	28,99	29,09
Na ₂ CO ₃ (l)	62,49	58,37	59,17
Na ₂ SO ₄ (l)	0,73	0,68	0,73
K ₂ SO ₄ (l)	0,23	0,22	0,34
K ₂ S (l)	1,26	1,18	1,03
NaOH (l)	3,89	3,63	2,69
NaCl (l)	3,68	3,44	3,38
KCl (l)	3,7	3,460	3,55

Tabela 35 - Composição molar dos gases na Região 2

Compostos (g)	n	Porcentagem molar (%)	
		este trabalho	COSTA (2004)
CO	166,2	5,93	5,44
CO ₂	364,9	13,02	13
H ₂ O	328,2	11,71	13,49
O ₂	0	0	0
N ₂	1866,3	66,6	65,4
SO ₂	0,08	0,003	< 0,0002
CH ₃ SH	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
CH ₃ SCH ₃	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
CH ₃ S ₂ CH ₃	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
CH ₄	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
H ₂	75,5	2,69	2,67

Os dados apresentados na Tabela 34 revelam a composição de saída do Smelt. A composição molar do Smelt é um dado de interesse para o levantamento exergético da fornalha pois este faz parte da exergia de saída relacionada ao fluxo de massa. A

exergia química e física do Smelt foi calculada conforme vazão molar apresentado na Tabela 34 e é executada na Etapa 3 deste trabalho.

Os gases que saem da Região 2 reagem com o restante das vazões de ar primário e secundário para em seguida ir para a Região 1, conforme contexto apresentado na montagem do problema. A composição molar dos gases de combustão que saem da Região 1 está apresentada na Tabela 36 e comparadas com a literatura.

Tabela 36 – Resultado obtido para a saída de gases da Região 1.

Compostos (g)	n	Porcentagem molar (%) -	
		este trabalho	(COSTA,2004)
CO	10,82	0,39	2,29
CO ₂	486,72	17,50	15,42
H ₂ O	264,79	9,52	12,71
O ₂	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
N ₂	1912,98	68,79	66,82
SO ₂	0,025	0,0008	< 0,0002
CH ₃ SH	0,006	0,0002	< 0,0002
CH ₃ SCH ₃	0,007	0,0002	< 0,0002
CH ₃ S ₂ CH ₃	0,023	0,00082	< 0,0002
CH ₄	33,48	1,20	1,07
H ₂	71,89	2,58	1,68

A composição calculada para a vazão de gás da Região 1 para 3, conforme expresso na Tabela 36, obteve resultados semelhantes com a referência usada para estruturar o trabalho. A maior parte da composição até então se refere a água e gás carbônico, resultado esperado para a queima. O Nitrogênio, considerado inerte, se mantém coeso ao balanço de massa. Neste ponto o oxigênio já reagiu completamente, porém ainda existe uma pequena presença de compostos indesejáveis como o CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃S₂CH₃ e o CH₄.

Para a Região 3, reagem os gases provenientes da Região 1, e o fluxo mássico ainda contem a água removida do licor preto na região de secagem mais a vazão de ar terciário. O ar terciário tem a função de oxidar o restante dos gases indesejáveis e uma saída mais próxima de gás carbônico e água. A vazão molar dos gases de saída da Região 1 estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 - resultado obtido para a saída de gases da Região 3.

Compostos (g)	n	Porcentagem molar (%) Este Trabalho	Porcentagem molar (%) (COSTA, 2004)
CO	0,001	0	0
CO ₂	531,07	14,93	14,44
H ₂ O	585,54	16,47	20,37
O ₂	24,07	0,67	0,38
N ₂	2414,16	67,91	64,81
SO ₂	0,08	0,002	< 0,0002
CH ₃ SH	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
CH ₃ SCH ₃	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
CH ₃ S ₂ CH ₃	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
CH ₄	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
H ₂	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002

Conforme Tabela 37, os resultados obtidos para a vazão de gases de combustão que saem da fornalha estão compatíveis com a referência utilizada para estruturar o trabalho. Existe baixa presença de dióxido de enxofre e monóxido de carbono, enquanto parte significativa da composição se refere a nitrogênio, gás carbônico e água. O Nitrogênio está de acordo com o esperado para a saída. A técnica aplicada de minimização da energia de Gibbs obteve resultados semelhantes àqueles reportados na literatura (COSTA, 2004) o que torna estes dados mais confiáveis para a execução da Etapa 3.

