

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO EMPREGO DA ANÁLISE DE EXERGIA EM PROCESSOS INDUSTRIAIS ORIUNDOS DA INDÚSTRIA DE OBTENÇÃO DE CELULOSE

Autores: Jessica Moreira¹, Andréa Oliveira Souza da Costa²

1. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Escola de Engenharia, Campus Pampulha. e-mail: jessicamoreira10@hotmail.com

2. Professora Doutora do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Escola de Engenharia, Campus Pampulha. e-mail: andreaosc@yahoo.com.br

RESUMO

A utilização racional dos recursos energéticos, o aumento da rentabilidade e a mitigação dos impactos ambientais são objetivos cada vez mais recorrentes nas indústrias. Uma possibilidade de se alcançar tais metas é a otimização da eficiência energética dos processos industriais. A indústria de papel e celulose é uma das maiores consumidoras de energia do mundo e, conseqüentemente, muitos esforços têm sido direcionados no sentido de aumentar sua eficiência. Por meio da técnica de análise exérgica é possível identificar e quantificar perdas energéticas e ineficiências no processo industrial. Neste trabalho é apresentada uma revisão bibliográfica do emprego da análise exérgica no tratamento de sistemas reais oriundos da indústria de celulose e papel. Verificou-se que há um crescente número de estudos relacionados ao uso dessa técnica, e os resultados apontam a real capacidade de identificar e quantificar as ineficiências energéticas empregando tal metodologia. Embora a análise exérgica, em teoria, seja um conceito clássico, sua aplicação na análise de sistemas reais vem ganhando destaque nos últimos anos. Os autores acreditam que este artigo pode servir como ponto de partida para os profissionais que desejam empregar tal conceito na busca por um maior conhecimento da eficiência energética de processos reais oriundos da rota Kraft.

PALAVRAS-CHAVE: Eficiência exérgica, indústria de papel e celulose, exergia.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor industrial utiliza 32,5% de toda a energia consumida no País, o que equivale a 84,6 Mtep (tep = tonelada equivalente de petróleo) (BEN, 2016). Os segmentos com maior demanda energética são o de alimentos, bebidas, ferro-gusa, aço e o de papel e celulose – que juntos respondem a 58,7% do consumo da energia industrial (BEN, 2016). Nesse contexto, o setor de papel e celulose é o terceiro maior consumidor com 13,9% (BEN, 2016).

A biomassa (licor preto e cascas), obtida no processo de produção de papel e celulose, é a principal fonte energética empregada na geração de energia desse setor industrial. Todavia, a indústria ainda apresenta dependência dos combustíveis fósseis. Esforços têm sido feitos pelo setor para aumentar a eficiência energética dos processos existentes por meio da implementação de sistemas de recuperação de energia (KONG et al., 2013; FORNELL & BERNTSSON, 2012).

A partir de análises termodinâmicas é possível calcular a eficiência energética de um sistema ou processo. A primeira lei da termodinâmica estabelece a conservação da energia e, tal princípio, enuncia que a energia se transforma de uma forma em outra, mas a soma dessa grandeza permanece constante. Já a segunda lei da termodinâmica impõe restrições no que se refere à direção do fluxo de energia entre um ou mais sistemas e aborda a degradação da energia em sistemas que sofrem processos irreversíveis. Ou ainda, a segunda lei estabelece que parte do fluxo energético se perde devido às irreversibilidades inerentes aos processos reais e deixa de ser aproveitável. Por tal razão, a análise da primeira lei (análise energética) muitas vezes não é suficiente para identificar e quantificar perdas energéticas e ineficiências de sistemas reais (irreversíveis). Segundo KAMALI & KHODAPARAST (2015) a análise da segunda lei (análise exérgica) supera tais limitações.

A exergia é definida como o maior trabalho teórico possível de se obter à medida que o ambiente de referência interaja até o equilíbrio com o sistema de interesse. Também é conhecida por agregar em uma função a qualidade e a quantidade do teor de energia no fluxo material do processo (MATEOS-ESPEJEL *et al.*, 2011; MOHAMAD & MORTAZA, 2016).

Trabalhos científicos têm se dedicado a utilizar o conceito de exergia na concepção dos processos, planejamento do uso eficiente de energia, utilitários e nos materiais em indústrias (PAINEL FLORESTAL, 2014). Muitos deles abordam a análise da exergia no processo de obtenção de celulose.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo geral mos-

trar, a partir de trabalhos disponíveis na literatura, como a análise exergética tem sido aplicada no processo de obtenção de celulose. Embora a análise exergética, em teoria, seja um conceito clássico, sua aplicação na análise de sistemas reais vem ganhando destaque nos últimos anos. Assim, os autores acreditam que este artigo pode servir como ponto de partida para os profissionais que desejam empregar tal conceito na busca por um maior conhecimento da eficiência energética de processos reais oriundos da rota Kraft. Ressalta-se finalmente que artigos de revisão bibliográfica podem ser importantes pontos de partida para estudos mais aplicados porque usualmente indicam o cenário atual de determinados temas de pesquisa.

