



## Estudo da influência do excesso de ar na composição de saída de fornalha siderúrgica real empregando conceitos termodinâmicos e modelagem matemática

Leticia Fabri Turetta<sup>a</sup>

Esly Ferreira Junior Costa<sup>b</sup>

Andréa Oliveira Souza da Costa<sup>c</sup>

---

**Resumo:** Indústrias siderúrgicas produzem quatro subprodutos com significativa capacidade de geração de energia e que podem ser empregados como combustível na central termoelétrica. A queima desses subprodutos na presença de ar disponibiliza o conteúdo energético do combustível e gera gases de exaustão. O objetivo deste trabalho é prever a concentração dos gases de exaustão da fornalha de uma caldeira siderúrgica com a variação do ar disponibilizado. Para isso, foi adotado o princípio da minimização da energia livre de Gibbs para descrever o sistema. Esta metodologia provou ser eficiente ao descrever o sistema quando diferentes alimentações de ar são adotadas.

**Palavras-chave:** Energia livre de Gibbs, fornalha siderúrgica, composição dos gases de exaustão.

---

---

<sup>a</sup> UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

<sup>b</sup> UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

<sup>c</sup> UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

**Abstract:** Steel industry produce four by-products with significant capacity of power generation and can be used as fuel in thermoelectrical plant. The burning these by-products in the presence of air provides the energy content of the fuel and produces exhaust gas. The objective of this study is to predict the concentration of the furnace's exhaust gases of a boiler steelmaking with the variation of available air. For this, the principle of the minimization of the free energy Gibbs was adopted to describe the system. This methodology proved to be effective to describe the system when different air feed are adopted.

**Keywords:** Free energy Gibbs, furnace steelmaking, composition of exhaust gases.

---

## 1. Introdução

O aço é uma liga de ferro e carbono e sua produção pela indústria siderúrgica é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico de uma nação (Instituto de Aço Brasil, 2015).

O processo produtivo do aço em uma usina siderúrgica integrada é dividida em cinco etapas: preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação. As três primeiras etapas geram quatro importantes subprodutos para a geração de energia (Araujo, 2005).

A preparação da carga é a etapa responsável em dispor as matérias-primas características físicas e químicas desejáveis (Wiklund, et al., 2013). A sinterização e a coqueificação são processos que ocorrem na etapa de preparação da carga. A sinterização consiste em aglomerar por fusão incipiente uma mistura de finos de minério e fundentes que viabilizem a utilização em processos metalúrgicos (Nistala, et al., 2014 & Zhou, et al., 2012).

A coqueificação consiste em submeter uma mistura de carvões de características adequadas a uma destilação (aquecimento em ausência de ar). Esta destilação provoca a liberação do gás de coqueria (COG), alcatrão (TAR) e a produção do coque (Takano, 2007 & Donatelli, 1993).

O gás de coqueria é um importante combustível gasoso, pois é composto principalmente de metano, de hidrogênio e de monóxido de carbono (Tabela 1). O alcatrão é composto principalmente de carbono (Tabela 1) e pode ser consumido na central termoeletrica.

**Tabela 1.** Dados industriais da composição dos subprodutos combustíveis

| Substância                    | COG   | BFG  | LDG  | TAR |
|-------------------------------|-------|------|------|-----|
| O <sub>2</sub>                | 0,1   | -    | 0,3  | 1,6 |
| CO                            | 6     | 21,6 | 60,4 | -   |
| CO <sub>2</sub>               | 1,34  | 23,4 | 15,1 | -   |
| N <sub>2</sub>                | 1,81  | -    | 21,2 | 0,8 |
| H <sub>2</sub>                | 63,16 | 52,3 | 3    | 6,2 |
| H <sub>2</sub> S              | 0,09  | 2,7  | -    | -   |
| CH <sub>4</sub>               | 23,72 | -    | -    | -   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 0,08  | -    | -    | -   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 2,15  | -    | -    | -   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0,77  | -    | -    | -   |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0,13  | -    | -    | -   |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 0,65  | -    | -    | -   |
| C                             | -     | -    | -    | 91  |
| S                             | -     | -    | -    | 0,3 |
| Cl                            | -     | -    | -    | 0,1 |