7. 2 Etapa 3

7.2.1 Balanço de energia e exergia

As vazões mássicas de interesse para um levantamento energético e exergético são a entrada de licor preto, a saída de gases da Região 3 e o *Smelt*, como já mencionado anteriormente. Com o balanço de energia proposto na Equação 51 é possível separar as energias envolvidas e expressá-las através de um diagrama de Sankey. Na Figura 17 é apresentado o comportamento do balanço de energia na fornalha. Para este ponto foi desconsiderado a energia da vazão de ar, devido a valores em escala muito menor. O balanço de energia realizado contempla apenas a fornalha da caldeira de recuperação do processo Kraft, o que não abrange a eficiência

energética global do equipamento. O presente trabalho busca detalhar a exergia como parâmetro de avaliação da fornalha. Assim, o balanço de energia apresentado aqui busca somente estimar a ordem de grandeza da energia disponibilizada pela queima do licor que é efetivamente empregada nas reações endotérmicas de formação dos sais de interesse industrial recuperados no *Smelt*. Os resultados obtidos indicam que apenas 1,35% da energia disponibilizada pelo licor é usada na formação dos sais recuperados.

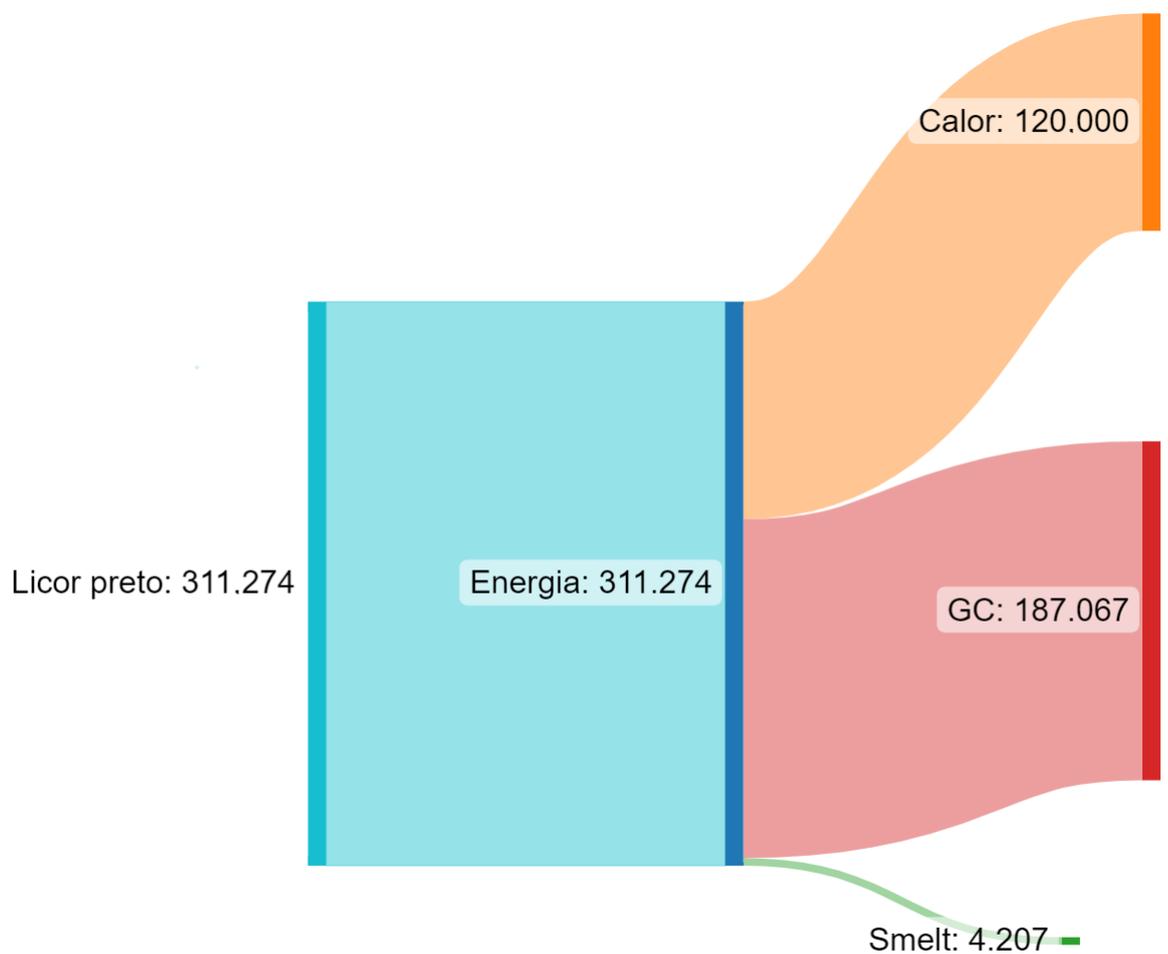


Figura 17 - Diagrama de Sankey para o balanço de energia, unidades em KJ (Gases de combustão como GC).