DESENVOLVIMENTO

Processo Kraft de obtenção de papel e celulose

O processo Kraft é a rota de obtenção de papel e celulose mais utilizada atualmente. Nele, os cavacos de madeira são transformados em pasta de papel (ASHRAFI *et al.*, 2015). Um esquema simplificado do processo Kraft é apresentado na Figura 1.

A primeira etapa do processo Kraft é a preparação da madeira (Pinus ou Eucalipto), que consiste em descascar as toras de madeira, picar (transformar as toras em cavacos) e classificar os cavacos, respectivamente (ponto 1, Figura 1). Posteriormente, as cascas e os finos são queimados na caldeira de casca (ponto 2, Figura 1) para geração de vapor. Os cavacos são alimentados no digestor (ponto 3, Figura 1), ocorrendo o processo de deslignificação, no qual as fibras celulósicas são separadas. Assim se forma a polpa com a ação

de um agente de deslignificação denominado licor branco (mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio). De acordo ainda com o que é representado na Figura 1, após a deslignificação, a polpa é lavada (ponto 4), quimicamente branqueada (ponto 5) e seca (ponto 6). O produto final pode ser a polpa seca (celulose) (ponto 6) ou o papel (ponto 7).

O licor gasto na deslignificação é separado da polpa na etapa de lavagem (ponto 4, Figura 1) e é chamado de licor preto fraco. Esse fluido é, então, concentrado em evaporadores de múltiplo efeito (ponto 8, Figura 1) gerando o licor preto forte. O licor preto forte é queimado na caldeira de recuperação (ponto 9, Figura 1). Na caldeira de recuperação é produzido vapor que será empregado na geração de energia elétrica e no suprimento de energia térmica do processo. O resíduo da queima do licor é chamado de *smelt* e caracteriza-se por uma solução de sais inorgânicos (composto principalmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio). Como é evidenciado na Figura 1, esse fundido (*smelt*) passa pelo processo de recaustificação (pontos 10 e 11), transformando-se novamente em licor branco, para ser reutilizado no digestor (ponto 3).

Definição de exergia

Como previamente enunciado, a exergia é definida como o máximo trabalho teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto por um sistema e o ambiente de referência, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente e atinge o chamado estado morto (MORAN e SHAPIRO, 2006). Ambiente de referência é um sistema compressível simples (atmosfera), sendo de grande extensão e com temperatura e pressão uniformes. Um sistema com-

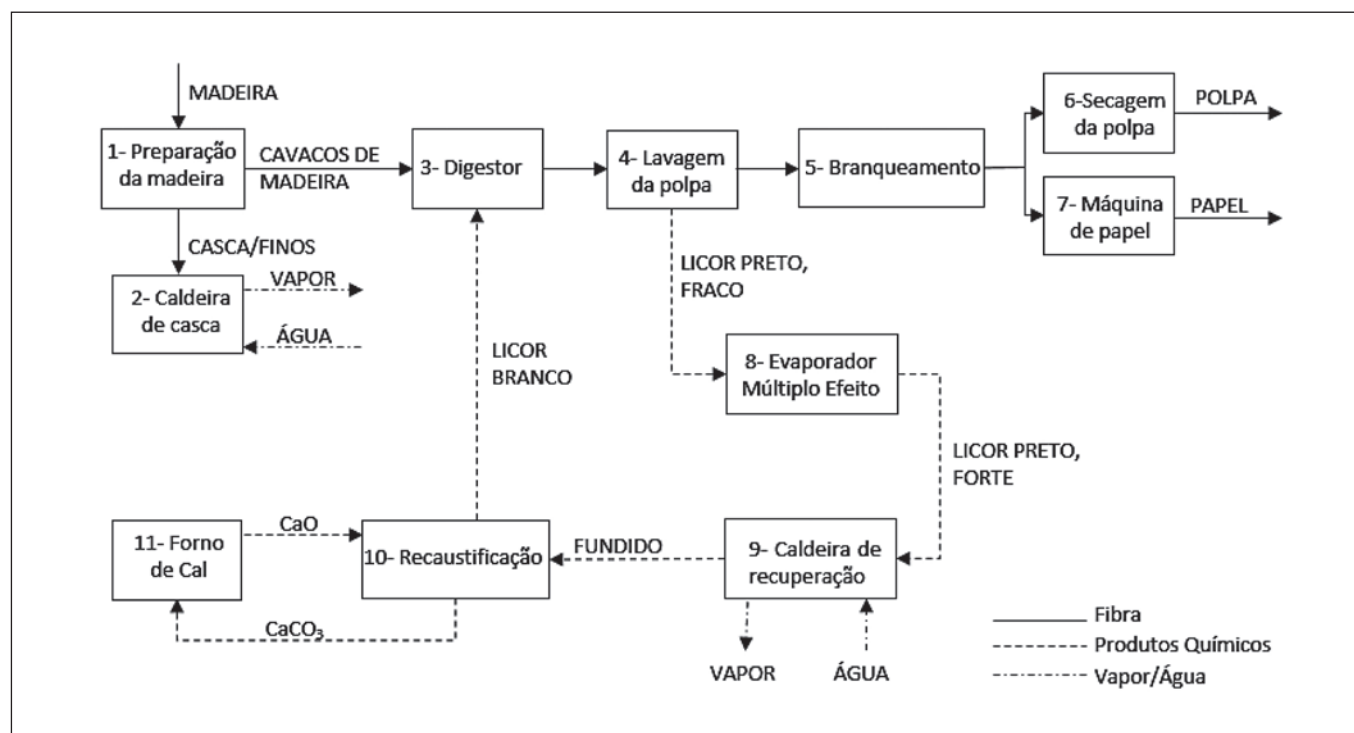


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo Kraft de produção de celulose e papel