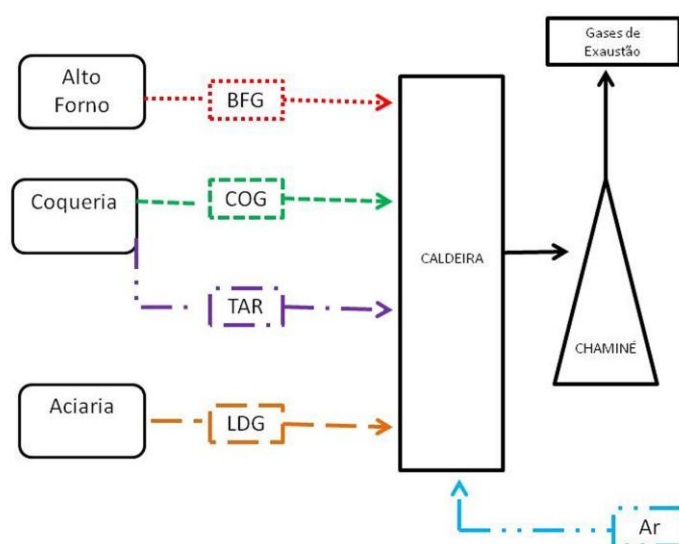
A etapa de redução consiste basicamente na redução dos óxidos de ferro por meio de um redutor, que geralmente é o coque. A reação ocorre no alto forno. Após a etapa de redução, fluem do fundo do alto forno o ferro gusa e a escória. Do topo do alto forno flue o gás de alto forno (BFG) (Korshikov, et al., 2013). Como somente parte do CO e H<sub>2</sub> do gás redutor participam das reações de redução, o gás de alto forno que sai no topo do forno ainda contém grandes porcentagens

de CO e H<sub>2</sub> além do CO<sub>2</sub> produzido nas reações de redução, e uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S (Tabela 1) (Nogami, et al., 2006).

O refino do ferro gusa na siderurgia é usado na eliminação de impurezas indesejáveis e na eliminação das segregações. A etapa de refino ocorre nas aciarias onde se promove a oxidação dos elementos do ferro gusa produzindo o aço (Quites, 2007). Escória fundida e gás de aciaria (LDG) são subprodutos da etapa de refino. O gás de aciaria apresenta elevado teor de monóxido de carbono como mostra a Tabela 1 (Sambasivam & Durst, 2009). Após ser produzido em estado líquido, o aço precisa ser solidificado e resfriado na etapa de lingotamento. Após ser lingotado o aço passa pela etapa de laminação. A laminação é um processo de conformação mecânica, no qual o aço lingotado passa para dar origem aos mais variados produtos siderúrgicos, denominados de produtos acabados (Araujo, 2005 & Malynowskyj, 2007).

Como o setor siderúrgico é tradicionalmente um grande consumidor de energia, a busca por fontes alternativas deste recurso é constante neste setor industrial. Neste contexto, a cogeração é uma alternativa interessante uma vez que tal prática possibilita às empresas reduzir consideravelmente os seus custos associados à matriz energética e utilizar os subprodutos gerados no processo.

Na usina siderúrgica, os quatro subprodutos gerados na produção do aço e citados anteriormente (BFG, COG, LDG e TAR) são direcionados às centrais termoelétricas e utilizados como combustíveis. A central termoelétrica é uma instalação industrial que transforma a energia térmica obtida a partir da queima de combustíveis nas caldeiras em energia elétrica. A queima desses subprodutos na presença de ar disponibiliza o conteúdo energético do combustível e gera gases de exaustão (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema do sistema de combustão de uma central termoelétrica instalada em uma indústria siderúrgica

A determinação da composição dos gases de exaustão é de extrema importância ambiental e econômica para uma empresa. A importância ambiental, esta atrelada ao atendimento das normas ambientais, que monitoram a influência das atividades industriais ao meio ambiente. Esse monitoramento é realizado por meio do controle das concentrações dos poluentes emitidos.

Para a indústria a obtenção do máximo conteúdo energético, que um combustível pode dispor, é uma garantia da máxima geração de energia o que esta atrelado a importância econômica do processo. Todavia, a tarefa de determinação da composição dos gases de exaustão nem sempre se mostra trivial.

O processo de queima de um combustível em uma caldeira pode envolver um número elevado de reações químicas e essas reações químicas podem ser complexas e desconhecidas. Mas o principal fator de complexidade na determinação da composição dos gases de exaustão é a constante mudança da composição do combustível utilizado nas caldeiras siderúrgicas.

O objetivo principal deste trabalho é prever a concentração dos gases de exaustão da fornalha de uma caldeira siderúrgica, considerando diferentes alimentações de ar. Para isto, conceitos termodinâmicos inerentes à técnica de minimização da energia livre de Gibbs são empregados na descrição do sistema.

Ressalta-se neste ponto que para otimizar a eficiência térmica das fornalhas é necessário minimizar o excesso de ar, assegurando ao mesmo tempo o cumprimento das normas ambientais. Ou ainda, na fábrica, o ajuste da alimentação de ar na fornalha da caldeira não se mostra trivial e frequentemente tal ajuste é realizado considerando-se a experiência do operador.