Para a exergia, com exceção do Licor preto, as vazões mássicas tiveram sua exergia física calculada conforme Equação 48 e sua exergia química calculada conforme Equação 49. Para o licor preto a exergia física foi calculada conforme

Equação 49 relacionando a capacidade calorífica da água presente neste para entalpia e entropia. A exergia química do licor preto foi calculada conforme Equação 55 relacionando seu fator de exergia com o poder calorífico superior. Na Tabela 38 é apresentado a exergia física, química e total das vazões mássicas. Em seguida no gráfico da Figura 18 é mostrado a proporção entre exergia química e física das vazões mássicas.

Tabela 38- Contribuições de exergia dos compostos.

Composto	Exergia	KJ/s
Licor Preto	Física	1241,06
	Química	317322,72
	Total	318248,38
Ar	Física	2989,20
	Química	3986,29
	Total	6975,49
Gases de combustão	Física	74693,62
	Química	32137,72
	Total	106831,30
Smelt	Física	12742,17
	Química	53546,86
	Total	66289,02

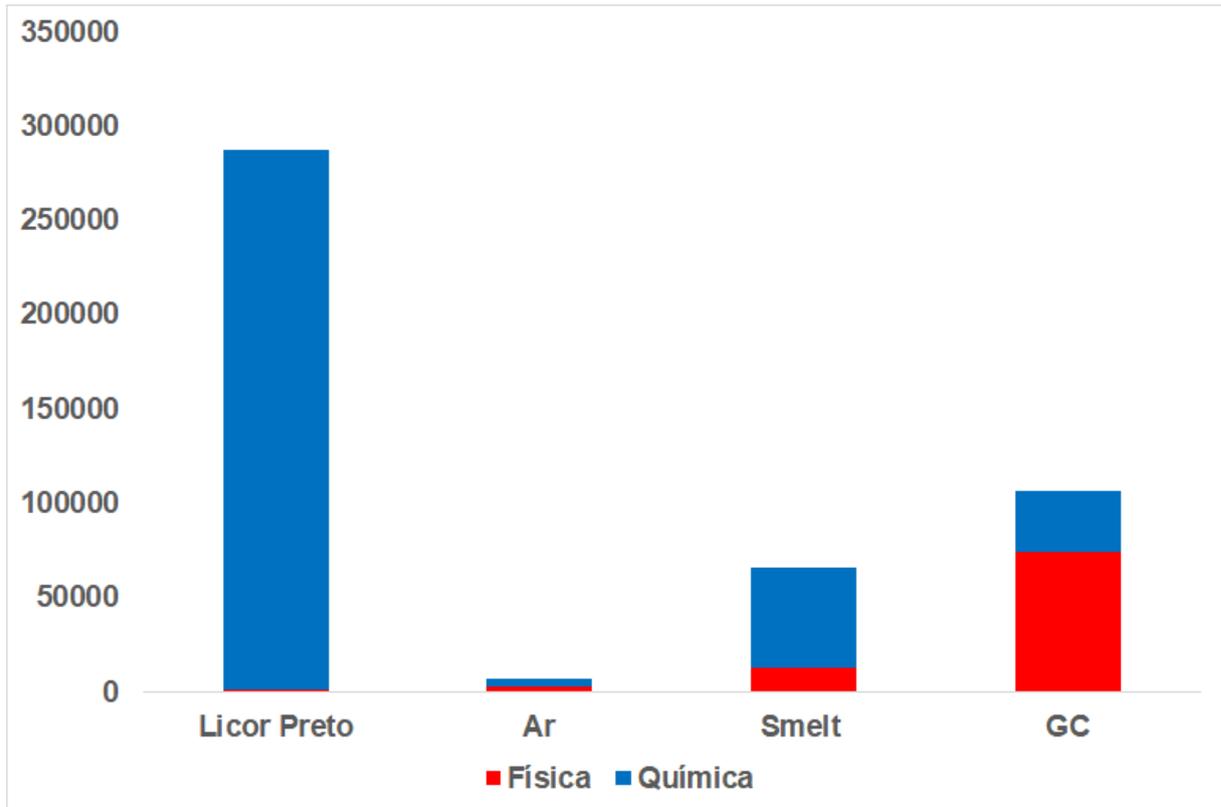


Figura 18- Comparação entre Exergia física e química dos compostos.

A exergia física do licor preto é praticamente imperceptível diante de sua exergia química. A baixa exergia física do licor preto e da vazão de ar é justificada pela temperatura em que estes são inseridos na fornalha. A vazão de ar possui baixa exergia química pois o estado morto absoluto para o ar é o próprio ar, porém nas concentrações estabelecidas para o ambiente de referência.