Fonte: Adaptado de MESFUN e TOFFOLO (2013)

pressível simples é aquele em que somente os trabalhos mecânicos de expansão e compressão da fronteira são significativos, podendo ainda haver um trabalho de cisalhamento na mesma (MALINOWSKI & LEWANDOWSKA, 2013). No ambiente de referência, os valores das propriedades intensivas não variam no processo e o ambiente é livre de irreversibilidades. Já o estado morto é quando o sistema está a uma dada temperatura (T_o) e pressão (P_o) e em equilíbrio em relação ao ambiente, não havendo interação entre o sistema e o ambiente, não havendo potencial para desenvolver trabalho (MORAN e SHAPIRO, 2006; BOROUMANDJAZI *et al.*, 2013).

A equação de balanço para a exergia de um sistema em certo estado, em relação ao ambiente de referência especificado, é descrita pela Equação 1. Para a obtenção da Equação 1, parte-se da aplicação dos balanços de energia e de entropia para o mesmo sistema. A dedução da Equação 1 é apresentada no Anexo.

$$Ex = U - U_o - T_o(S - S_o) + P_o(V - V_o) + EC + EP \quad (1)$$

Sendo Ex a exergia (J), U a energia interna (J), EC a energia cinética (J), EP a energia potencial (J), V o volume (m^3) e S a entropia do sistema ($J K^{-1}$), enquanto U_o , V_o e S_o são os valores das mesmas propriedades se o sistema atingisse o estado morto como estado final. Então, o subscrito o refere-se à propriedade no estado morto.

Para análise da variação de exergia entre dois estados (1 e 2), (J), é possível escrever a Equação 2.

$$\Delta Ex = U_2 - U_1 - T_o(S_2 - S_1) + P_o(V_2 - V_1) + EC_2 - EC_1 + EP_2 - EP_1 \quad (2)$$

Sendo que o subscrito 1 refere-se à propriedade no estado 1 e subscrito 2 refere-se à propriedade no estado 2.

Partindo-se também dos balanços de energia e entropia, pode-se chegar a outras relações para a exergia, como a variação de exergia para sistema fechado, mostrada na Equação 3.

$$\Delta Ex = \int_1^2 (1 - T_o/T_b) \delta Q + P_o(V_2 - V_1) - W - T_o\sigma \quad (3)$$

Sendo T a temperatura, a produção de entropia do sistema devido a irreversibilidades ($J K^{-1}$), e W o trabalho do sistema fechado (J). δQ é a variação infinitesimal de calor na fronteira do sistema (J). O subscrito b indica que a grandeza está sendo avaliada na fronteira do sistema.

A Equação 3 pode ser ainda escrita de uma maneira diferente como mostrado na Equação 4.

$$\Delta Ex = Ex_t - Ex_w - Ex_d \quad (4)$$

Sendo o termo $\int_1^2 (1 - T_o/T_b) \delta Q$ a transferência de exergia associada ao calor de ou para o sistema durante o processo, também chamada exergia térmica, Ex_t (J); o termo $W - P_o(V_2 - V_1)$ a transferência de exergia associada ao trabalho de ou para o sistema durante o processo, Ex_w (J); e o termo $T_o\sigma$ que está associado a destruição de exergia devido às irreversibilidades, Ex_d (J).

É possível escrever também o balanço de exergia para um sistema fechado na forma de taxa, como apresentado na Equação 5.

$$dEx/dt = \sum_j (1 - T_o/T_j) \dot{Q}_j - (\dot{W} - P_o(dV/dt)) - \dot{Ex}_d \quad (5)$$

Sendo $\dot{Q}$ e $\dot{W}$ as taxas de calor e trabalho transferidas para/ou do sistema aberto ($J s^{-1}$) respectivamente, por meio das j correntes, e t é o tempo (s).

Já o balanço da taxa de exergia para um sistema aberto, considerando um volume de controle (indicado pelo subscrito vc), pode ser definido como apresentado na Equação 6. A Equação 6 é obtida a partir da Equação 5, considerando porém as transferências de exergia por meio das entradas (indicada pelo subscrito e) e saídas (indicada pelo subscrito s).

$$(dEx/dt)_{vc} = \sum_j (1 - T_o/T_j) \dot{Q}_j - (\dot{W} - P_o(dV/dt)_{vc}) + \sum_j \dot{m}_{ej} ex_{fej} - \sum_j \dot{m}_{sj} ex_{fsj} - \dot{Ex}_d \quad (6)$$

Sendo a vazão $\dot{m}$ mássica que atravessa o sistema ($kg s^{-1}$) e Ex a exergia específica do fluxo ($J kg^{-1}$).