## 2. Metodologia

O processo de queima do combustível na fornalha da caldeira pode envolver reações químicas complexas e desconhecidas. Além disso, a adoção de misturas (mix) de diferentes combustíveis pode dificultar ainda mais a descrição do processo. Assim, nem sempre uma abordagem cinética tradicional é viável para a descrição dos fenômenos que ocorrem na fornalha. Nestes casos, a predição da composição química do meio reacional é possível de ser predita empregando-se o conceito termodinâmico de minimização da energia livre de Gibbs.

A energia de Gibbs total de um sistema fechado a temperatura e pressão constantes deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Sendo assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a temperatura e pressão constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema (Smith, et al., 2000).

Em literatura aberta, diversos estudos que empregam esta metodologia podem ser encontrados S.Costa, et al., 2005, Silva, et al., 2008, Néron, et al., 2012, Fournel, et al., 2014, Kangas, et al., 2014 & Sundman, et al., 2015.

Em um sistema fechado com F fases e N diferentes espécies químicas, a energia livre de Gibbs é calculada por uma combinação dos potenciais químicos de cada componente em cada fase, expressa pela Equação (1) (Silva, et al., 2008).

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

Onde,

G - energia livre de Gibbs total da fechado sistema;

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

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

O potencial químico da espécie i na fase j é descrita pela Equação (2).

$$\mu_{i,j} = G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} \right) \quad (2)$$

Onde,

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

R - constante universal dos gases (8,314 J/(K.mol));

T - temperatura de operação da fornalha;

$f_{i,j}$  - fugacidade do componente i na fase j;

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

P - pressão do sistema.

Se considerarmos que as fases presentes no sistema se comportam idealmente temos a Equação 3. Desta forma para um sistema gasoso ideal a energia livre de Gibbs pode ser descrita pela Equação 4 (S.Costa, et al., 2005).

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left( G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( P \cdot \frac{n_{i,j}}{\sum n_{i,j}} \right) \right) \cdot n_{i,j} \quad (3)$$

Diante do exposto, é possível apresentar o problema de otimização a ser resolvido que leva em consideração a composição do meio reacional do sistema a ser estudado. A função objetivo que será minimizada é a Equação 5 sujeito a dois conjuntos distintos de restrições (Equação 6 e 7).

Minimizar:

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \left( G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( P \cdot \frac{n_{i,j}}{\sum n_{i,j}} \right) \right) \cdot n_{i,j} \quad (5)$$

Sujeito a:

$$\mathbf{b}_k(\mathbf{n}_{i,j}) = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_{k,i} \cdot \mathbf{n}_{i,j} \quad (6)$$

$$\mathbf{n}_{i,j} \geq 0 \quad (7)$$

Onde,

$\mathbf{b}_k$  - número total de átomos do k-ésimo elemento da mistura reacional;

$\mathbf{a}_{k,i}$  - coeficiente estequiométrico do elemento k na espécie química i.

O primeiro conjunto de restrições de igualdade (Equação 6) considera que a composição química elementar do meio reacional é constante para um sistema fechado. Ou seja, não ocorrem reações nucleares, de forma que os elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo a uma concentração química elementar fixa. Portanto, para cada elemento químico k a restrição de igualdade é expressa pela Equação 6. O segundo conjunto de restrições (Equação 7) impede que número de mols do componente seja negativo, o que fisicamente não faz sentido.

Neste trabalho, o primeiro conjunto de restrições de igualdade é composto por 6 equações, uma para cada elemento químico presente no meio reacional (C, H, O, N, S e Cl). Além disso, são consideradas 19 espécies químicas ( $i = 21$ ) distribuídas em duas fases ( $j = 2$ ). Uma fase sólida composta por: C e S e uma fase gasosa composta por: CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> e HCl.