O Smelt sai da fornalha em alta temperatura ($T_2 = 1353 \text{ K}$) ao deixar a Região 2. Este fato justifica a presença de uma exergia física mais acentuada em relação a exergia física do licor preto e do ar. Em termos de exergia química, o Smelt apresenta significativo potencial de trabalho, enquanto também demonstra grande diferença de composição com o ambiente. Grandes valores de exergia química podem significar riscos de impacto ambiental em caso de descarte indevido, porém isto não ocorre no processo Kraft já que o Smelt é utilizado na fábrica. A reutilização dos Smelt é um dos objetivos da unidade de recuperação, como pontuado anteriormente. Para os gases de combustão a alta exergia está relacionada com a alta temperatura de saída, enquanto a exergia química maior em relação ao Smelt significa maior diferença de composição em relação ao ambiente de referência.

Para completar o balanço de exergia, o fluxo de calor é calculado conforme proposto por Ramos et al. (2019) e apresentado previamente na Tabela 12. Considerando o calor envolvido como a energia necessária para transformar a água saturada em vapor saturado nas paredes de água. Resultado este aplicado na parte do balanço de exergia relacionado ao calor. Para isto foi considerado como a temperatura média da fornalha de 1100 K.

Para processos reais existe entropia gerada e, portanto, exergia destruída. A destruição de exergia é calculada isolando o termo no balanço de exergia. Os fluxos de exergia calculados estão apresentados na Tabela 39, considerando a exergia do calor como uma saída da fornalha. Para melhor representação do comportamento exergético é utilizado do diagrama de Sankey na Figura 19.

Tabela 39- Fluxos de Exergia envolvidos na fornalha.

	EXentrada (KJ/s)	EXsaída (KJ/s)	EQ (KJ/s)	ED (KJ/s)
Fornalha	$3,25 \times 10^5$	$1,73 \times 10^5$	$- 9,10 \times 10^4$	$6,1 \times 10^4$

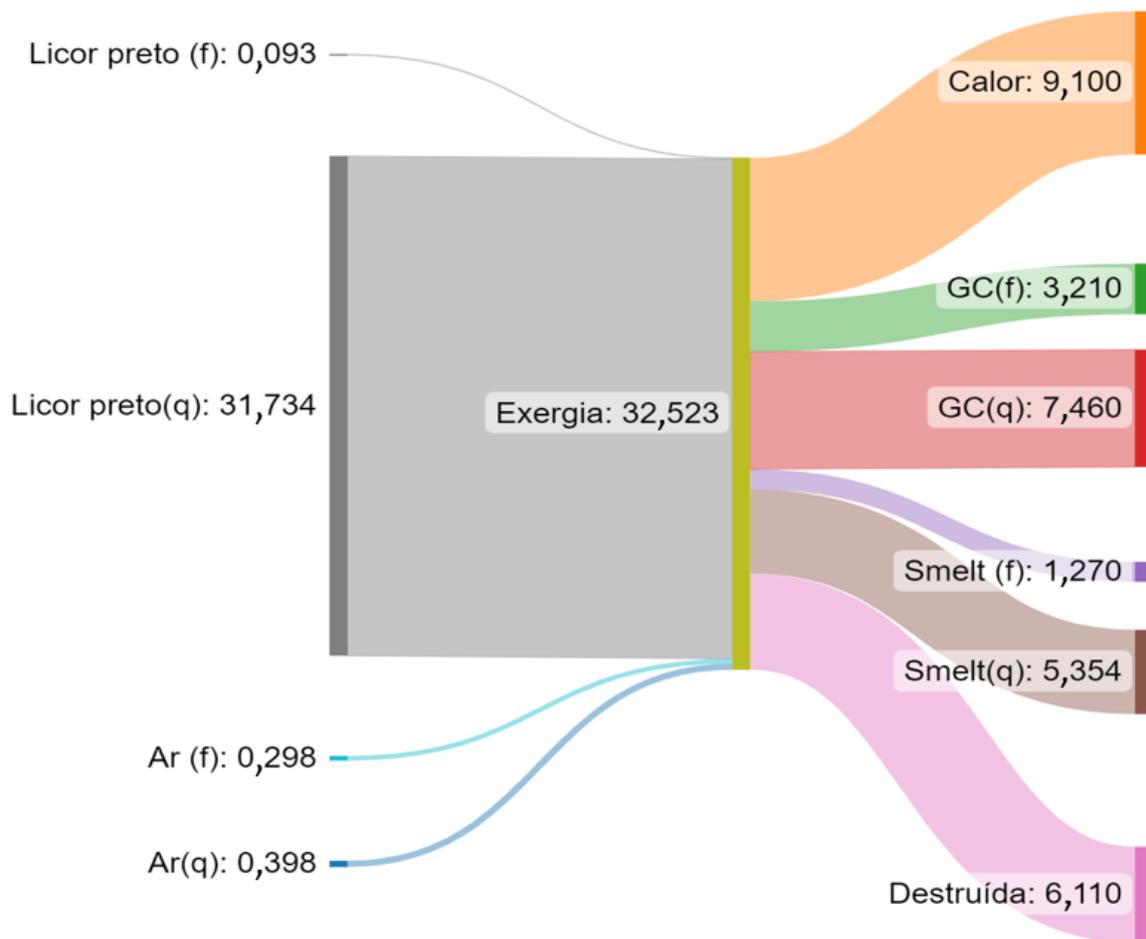


Figura 19- Diagrama de Sankey para a fornalha da caldeira de recuperação, (f) para exergia física e (q) para exergia química, Lp para licor preto e GC para gases de combustão (Unidades em $\times 10^4$ KJ/s).