A equação para a exergia específica do fluxo, dada pela Equação 5, é também obtida por meio dos balanços de energia e entropia.

$$ex_f = h - h_o - T_o(s - s_o) + v^2/2 + gz \quad (7)$$

Sendo a entalpia específica ($J kg^{-1}$), s a entropia específica ($J kg^{-1}$), v a velocidade do sistema ($m s^{-1}$), g a aceleração da gravidade ($m s^{-2}$) e z a altura do corpo em relação ao sistema de referência (m).

A variação de exergia específica de fluxo entre os estados 1 e 2 pode ser obtida de forma semelhante à da Equação 2, chegando-se à Equação 8.

$$ex_{f1} - ex_{f2} = (h_1 - h_2) - T_o(s_1 - s_2) + (v_1^2 - v_2^2)/2 + g(z_1 - z_2) \quad (8)$$

Eficiência exergetica

O cálculo da exergia envolvida em um dado processo é empregado usualmente no diagnóstico das eficiências exergeticas (ϵ). Há muitas formas disponíveis na literatura para calcular a eficiência

Tabela 1. Formas e respectivas definições de eficiência exergética encontradas na literatura (UTLU e KINCAY *et al.*, 2013)

Equações	Definição
$\varepsilon = \dot{Ex}_s / \dot{Ex}_e$ (9)	Saída de exergia ($J s^{-1}$) do sistema dividida pela entrada de exergia no sistema ($J s^{-1}$).
$\varepsilon = \dot{Ex}_{saída\ real} / \dot{Ex}_{necessária}$ (10)	Saída real de exergia (exergia total menos aquela desperdiçada para ambiente) ($J s^{-1}$) dividida pela exergia necessária para que o processo seja realizado ($J s^{-1}$).
$\varepsilon = \dot{Ex}_{produto} / \dot{Ex}_{combustível}$ (11)	Razão entre a exergia do produto (J) desejado, dividido pela exergia do combustível/recurso, gasto para gerar o produto (J).
$\varepsilon = 100\% (\dot{Ex}_{produtos} / \dot{Ex}_{entrada\ total})$ (12)	Eficiência exergética percentual, definida como a exergia nos produtos, dividida (J) pela exergia de entrada total (J).

exergética. A escolha do formato da equação a ser empregada para a análise da eficiência exergética é determinada em função das especificidades de cada processo (Tabela 1).

Aplicações de análise exergética em processos de obtenção de celulose e papel

A análise de exergia se mostra uma ferramenta útil para determinar as perdas de energia no processo, o que despertou o interesse de estudiosos por essa técnica. KOTAS (1985), SZARGUT *et al.* (1988), WALL (1988), BRODYANSKY *et al.* (1994) realizaram estudos extensivos no campo de exergia. KOTAS (1985) examinou a exergia de diferentes processos, como a produção de ácido sulfúrico, turbinas a gás e instalações de refrigeração. SZARGUT *et al.* (1988) estudou o consumo de exergia cumulativa e o grau acumulativo de perfeição para os processos industriais. BRODYANSKY *et al.* (1994) estudou a eficiência de processos industriais, como análise e otimização da exergia. WALL (1988) estudou a exergia em fábricas de papel e celulose e em siderúrgicas. Neste trabalho serão abordados estudos, que utilizam análise exergética no processo de obtenção de papel e celulose.

Além disso, foram encontrados outros trabalhos que abordam a exergia como parte da análise energética em indústrias de papel e celulose (BROWN *et al.*, 2005; CORTES e RIVERA, 2010; MATEOS-ESPEJEL *et al.*, (2010); MATEOS-ESPEJEL *et al.*, (2011), MESFUN E TOFFOLO, 2013; BONHIVERS *et al.*, 2015). Porém, como o balanço de exergia não é o foco principal desses estudos, e sim outras técnicas (Exergoeconomia, Termoeconomia, Análise Pinch, Rede de Trocadores de Calor, Análise Comparativa, Diagrama de Transferência de Energia, Diagrama de Energia de Sankey e Método HEATSEP), esses trabalhos não serão detalhados neste artigo.

WALL (1988)

Com o objetivo de mostrar o potencial de utilização do conceito de exergia, WALL (1988) fez uma análise exergética de uma indústria de papel e celulose, que produzia 265kt de polpa não branque-

ada Kraft. Empregou em seu estudo dados oriundos da indústria SCA-Nordliner em Munksund, Suécia (FORS e NORD, 1980), que fornecia os fluxos de energia e exergia e as condições do processo.