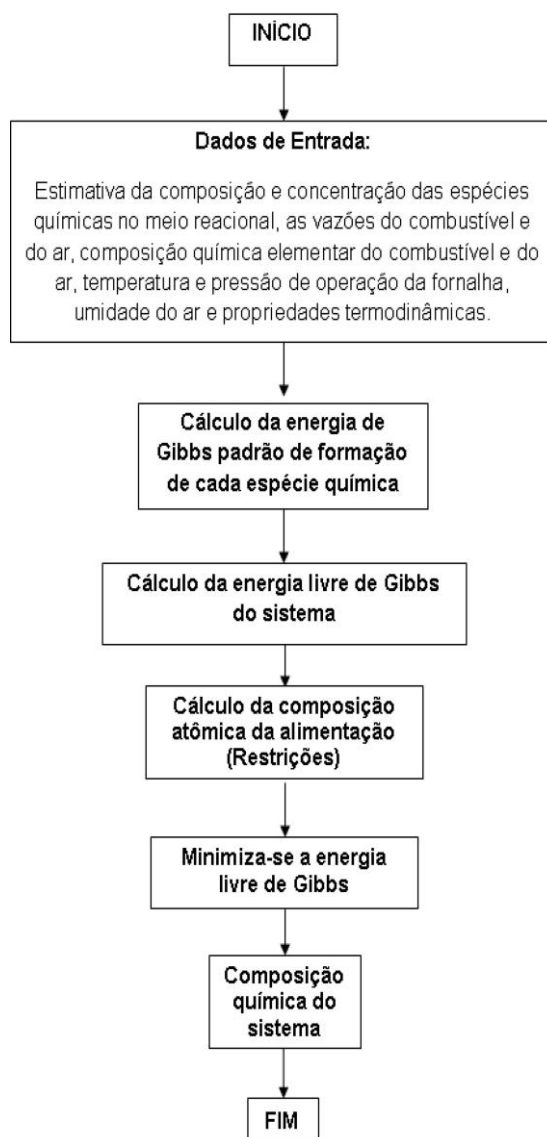
Os valores adotados para as condições operacionais neste trabalho refletem valores reais usualmente verificados em uma indústria siderúrgica brasileira. Considerou-se que a pressão no interior da fornalha é igual a 1 atm e que o sistema opera com temperatura igual a 1000 K. O oxigênio necessário para a queima do combustível é fornecido pelo ar. Para o cálculo das restrições de igualdade, considerou-se uma corrente de combustível que é composta pela mistura de quatro correntes (mix):

- A vazão de alcatrão é igual a 12,2 ton/h;
- A vazão de gás de coqueria é igual a 16000 Nm<sup>3</sup>/h;
- A vazão de gás de aciaria é igual a 20000 Nm<sup>3</sup>/h;
- A vazão de gás de alto forno é igual a 350000 Nm<sup>3</sup>/h.

A resolução do problema de otimização restrito e não linear (Equações 5, 6 e 7) resultante da aplicação da técnica de minimização da energia livre de Gibbs foi realizada no programa

comercial *Matlab* empregando-se o método de Programação Quadrática Sequencial (SQP) (MathWorks, 2015).

O fluxograma apresentado na Figura 2 ilustra uma representação esquemática do algoritmo de otimização proposto.

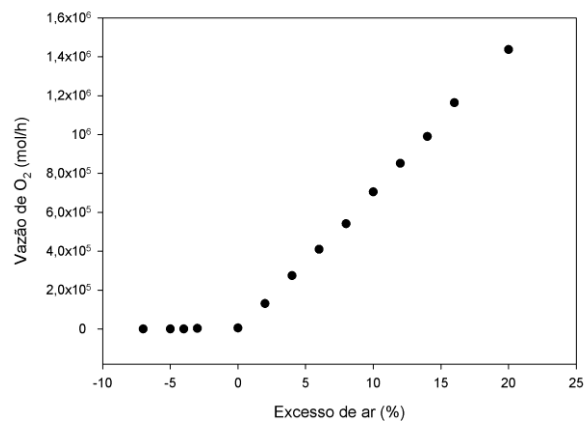


**Figura 2.** Representação esquemática da metodologia de resolução do problema de otimização

### 3. Resultados e discussão

Simulações foram realizadas considerando-se diferentes valores para o excesso de ar, ou seja, diferentes vazões de ar. Para realizar a combustão completa do combustível é necessário no mínimo uma quantidade de ar estequiométrico, chamado ar teórico. Entretanto, para assegurar a combustão completa, na prática emprega-se excesso de ar. Na Figura 3 é possível visualizar o momento em que é inserido no sistema excesso de ar (valores de Excesso de ar maiores que zero). Isto porque quando vazões de ar menores que o oxigênio teórico são adicionados no sistema, todo o oxigênio é consumido nas reações apresentando assim, valores insignificantes (igual a zero) na composição dos gases de exaustão.