Os resultados obtidos e expressos no Diagrama de Sankey demonstram que o sistema possui como fonte principal a exergia química do licor preto. O levantamento da exergia química demonstra potencial de otimização do trabalho gerado pelo processo, mas também de potencial de impacto ambiental significativo.

7.2.3 Indicadores de exergia

Na Tabela 40 está apresentado os resultados dos indicadores utilizados para avaliar o sistema, como a eficiência exergética direta (ϵ_{direta}) e indireta ($\epsilon_{indireta}$), o potencial de melhoria (IP), o número de depleção (DN), a eficiência de redução (ϵ), a eficiência exergética química (ϵ_{qui}) e a exergia química utilizada ($E_{qui,u}$).

Tabela 40 - Eficiências, sustentabilidade e melhorias.

Termo	Valor	Equação
ϵ_{direta}	0,81	58
$\epsilon_{indireta}$	0,81	31
<i>IP</i>	$1,15 \times 10^4$ KJ/s	59
<i>DN</i>	0,19	60
ϵ	93,28%	17
ϵ_{qui}	0,40	61
<i>E_{qui,u}</i>	0,60	62

A eficiência exergética direta da fornalha é de 81%, indicando que a maior parte da exergia que entra é convertida em gases de combustão e Smelt. A eficiência indireta também foi de 81%, pois a proporção de exergia destruída representa aproximadamente 19% da exergia que entra. A exergia destruída representa que apenas 19% do potencial para realizar trabalho é desperdiçado pelas irreversibilidades dos processos que ocorrem na fornalha. Portanto, maior parte do potencial de trabalho que é inserido na fornalha é devidamente utilizado na conversão do licor preto em novos produtos.

O potencial de melhoria (*IP*) demonstra que uma pequena parte da exergia que entra não está sendo aproveitada em trabalho, indicando que há potencial para uma maior eficiência exergética. No entanto, esse trabalho não estende os cálculos de eficiência para toda a caldeira. Avaliando apenas a fornalha, os resultados indicam que a exergia do calor e a exergia nos gases de combustão estão sendo desperdiçadas pelo sistema. No entanto, o calor e os gases de combustão são utilizados na parte superior da caldeira para aquecer vapor saturado e gerar eletricidade. Nesses termos, é possível considerar a fornalha como um processo de bom desempenho e sustentabilidade significativa. O desperdício de exergia está principalmente relacionada à irreversibilidade do processo.

O número de depleção (*DN*) encontrado é mais próximo de zero do que de um, o que indica alta sustentabilidade no processo. Porém, essa sustentabilidade pode ser melhor demonstrada pela avaliação da eficiência de redução: com uma eficiência de redução de 93,28%, fica evidente que o forno reutiliza significativamente o licor preto para produzir um novo reagente.

A eficiência exergetica química (ϵ_{qui}) usada para comparar a quantidade de exergia química fornecida pelo licor preto que é transformada em gases e Smelt foi de 40%. Em termos de impacto ambiental, esse valor significa que o impacto ambiental que o licor preto poderia causar à natureza em caso de descarte inadequado seria reduzido em 40%. Vale ressaltar que tais descartes não ocorrem atualmente. No passado, o licor preto era considerado resíduo no processo de produção de celulose e era descartado em lagoas. No entanto, graças à possibilidade de reaproveitamento deste subproduto em licor branco e em geração de energia elétrica, o processo Kraft se tornou um exemplo industrial que alcança sucesso tanto na produção quanto na sustentabilidade ambiental.

Dentre os 40% de eficiência exergetica química, 17% representa a composição do Smelt, e 23% representa os gases de combustão. O Smelt é direcionado para outra etapa do processo de recuperação e não é descartado, enquanto os gases de combustão têm sua exergia química não utilizada e de fato são descartados. Portanto, em termos de exergia química, a queima na fornalha reduz o impacto ambiental do licor preto para 23% de seu potencial.

A exergia química utilizada ($E_{qui,u}$) permite uma avaliação a mais sobre a redução do impacto ambiental, pois se 40% da exergia química sai do sistema, os outros 60% da exergia química é utilizada na operação do processo e não atinge o meio ambiente. Portanto, a avaliação do balanço de exergia demonstra que a exergia física e química dos fluxos de massa desempenham papéis significativos em processos termodinâmicos.