Por meio de relações termodinâmicas, apresentados em trabalhos anteriores, diferentes maneiras de calcular a exergia foram obtidas, como a exergia do sistema global e a exergia de fluxo, como mostrado nas equações 13 e 14, respectivamente.

$$Ex = [(S(T - T_o) - V(P - P_o)) + [\sum_i n_i(\mu_i - \mu_{io})]] \quad (13)$$

$$Ex_f = [(H - H_o) - T_o(S - S_o)] + [\sum_i \mu_{io}(n_i - n_{io})] \quad (14)$$

Sendo n_i o número de mols (mols) e μ_i o potencial químico ($J mol^{-1}$) de cada substância i envolvida no fluxo.

O autor assumiu mistura perfeita e comportamento ideal para o cálculo de propriedades como entalpia, da entropia e da capacidade térmica. Ou seja, para misturas, a soma da propriedade das substâncias misturadas é a soma da propriedade das substâncias em relação à sua proporção (SZARGUT, 1988).

Os volumes de controle usados para o cálculo da exergia e energia foram a sala de madeira, o digestor contínuo, os lavadores, os misturadores, os evaporadores, a unidade de recuperação de soda, a unidade de produção de vapor, a turbina, o departamento de recaustificação e a máquina de papel. Também foram analisados os fluxos de saída do processo, que são utilizados a fim de verificar a perda de exergia e energia no mesmo. São eles: gases de exaustão, ares úmidos, gases de combustão, gases com fuligem e umidade.

Os estados padrões das substâncias e compostos foram baseados nas definições de SZARGUT *et al.* (1988), as capacidades térmicas

Tabela 2. Composição química de cada fluxo no processo (WALL, 1988)

Substância	H	H ₂ O	C	O	Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ S
Licor removido do digestor	0,6	85,8	4,7	3,9	0,9	2,5	1,6
Casca (0,4% N) de madeira	2,4	60,0	20,0	17,2			
Licor misturado (licor removido do digestor + licor preto concentrado)	0,9	76,2	7,4	6,4	1,7	4,5	2,8
Licor verde		80,8			14,0		5,2
Licor separado da polpa	0,7	88,7	6,9	3,3	0,1	0,2	0,1
Polpa	0,8	87,1	6,3	5,8			
Polpa e licor retirados do digestor	1,4	78,0	12,4	7,6	0,1	0,3	0,2
Papel e polpa Kraft	5,8	7,6	45,0	41,6			
Resíduo de papel	4,6	26,4	35,9	33,1			
Licor residual dos evaporadores	0,9	77,2	7,5	6,2	1,5	4,1	2,6
Licor preto fraco		95,6			3,0		1,1
Solução de limpeza	4,7	27,6	46,9	20,9			
Licor preto que sai dos evaporadores	3,3	39,6	18,8	16,3	4,2	11,5	7,2
Madeira e cavacos	3,1	50,0	25,0	21,9			
Licor branco		83,2			3,1	8,4	5,3

dos elementos puros e de certos compostos químicos estão disponíveis em PERRY *et al.* (2008) e as composições químicas para cada fluxo no processo estão mostradas na Tabela 2.

Foi feita uma compilação de cada subprocesso, e as perdas quantitativas e percentuais de energia e exergia em relação a toda a usina foram apresentadas, partindo-se dos dados do processo da indústria SCA-Nordliner. As perdas totais incluem as saídas não utilizadas (aquelas que são perdidas para o meio) e, portanto, as perdas diretas não incluem.

A unidade de recaustificação, produção de vapor, lavagem e evaporadores correspondem à respectivamente 52,5%, 14,9%, 12,7% e 9,8% das perdas diretas de energia da usina. Das perdas totais de energia, a unidade de recaustificação, máquina de papel, produção de vapor e lavagem correspondem, respectivamente, a 36,2%, 34,4%, 17% e 12,7%. Já em relação às perdas diretas de exergia, a unidade de recaustificação, produção de vapor e a máquina de papel, correspondem a cerca de 14,4%, 39,9%, 30,8%, e 14,4%.

Existe uma grande diferença entre a soma das perdas de energia e exergia diretas e totais. No caso da energia, as saídas não utilizadas constituem 57% das perdas totais. No caso de exergia, apenas 7%. Já o grande valor de perda na fábrica de papel pode ser parcialmente justificado pelas exigências consideráveis do produto pronto, que realmente leva a subprocessos com grandes perdas exergéticas.

Foi também observado as perdas de exergia nos fluxos de saída não utilizados. Os resultados apontam que há uma grande perda exergética nos gases de combustão (68,4%) e nos ares úmidos (27,2%), o que está fortemente ligado à unidade de recaustificação e plantas de vapor. De acordo com o autor, as temperaturas do ar úmido são tão baixas que elas só podem ser aplicáveis para fins de aquecimento de espaço ou, possivelmente, como uma fonte de calor num sistema de bomba de calor.

Assim, o trabalho de WALL (1988) sugere que se deve tornar a unidade de recaustificação e a unidade de produção de vapor mais eficientes, o que pode ser possível visto que a eficiência de combustão desses dois são apenas 27% e 31%, respectivamente. Porém, a disparidade entre o preço exergético e os custos de capital indica que um método de cálculo deve ser aprofundado, por exemplo, utilizando métodos termoeconômicos.