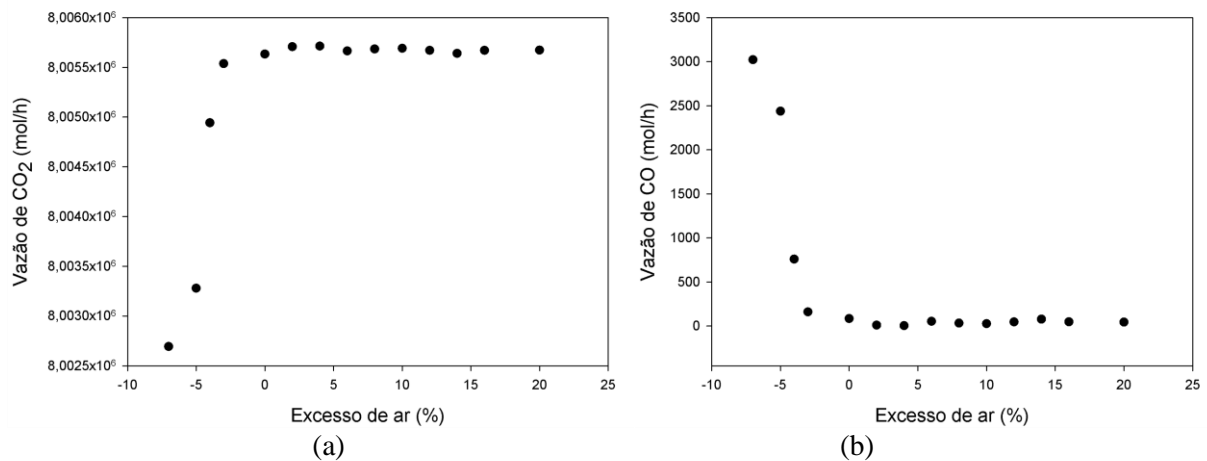




**Figura 3.** Excesso de ar e vazão de O<sub>2</sub> nos gases de exaustão a T=1000 K

A Figura 4 (a) descreve o comportamento da vazão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com o aumento da vazão de ar. Nota-se que, até o instante em que não há excesso de ar no sistema (Excesso de ar < 0), a vazão de CO<sub>2</sub> aumenta, pois os hidrocarbonetos do sistema reagem com o O<sub>2</sub> formando CO<sub>2</sub>. Quando a vazão de ar é alimentada em excesso no sistema, verifica-se que não ocorre variação significativa de CO<sub>2</sub>, pois a combustão dos hidrocarbonetos se completou.

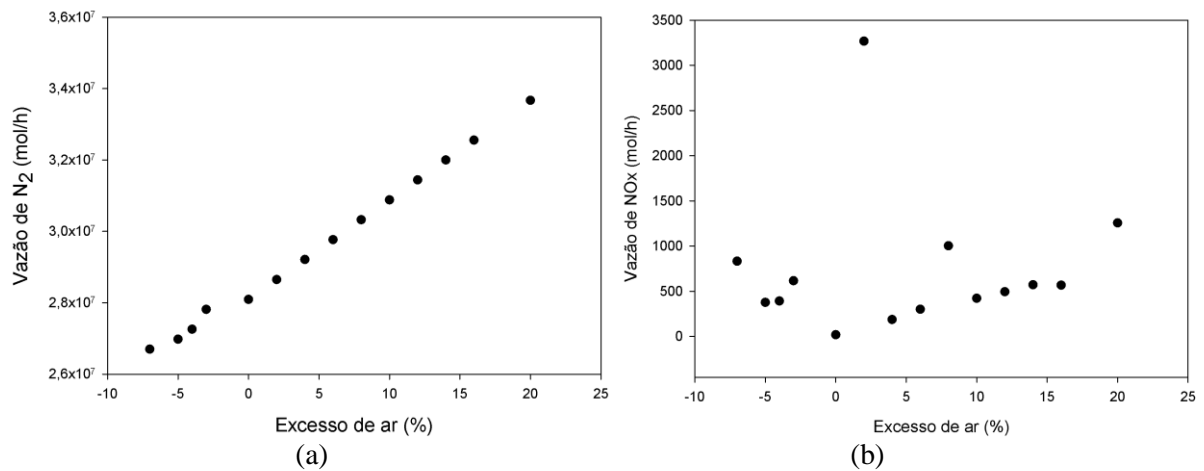
O monóxido de carbono (CO) resulta da combustão incompleta. Não somente contribui para a poluição atmosférica, como também representa uma perda de energia do processo. Na presença de excesso de ar, a concentração de CO é baixa. Na Figura 4 (b) nota-se que para essas baixas vazões de ar (Excesso de ar < 0) ocorrer um aumento na vazão do monóxido de carbono (CO).