Através dos parâmetros utilizados, é possível afirmar que as exergias desperdiçadas pelo sistema estão relacionadas à exergia destruída, sendo esta inevitável devido à irreversibilidade do processo. A exergia física dos gases de combustão é usada para a geração de vapor, no entanto, a exergia química dos gases de combustão não é utilizada posteriormente já que estes gases não passam por mais transformações químicas. Portanto, uma eficiência real poderia ser calculada ao considerar a exergia desperdiçada (E_{Des}) como a soma da exergia destruída (E_D) e da

exergia química dos gases de combustão ($E_{qui,gc}$). Neste caso, com o uso da Equação 63, tendo um resultado de 58% como novo parâmetro para a eficiência do processo que ocorre na fornalha.

8. Conclusão

A minimização da energia de Gibbs se demonstrou uma técnica eficiente em descrever vazões mássicas de sistemas complexos, obtendo resultados compatíveis com a literatura. A eficiência de redução de 93,28% calculada pela Equação 17 encontrada também é compatível com os dados industriais, confirmando a adequação da metodologia inicialmente proposta na literatura. Este parâmetro foi calculado juntamente com o algoritmo da minimização o que demonstra um rápido retorno do modelo em avaliar um dado de tamanha importância industrial.

As análises exergéticas realizadas demonstram uma significativa contribuição de exergia química. O sistema funciona devido a contribuição da exergia química do licor preto. A exergia química, diferente da exergia física, é um potencial de trabalho que não é facilmente percebida sua aplicação e por isso acaba sendo ignorada por alguns autores. A exergia química demonstra relevância em sistemas com processos químicos, pois usa da diferença da composição química do composto com o ambiente para obter trabalho. Os resultados obtidos demonstram que 40% da exergia química que entra no sistema em forma de licor preto deixa o sistema em forma de produtos, enquanto os 60% é utilizado ou destruído pelo processo.

A avaliação da exergia química também permite perceber que altos valores demonstram maior diferença de composição química entre o produto estudado e o ambiente. Compostos com alta exergia química representam risco de impacto ambiental se descartados no meio ambiente. O licor preto é um produto de alta exergia química devido ao seu potencial de queima e da sua significativa diferença de composição com o meio ambiente.

A análise exergética apresenta que a fornalha direciona significativamente exergia alimentada como forma de calor. O calor permite posteriormente a Caldeira

de Recuperação transformar a energia da queima em energia elétrica. A exergia destruída revela a irreversibilidade do processo. A proporção entre a entrada e saída da exergia demonstram um potencial de melhoria, que pode ser mais aprofundado em trabalhos futuros que avaliem a caldeira de recuperação como um todo. Os métodos de eficiência direta e indireta demonstram valores semelhantes de 81%, porém, a eficiência real pode ser usada como parâmetro de avaliação ao considerar como desperdício de exergia o que o sistema não realmente usa ou destrói. Enquanto a eficiência real resulta em 58%, significando menor transformação de exergia de entrada em produtos úteis.

O levantamento exergético propõe uma análise detalhada do comportamento de um sistema, tendo potencial para aplicação em processos industriais com foco em consumo energético, sustentabilidade e impacto ambiental. Os resultados deste trabalho podem contribuir para trabalhos que considerem a caldeira de recuperação como todo e não apenas a fornalha. O método proposto também pode ser replicado para diferentes equipamentos ou até processos industriais de forma mais completa.

9. Referências Bibliográficas

- ADAMS, T. N. General Characteristics of Kraft Black Liquor Recovery Boilers. In: Adams, T. N. (ed), Kraft Recovery Boilers, 1 a ed., chapter 1, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1997.
- ANACLETO, T. F.; Avaliação exergética e otimização de uma unidade industrial utilizada para a produção de clínquer. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia da universidade Federal de Minas Gerais, 2021.
- ANACLETO, T. F., e SILVA, A. E. G. d., da SILVA, S.R. et al. Chemical exergy influence in the exergetic analysis of a real clinker rotary kiln. Braz. J. Chem. Eng. 38, 197–214, 2021.
- BEHBAHANINIA, A.; RAMEZANI, S.; LOTFI HEJRANDOOST, M. A loss method for exergy auditing of steam boilers. Energy, v. 140, p. 253–260, 2017.
- BÜHLER, F.; NGUYEN, T.; KJÆR, J.; MÜLLER, F.; ELMGAARD, B. Energy, exergy and advanced exergy analysis of a milk processing factory. Energy, v. 162, p. 576–592, 2018.