GONG (2005)

GONG (2005) também realizou a análise de exergia na indústria sueca de papel e celulose Stora Enso Skoghall, partindo dos dados disponibilizados pela mesma. Esses dados envolvem os fluxos de material e os fluxos de energia e exergia de cada subprocesso. Essa indústria engloba uma fábrica de pasta de sulfato, uma fábrica química-termomecânica (CTMP) de polpa e uma fábrica de papel com duas máquinas de papel produzindo anualmente 600 kt de papel cartão.

Os volumes de controle adotados para a análise da exergia foram o descascador, caldeiras a óleo e de casca, estação de força, digestor, lavadores e filtros, planta de evaporadores, caldeira de recuperação, recaustificação, branqueamento, moagem de polpa termoquímica e máquina de papel.

Nos cálculos dos fluxos de exergia, considerou-se apenas partes térmicas e químicas. A exergia térmica específica de fluxo foi calculada usando a Equação 8, mas desprezando-se a energia potencial e cinética e com referência à temperatura ambiente. E, para a parte química, utilizou-se a metodologia e os dados químicos para as substâncias de trabalho de SZARGUT *et al.* (1988). O estado de referência adotado por esse autor foi de temperatura e pressão de referências iguais a 298,15 K e 101,325 kPa respectivamente (SZARGUT *et al.*, 1988).

A destruição de exergia no sistema com l entradas e n saídas, para j correntes de fluxo, foi definida como apresentado na Equação 15.

$$Ex_e - Ex_s = Ex_d = \sum_{j=1}^l \dot{m}_{e,j} ex_{e,j} - \sum_{j=1}^n \dot{m}_{s,j} ex_{s,j} = T_o \Delta S \quad (15)$$

E a exergia desperdiçada ($Ex_{desperdiçada}$), aquela perdida para o ambiente, foi definida como apresentado na Equação 16.

$$Ex_{desperdiçada} = Ex_s - Ex_{produto} \quad (16)$$

em que $Ex_{produto}$ é a exergia do produto de interesse.

Para o cálculo da eficiência exergética, foram usadas as Equações 9 e 12.

Além disso, empregou-se a exergia em trânsito, que é a exergia que atravessa o sistema e não é afetada.

A maioria dos dados dependia das medições na Skoghall, que têm uma precisão limitada, limitando a precisão dos resultados finais. Ou seja, limitando as precisões para os cálculos das eficiências energéticas e exergéticas dos subprocessos.

Na planta, as caldeiras de recuperação e as caldeiras de casca / óleo combustível foram os subprocessos mais ineficientes, sendo a eficiência exergética total inferior a 35%. Isso pode ser explicado pela irreversibilidade da combustão e da transferência de calor no gerador de vapor (baixa temperatura de saída). Assim, de acordo com o autor, em teoria, é possível adicionar um processo que utiliza essa diferença de temperatura.

Nos fluxos de saída não utilizados (aqueles perdidos para o meio), as maiores perdas de exergia estão nos gases de combustão e nos ares úmidos do processo (30%), que estão fortemente ligados às caldeiras de recuperação e às caldeiras de casca / óleo combustível (GONG, 2005). A alta temperatura dos gases de combustão mostrou que esses gases podem ser muito úteis para gerar energia elétrica. No entanto, o interesse imediato é o preaquecimento de ar e combustível (GONG, 2005). De acordo com o autor, devido à baixa temperatura do ar úmido e da água, esses só podem ser utilizados para fins de aquecimento como fonte de calor num sistema de bomba de calor.

Percebeu ainda que a energia química está praticamente ligada aos produtos, cerca de 40% da entrada total. Assim, a maior parte da energia térmica que entra no processo acaba como o calor residual. Além disso, uma grande quantidade de exergia de entrada atravessa o processo sem alteração, isto é, exergia de trânsito.

As caldeiras de recuperação e as caldeiras de casca / óleo combustível têm perdas de exergia consideravelmente maiores do que no caso da energia devido à produção de vapor. Uma

diferença entre as perdas de energia e exergia também pode ser vista nos resultados (GONG, 2005).

Um fator importante nesta análise exergética é que o calor dos processos a uma temperatura de 45 a 1.108 °C, calor secundário, é usado no sistema de aquecimento de água da própria fábrica e seu excesso usado no sistema de aquecimento de água do município vizinho, o que permitiu a economia de alguma exergia e a redução do impacto ambiental (GONG, 2005).

Por fim, GONG (2005) recomenda uma melhoria na eficiência das caldeiras de recuperação, de casca / óleo combustível. Porém, devido à diferença de preço entre a exergia e os custos de energia e capital, há necessidade de uma análise mais aprofundada (termoeconomia).

AL-GHANDOOR *et al.* (2010)

AL-GHANDOOR *et al.* (2010) realizaram uma análise exergética do setor de papel e celulose e de outros setores da manufatura norte-americana, considerando-se os fluxos de energia e exergia para o ano 2002, por meio dos dados dispersos da Pesquisa de Consumo de Energia de Manufatura (MECS). Como os dados utilizados pelos autores apresentam muitas lacunas, dados de outras fontes, uma série de suposições foram usadas para completar a análise.