**Figura 4.** Excesso de ar e vazão de CO<sub>2</sub> (a) e CO (b) nos gases de exaustão a T=1000 K

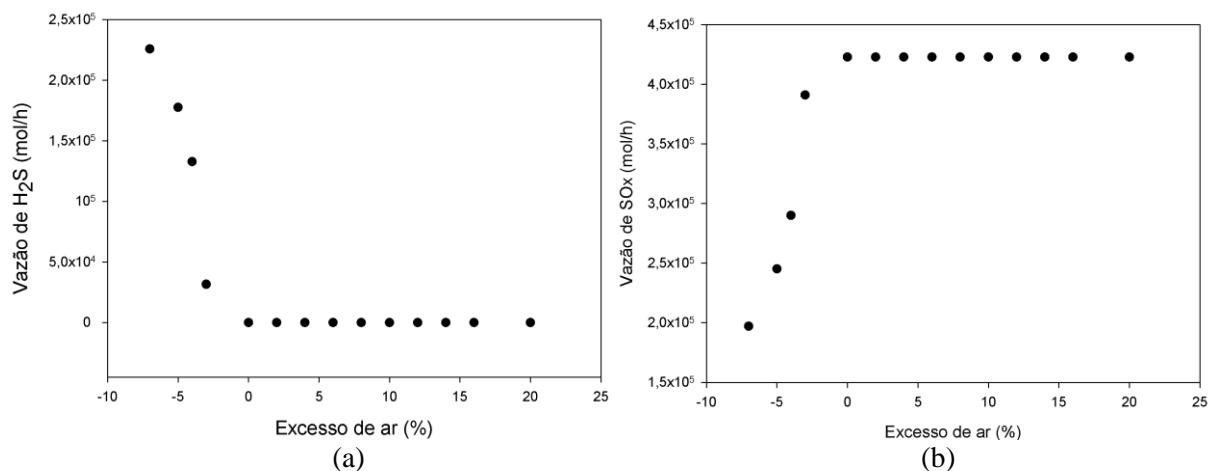
Na Figura 5 (a) observa-se o crescimento linear da vazão de N<sub>2</sub> com a alimentação de ar. Somente o gás de aciaria possui N<sub>2</sub>, mas em pequenas concentrações. Grande parte do N<sub>2</sub> alimentado no sistema é oriunda da vazão de ar e uma pequena parcela reage formando o NO<sub>x</sub>. Ou ainda, a concentração dos gases NO<sub>x</sub> nos gases de exaustão é muito menor do que a concentração de N<sub>2</sub>,

como evidenciado na Figura 5(b).  $\text{NO}_x$  é o termo geral que designa a soma de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), os dois componentes de nitrogênio mais emitidos em reações de combustão. Normalmente, os gases  $\text{NO}_x$  oriundos dos processos de combustão apresentam valores elevados de  $\text{NO}_2$  em comparação com os baixos valores NO (Rangel & Büchler, 2005). As emissões de  $\text{NO}_x$  contribuem para desencadear vários processos atmosféricos que degradam o meio ambiente, como a deposição ácida, formação de ozônio no nível do solo e o aumento da concentração de gases do efeito estufa (Hahn, et al., 2014).



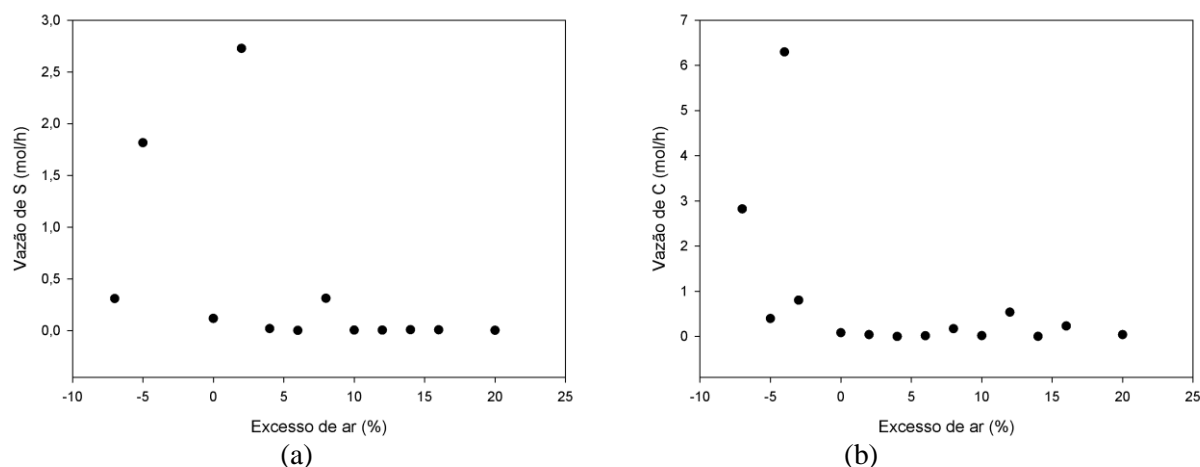
**Figura 5.** Excesso de ar e vazão de  $\text{N}_2$  (a) e  $\text{NO}_x$  (b) nos gases de exaustão a  $T=1000$  K