- CARDOSO, M. Análise de Unidade de Recuperação do Licor Negro de Eucalipto No Processo Kraft, Avaliando Alternativas de Processamento, Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1998.
- CHOWDHURY, H.; CHOWDHURY, T.; CHOWDHURY, P.; ISLAM, M.; SAIDUR, R.; SAIT, S. M. Integrating sustainability analysis with sectoral exergy analysis: A case study of rural residential sector of Bangladesh. *Energy and Buildings*, v. 202, 1 nov. 2019a.
- 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. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 83, p. 477–484, 2005.
- COSTA, A. O. S. DA; BISCAIA JR, E. C.; LIMA, E. L. Mathematica description of the kraft recovery boiler furnace. *Computer and Chemical Engineering*, v. 28, p 633-641, 2004.
- COSTA, A. O. S., PASSOS M. L.; CARDOSO M. Comportamento Reológico do Licor Negro de Eucalipto. In: Anais, 6 a Jornada de Engenharia Química UFU/UFMG, pp. 57-60, Uberlândia, 1999.
- COSTA Jr, E. F., E. C. BISCAIA Jr, P. L C. LAGE “On the numerical solution and optimization of styrene polymerization in tubular reactors”, *Computers and Chemical Engineering.*, v.27 n. 11, pp. 1591-1604, 2003.
- DE SOUZA-SANTOS, M. L. Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operations. 2a ed. [s.l.] CRC Press, 2010.
- EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M., *Optimization of Chemical Process*, McGraw-Hill Book Company, 1988.
- EK, Monica; GELLERSTEDT, Göran; HENRIKSSON, Gunnar. Pulp and paper chemistry and technology, pulping chemistry and technology. Germany, vol.2. 2009.
- FERREIRA, D. J. O. Modelagem de caldeira de recuperação química kraft. Tese de doutorado para doutor em ciências., p. 209, 2013.
- FERREIRA, D. J. O.; CARDOSO, M; PARK, S. W. Gas flows analysis in a Kraft recovery boiler. *Fuel*, vol 91, pp. 789-798, 2010
- FREDERICK, W. J. Black Liquor Properties. In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers* 1 a ed., chapter 3, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1997.

- GHARAGHEIZI, F., ILANI-KASHKOULI, P., HEDDEN, R., C. Standard molar chemical exergy: A new accurate model. *Energy*, v. 158, p 924-935, 2018.
- GONG, M.; WALL, G. Exergy analysis of the supply of energy and material resources in the Swedish society. *Energies*, v. 9, n. 9, 2016.
- GRACE, T. M. Chemical Recovery Process Chemistry. In: Green, R. P., Hough, G. (eds), *Chemical Recovery in The Alkaline Pulping Processes*, 3a ed., chapter 5, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1992.
- GRACE, T. M., FREDERICK, W. J., "Char Bed Processes". In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1 a ed., chapter 6, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1997.
- HOCKING, Martin B. *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. 3rd ed. Academic Press, 2006.
- INTERNETIONAL ENERGY AGENCY. Total energy supply by source, Brazil 1990-2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/countries/brazil>> Acesso em: outubro, 2023.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório Iba 2022. Disponível em:<<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>> Acesso em: outubro, 2023.
- JARVINEN, M., ZEVENHOVEN, R., VAKKILAINEN, E. Implementation of a Detailed Physical Black Liquor Combustion Model Into Furnace Calculations, *IFRF Combustion Journal*, Article Number 200206, pp. 34, 2002.
- JONES, A. K. Recovery Boiler Air Supply and Gas Flows. In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1 a ed., chapter 7, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1997.
- KHONDE, R., HEDAOO, S., DESHMUKH, S. Prediction of product gas composition from biomass gasification by the method of Gibbs free energy minimization. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 43, p 371-380, 2019.
- 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*. 3a ed. Atlanta, USA: TAPPI Press, 1992.
- LEFEBVRE, B., SANTYR, G. Chemical Recovery - Equipment. In: Green, R. P., Hough, G. (eds), *Chemical Recovery in The Alkaline Pulping Processes*, 3a ed., chapter 6, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1992.
- LISA, K., "Recovery Boiler Air Emissions". In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1 a ed., chapter 8, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1997.