AL-GHANDOOR *et al.* (2010) consideraram as condições do ambiente como 101,325 kPa de pressão e 25 °C de temperatura. Os volumes de controle – considerados pelos autores para a análise exergética – foram chamados de processos de uso final, que são comuns aos vários processos industriais analisados. Tais volumes de controle foram classificados em: vapor de processo, energia de resíduos, caldeira, cogeração, combustível de entrada, produção de eletricidade convencional, eletricidade comprada, processo de aquecimento e outros processos (transporte e outros).

Os autores empregaram o balanço de exergia global apresentado na Equação 6. O balanço de exergia específica total de uma corrente foi definida pelos autores como evidenciado na Equação 17.

$$ex_f = [ec + ep + (h - h_o) - T_o(s - s_o)] + \left[\sum_j x_j (\mu_{j, amb} - \mu_{j,o}) \right] \quad (17)$$

sendo ec e ep a energia cinética ($J s^{-1}$) e potencial ($J s^{-1}$) específica do sistema, respectivamente, e x a fração mássica da substância j .

A exergia de um combustível nas condições do ambiente foi também definida pelos autores e calculada usando a Equação 8. Entretanto, os autores consideraram o primeiro termo zero e assim a exergia específica se reduz a exergia química (Equação 18).

$$ex_c = C_c \gamma_c \quad (18)$$

Sendo C_c o mais alto valor de aquecimento do combustível ($kJ kg^{-1}$) e γ_c o grau de função da exergia. Esses valores são tabelados para

Tabela 3. Mais alto valor de aquecimento do combustível, exergia química Ex_q e grau de função da exergia, a 25 °C e 1 atm (AL-GHANDOOR *et al.*, 2010)

Combustível	C_c	Ex_q	γ_c
Óleo combustível	47,405	47,137	0,994
Gás natural	55,448	51,839	0,935
Propano	50,363	48,847	0,970
Butano	49,463	48,272	0,976
Carvão	32,733	34,157	1,044
Coque	28,843	29,912	1,037

os tipos mais comuns de combustíveis industriais e estão mostrados na Tabela 3. O subscrito c indica combustível.

Devido à complexidade da composição de alguns compostos químicos, é feita uma aproximação simples, com base no fato de que o maior valor de aquecimento é aproximado pela exergia química (AL-GHANDOOR *et al.*, 2010).

Para combustível sólido (BRODYANSKY *et al.*, 1994):

$$ex_c = C_c (1 - x_c) \quad (19)$$

Para combustível líquido (BRODYANSKY *et al.*, 1994):

$$ex_c = 0,975 C_c \quad (20)$$

Para combustível gasoso (BRODYANSKY *et al.*, 1994):

$$ex_c = 0,95 C_c \quad (21)$$

Já a eficiência exérgica foi avaliada usando a Equação 12.

Obtiveram os respectivos valores de eficiência exérgica locais 37,6%, 40,9% e 42,9%, para a máquina de papel cartão, de celulose e de papel. Essas indústrias têm eficiências relativamente baixas, e os autores afirmam que tal fato é porque uma grande parcela de seu consumo de combustível é usada para produzir o vapor. Ainda de acordo com os autores, a energia química da alta qualidade no combustível é convertida em energia interna de qualidade relativamente alta na chama, que, por sua vez, é convertida em vapor de qualidade baixa.

UTLU e KINCAY (2013)

UTLU e KINCAY (2013) analisaram a planta industrial PPM-SEKA, localizada em Izmit, Turquia, que produz papel branco, papel de jornal e papelão. De acordo com os autores, as duas últimas linhas podem utilizar papéis reciclados ou resíduos da fabricação. A capacidade de produção é de 90 t por dia de papelão cinza, partindo de 100 t de resíduos de papel.

O processo produtivo usando papéis reciclados ocorre da seguinte forma: a água e os resíduos de papel são alimentados e misturados em um digestor contínuo (DI). A polpa e o licor removido do DI são estocados num tanque (SC). A polpa estocada é lavada em separado-

res hidrociclone (HY), refinadas em um refinador (RE) e bombeadas para a unidade de preparação de massa (SPU). O estoque é seco ao longo da máquina de papel por desidratação (WP), por meio de pressão de três rolos (RO) e tem a água removida por meio de evaporação, devido a quarenta cilindros aquecidos a vapor (CY). O papelão seco é passado entre os rolos (DR) de um aparelho de agendamento (CA). E, finalmente, o papelão, com notável melhora na suavidade e brilho, é classificado para a entrega.

A análise de exergia foi feita nos seguintes equipamentos: DI, SC, HY, RE, SPU, WP, RO, CY, DR e CA. Para definir um ambiente de referência usou-se o modelo de GAGGIOLI & PETIT (1977), no qual a temperatura de referência é de 10 °C e a pressão de 1 atm. Os autores consideraram as condições de saturação do vapor de água e as seguintes fases condensadas são usadas a 25 °C e 1 atm: água (H_2O), gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e calcário ($CaCO_3$).