A queima do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) libera quantidades de  $\text{SO}_x$  para a atmosfera, causando dessa forma poluição ambiental.  $\text{SO}_x$  é o termo geral que designa a soma do  $\text{SO}_x$  dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e do trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). A oxidação do  $\text{H}_2\text{S}$  com  $\text{O}_2$  varia de acordo com a quantidade de ar inserida no processo. A admissão de ar no sistema pode garantir a máximo consumo do  $\text{H}_2\text{S}$ . A Figura 6 (a) representa o consumo do  $\text{H}_2\text{S}$ , quando o sistema é alimentado com excesso de ar e a Figura 6 (b) representa a produção do  $\text{SO}_x$ .



**Figura 6.** Excesso de ar e vazão de  $\text{H}_2\text{S}$  (a) e  $\text{SO}_x$  (b) nos gases de exaustão a  $T=1000$  K

Na Figura 7 é possível visualizar a formação do enxofre (S) e carbono (C) ambos na fase sólida. A vazão de ambos componentes apresenta ordem de grandeza desprezível, o que indica a baixa geração desses compostos quando comparada com a vazão total do sistema.



**Figura 7.** Excesso de ar e vazão de S (a) e C (b) nos gases de exaustão a  $T=1000\text{ K}$

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 436 de 22 de dezembro de 2011 em seu anexo XIII estabelece os limites de emissão para poluentes atmosféricos gerados nas indústrias siderúrgicas integradas e semi-integradas e usinas de pelotização de minério de ferro. Na Tabela 2 é possível visualizar os limites máximos dos quatro poluentes atmosféricos do CONAMA e os valores obtidos na simulação. Os resultados de simulação apresentados na Tabela 2 foram obtidos considerando excesso de ar similar ao valor usualmente praticado na indústria siderúrgica.

**Tabela 2.** Limites de emissão para poluentes atmosféricos gerados nas indústrias siderúrgicas

| Poluentes atmosféricos          | MP*<br>(mg/Nm <sup>3</sup> ) | SO <sub>2</sub><br>(mg/Nm <sup>3</sup> ) | NO <sub>x</sub><br>(mg/Nm <sup>3</sup> ) | O <sub>2</sub> (%) |
|---------------------------------|------------------------------|--|--|--------------------|
| Limites de emissão do CONAMA    | 60                           | 600                                      | 350                                      | 5                  |
| Limites de emissão da simulação | 0,01                         | >600                                     | 39,76                                    | 1,68               |

\*Material particulado.

Nota-se que o percentual de oxigênio e a concentração de NO<sub>x</sub> simulados mantiveram-se dentro do limite de emissão estabelecido pelo CONAMA. A concentração do material particulado (MP) do CONAMA considera a concentração de todo e qualquer material sólido ou líquido que esteja inserido na mistura gasosa. No resultado da simulação, verificou-se que a concentração de material particulado manteve-se bem inferior ao limite máximo imposto pelo CONAMA. Na simulação o MP é composto pelo carbono e enxofre ambos no estado sólido.

A concentração de SO<sub>2</sub> simulada considerando-se o equilíbrio químico foi superior ao limite imposto pelo CONAMA. De acordo com a simulação, no equilíbrio químico um elevado percentual do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é convertido em SO<sub>x</sub>. Sabe-se que na indústria siderúrgica percentuais

significativos de enxofre sólido são gerados, entretanto a metodologia adotada para a simulação não foi capaz de prever a geração de significativa de enxofre sólido. Os autores acreditam que tal fato se explica na adoção de mistura ideal para o sistema e na consideração de uma temperatura uniforme para toda a fornalha. Ou ainda, como a minimização da energia livre de Gibbs não considera influências da fluidodinâmica e da variação do perfil de temperatura dentro da fornalha, a geração de enxofre sólido não foi possível de ser predita.

#### 4. Conclusão

Neste trabalho, um problema de otimização não linear e restrito foi empregado na análise da combustão de uma fornalha siderúrgica. Para isto, foi considerado um conceito termodinâmico que preconiza que a energia de Gibbs total de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, devem diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. A solução do problema de otimização forneceu a composição química dos gases de exaustão resultantes da queima na fornalha da caldeira com a variação da alimentação de ar no sistema.

Os resultados obtidos na simulação são coerentes com o que se verifica na prática. A única exceção diz respeito à predição da formação de enxofre sólido.