- MACEK, A. Research on combustion of black-liquor drops, *Process in Energy and Combustion Science*, v. 25, p. 275-304, 1999.
- MAGDELDIN, M., JÄRVINEN, M. Supercritical water gasification of Kraft black liquor: process design, analysis, Pulp mill integration and economic evaluation. *Applied Energy*, v. 262, p 114558, 2020.
- MARUF, M. H.; RABBANI, M.; ASHIQUE, R. H.; ISLAM, M. T.; NIPUN, M. K.; HAQ, M. A. U.; AL MANSUR, A.; SHIHAVUDDIN, A. S. M. Exergy based evaluation of power plants for sustainability and economic performance identification. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 28, 1 dez. 2021.
- MCBRIDE, B. J.; GORDON, S. RENO, M. A. Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species, NASA Technical Memorandum 4513, Scientific and Technical Information Program, 1993.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTNER D. D. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 7th. ed. [s.l.] Don Fowley, 2011.
- MOREIRA, J.; CAMPOS, B. L. O.; FERREIRA DA COSTA, E.; SOUZA DA COSTA, A. O. Exergy and sensibility analysis of each individual effect in a kraft multiple effect evaporator. *Tappi Journal*, v. 18, n. 10, 2019.
- 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.
- MOSQUIM, R. F.; OLIVEIRA JR, S.; MADY, C. E. K. Modelling the exergy behavior of São Paulo State in Brazil. *Journal of Cleaner Production*, v. 197, p. 643-655, 2018.
- National Institute of Standard Technology (NIST), “pesquisa para dados de espécies através da fórmula química”. Disponível em: webbook.nist.gov/chemistry/formser/.
- 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.
- OLIVEIRA JUNIOR, Silvio de. *EXERGY: Production, cost and renewability*. 1. ed. Londres: Springer, p. 336, 2013.
- PEDUZZI, E.; BOISSONNET, G.; MARÉCHAL, F. Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. *Fuel*, v. 181, p. 207–217, 2016.
- PERRY, P. H., GREEN, D. W., 1997, (eds), *Chemical Engineers' Handbook*, 7a ed., New York, McGraw-Hill.

PJRUD, L., HUPA, M. "Bed and furnace gas composition in recovery boilers – Advanced equilibrium calculations", In: TAPPI Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta. Citado por: HUPA, M., "Recovery Boiler Chemistry". In: 148 Adams, T. N. (ed), Kraft Recovery Boilers, 1 a ed., chapter 6, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1984.

POLA, L., COLLADO, S., OULEGO, P., CALVO, P., A., DÍAZ, M. Characterisation of the wet oxidation of black liquor for its integration in Kraft paper mills. Chemical Engineering Journal, v. 405, p 126610, 2021.

QUERINO, M. V.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Energy and exergetic evaluation of the multicomponent separation of petrochemical naphtha in falling film distillation columns. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 36, n. 3, p. 1357–1365, 2019.

RAMOS, V. F.; PINHEIRO, O. S.; FERREIRA DA COSTA, E.; SOUZA DA COSTA, A. O. A method for exergetic analysis of a real kraft biomass boiler. Energy, v. 183, p. 134 946–957, 2019.

RIBEIRO, R. N.; MUNIZ, E. S.; LAMARQUE, L. H. F.; MEHTA, R. K.; PARK, S. W. Automação e sistemas de segurança em caldeiras de recuperação química, Intech Brasil BLRBAC, nº 95, pp. 7-22, 2007.

RIVERO, R., GARFIAS, M. Standard Chemical exergy of elements updated. Energy, v. 31, p 3310-3326, 2006.

SAARI, J., SERMYAGINA, E., KAIKKO, J., HAIDER, M., HAMAGUCHI, M., VAKKILAINEN, E. Evaluation of the Energy Efficiency Improvement Potential through Back-End Heat Recovery in the Kraft Recovery Boiler. Energies, v. 14, p 1550, 2021.

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.

SILVA, W. L., RIBEIRO, J. C. T., COSTA JR, E. F., COSTA, A. O. S. Reduction Efficiency Prediction of Cenibra's Recoverr Boiler by Direct minimization of Gibbs Free Energy. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 25, n. 03, pp. 603-611, 2008.

SZARGUT, J. Chemical exergies of the elements. Applied Energy, v. 32, n. 4, 1989.

TRINDADE, A. L. G., PASSOS, M. L. A., COSTA JR, E. F., BISCAIA JR, E. C. "The Effect of Interparticle Cohesive Forces on the Simulation of Fluid Flow in Spout-Fluid Beds", Brazilian Journal of Chemical Engineering., 2003

- TURETTA, L. F.; ANACLETO, T. F.; COSTA, A. O. S. DA. Análise De Modelos Exergéticos Em Fornos Rotativos Industriais. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia* - ISSN: 1984-5693, v. 10, p. 15, 2018.
- USTAOGLU, A., ALPTEKIN, M., AKAY, M., E., Thermal and exergetic approach to wet type rotary kiln process and evaluation of waste heat powered ORC (organic Rankine cycle). *Applied Thermal Engineering*, v. 112, p 281-295, 2016.
- VAKKILAINEN, E. Recovery boiler. In: Gullichsen, J., Paulapuro, H. Series (eds), Gullichsen, J., Fogelholm, C. J. Book (eds), *Chemical Pulping*, chapter 13, book 6, Paper Engineers' Association and TAPPI Press, 2000.
- VAN GOOL, W. Energy Policy: Fairy Tales and Factualities. Em: *Innovation and Technology — Strategies and Policies*. [s.l.] Springer, Dordrecht, p. 93– 105, 1997.
- 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.