O problema de otimização resultante foi resolvido sem a necessidade de recurso computacional significativo. Os resultados obtidos apontam que o emprego da minimização da energia livre de Gibbs pode auxiliar o operador da indústria no acompanhamento da operação diária da fornalha.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado, ao CNPq pela bolsa de produtividade DTI e à FAPES pela bolsa pesquisador capixaba.

#### 6. Referências

- Araujo, L. A. D., 2005. *Manual de siderurgia*. 2 ed. São paulo: Arte e ciência.
- Brasil. Resolução CONAMA nº 436, de 22 de dezembro de 2011. *Diário Oficial da União - DOU*, Brasília, [Online] Available at: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43611.pdf> [Acesso em 30 maio 2015].
- Donatelli, L. M., 1993. *Análise termodinâmica aplicada à central termoelétrica da cia Siderúrgica de Tubarão - CST*. Dissertação de Mestrado, Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Itajuba.
- Fournel, S., Marcos, B., Godbout, S. & Heitz, M., 2014. Predicting gaseous emissions from small-scale combustion of agricultural biomass fuels. *Bioresource Technology*, p. 1-8.
- Hahn, C., Endisch, M., Schott, F. J. & Kureti, S., 2014. Kinetic modelling of the NO<sub>x</sub> reduction by H<sub>2</sub> on Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst in excess of O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 429-440.
- Instituto de Aço Brasil, 2015. *Aço processo siderúrgico*. [Online] Available at: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--etapas.asp> [Acesso em 10 Janeiro 2015].

- Kangas, P., Hannula, I. & Koukkari, P., 2014. Modelling super-equilibrium in biomass gasification with the constrained Gibbs energy method. *Fuel*, p. 86–94.
- Korshikov, G. V., Mikhailov, V. G. & Titov, V. N., 2013. Energy Expenditures and Carbon Dioxide Emissions at Blast Furnaces. *Steel in Translation*, 43, p. 465–470.
- Malynowskyj, A., 2007. Fabricação de aço líquido em conversor a oxigênio. In: *Introdução à siderurgia*. 1 ed. São Paulo: ABM, p. 125-161.
- MathWorks, 2015. *MathWorks*. [Online] Available at: <http://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html> [Acesso em 1 Março 2015].
- Néron, A., Lantagne, G. & Marcos, B., 2012. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. *Chemical Engineering Science*, 82, p. 260–271.
- Nistala, S. H. et al., 2014. Study of generation of sinter return fines during transportation. *Ironmaking and Steelmaking*, 42, p. 227-232.
- Nogami, H., Chu, M. & Yagi, J.-i., 2006. Numerical analysis on blast furnace performance with novel feed material by multi-dimensional simulator based on multi-fluid theory. *Applied Mathematical Modelling*, 30, p. 1212–1228.
- Quites, E. E., 2007. Redução de Minério de ferro em altos-fornos. In: *Introdução à siderurgia*. 1 ed. São Paulo: ABM, p. 55-101.
- Rangel, L. P. & Büchler, P. M., 2005. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. *Química Nova*, 28, p. 957-963.
- S. Costa, A. O., Biscaia, E. C. & Lima, E. L., 2005. Chemical Composition Determination at the Bottom Region of a Recovery Boiler Furnace by Direct Minimization of Gibbs Free Energy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83, p. 1-8.
- Sambasivam, R. & Durst, F., 2009. Characteristics of supersonic jets in LD steelmaking. *Ironmaking and Steelmaking*, 37, p. 195-203.
- Silva, W. L., Ribeiro, J. C. T., Costa Jr., E. F. d. & Costa, A. O. S. d., 2008. Reduction efficiency prediction of cenibra's recovery boiler by direct minimization of Gibbs free energy. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, p. 603 - 611.
- Smith, J., Van Ness, H. & Abbott, M., 2000. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 5 ed. Rio de Janeiro: JC.
- Sundman, B., Lub, X.-G. & Ohtani, H., 2015. The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software. *Computational Materials Science*, 101, p. 127–137.
- Takano, C., 2007. Processos de preparação de matérias-primas siderúrgicas. In: *Introdução à siderurgia*. 1 ed. São Paulo: ABM, p. 21-53.
- Wiklund, C.M., Pettersson, F. & Saxén, H., 2013. Optimization of a Steel Plant with Multiple Blast Furnaces Under Biomass Injection. *Metallurgical and materials transactions*, 44B, p. 447-458.
- Zhou, H. et al., 2012. Numerical Modeling of the Iron Ore Sintering Process. *ISIJ International*, 52, p. 1550–1558.