A exergia foi calculada usando a Equação 6, em estado estacionário, e a Equação 8, desprezando a energia cinética e potencial. Já a exergia de fluxo é dada pela Equação 17.

A exergia de fluidos incompressíveis (indicado pelo subscrito ic) foi definida na Equação 22.

$$Ex_{ic} = Ca_{ic} (T - T_o - T_o (\ln(T/T_o))) \quad (22)$$

Sendo a capacidade calorífica do fluido incompressível ($J K^{-1}$).

As eficiências energéticas para cada unidade principal no sistema foram calculadas a partir das equações 9 à 12.

Um termo de potencial de melhoria de eficiência exérgica (IP) para um processo ou do sistema foi também determinado usando a Equação 23.

$$IP = (1 - \varepsilon)(\dot{Ex}_e - \dot{Ex}_s) \quad (23)$$

Sendo Ex a exergia por unidade de tempo ($J s^{-1}$).

A análise exérgica mostrou que o estrangulando que ocorre a uma entalpia constante sem desperdício de energia provoca uma perda de exergia de 22%. Os autores recomendam que essa perda seja utilizada para produzir vapor a uma pressão normal. Em todos os subprocessos da planta, as eficiências de exergia variam entre 30,2% (cilindros a vapor) a 94,2% (refinador). O maior potencial de melhoria possível apontada pelos autores foi de 4216 kW para o DI.

Tabela 4. Resumo dos trabalhos da literatura abordados, sistemas analisados e principais conclusões

Trabalhos	Sistemas analisados	Principais conclusões
Wall (1988)	Sala de madeira, digestor contínuo, filtros, misturadores, evaporadores, unidade de recuperação de soda, unidade de produção de vapor, planta de turbina, caustificação e fábrica de papel.	- Processos com maior perda de exergia direta: unidade de recaustificação (39,8%), produção de vapor (30,6%), máquina de papel (15,6 %) e evaporação (3,9%), digestor contínuo (1%). - Grande perda exérgica nos gases de combustão (68,4%) e nos ares úmidos (27.2%); - Os gases de exaustão se mostram úteis para produção de eletricidade, mas há interesse imediato no pré-aquecimento de ar e do combustível. O ar úmido, devido à baixa temperatura pode ser aplicável para aquecimento de espaço ou fonte de calor num sistema de bomba de calor. - O valor exérgico do calor é muitas vezes muito menor que o valor energético, particularmente a temperaturas próximas da temperatura de referência.
Gong (2005)	Descascador, caldeiras a óleo e de cascas, planta, estação de força, digestor, lavadores e filtros, planta de evaporadores, caldeira de recuperação, caustização, branqueamento, moagem de polpa termoquímica e fábrica de papel.	- Processos com maiores perdas de exergia direta: caldeiras de recuperação, caldeiras de casca ou óleo combustível (29%), digestor contínuo (14%) e evaporadores (10%), máquina de papel (7%). - Grande perda exérgica nos gases de combustão e ares úmidos (30%). - Os gases de exaustão se mostram úteis para produção de eletricidade, mas há interesse imediato no pré-aquecimento de ar e do combustível. Os ares úmidos, devido à baixa temperatura podem ser aplicáveis para aquecimento de espaço ou fonte de calor num sistema de bomba de calor. - Quanto mais às temperaturas entre os fluxos de entrada e de saída diminuem, menor a eficiência de exergia, sendo que uma tecnologia para extrair a mudança de temperatura em exergia útil deve ser desenvolvida.
Al-Ghandoor <i>et al.</i> (2010)	Vapor de processo, energia de resíduos, caldeira, cogeração, combustível de entrada, produção de eletricidade convencional, eletricidade comprada, processo de aquecimento e outros processos (transporte, etc.).	- As eficiências exérgicas locais foram de 37,6%, 40,9% e 42,9%, para a máquina de papel cartão, celulose e papel, respectivamente; - As eficiências exérgicas locais são relativamente baixas porque uma grande parcela de seu consumo de combustível é usada para produzir o vapor.
Utlu e Kincay (2013)	Digestor contínuo, hidrociclones, estocador de polpa e o licor, refinador, unidade de preparação de massa, desidratação, cilindros aquecidos a vapor e aparelho de agendamento.	- Estrangulando que ocorre a uma entalpia constante sem desperdício de energia provoca uma perda de exergia de 22%. Recomenda-se que esta perda seja utilizada para produzir vapor a uma pressão normal; - As eficiências de exergia variam entre 30,2% (Cilindros a vapor) a 94,2% (refinador).

Síntese dos trabalhos estudados

Na Tabela 4 é possível visualizar e comparar de forma resumida os principais trabalhos estudados neste artigo, com seus respectivos resultados.

Outros trabalhos

O desenvolvimento de trabalhos envolvendo sistemas oriundos de celulose e papel vem se intensificando e observou-se uma tendência nos trabalhos em associar análise exérgica a outras técnicas, a fim de otimizar o gasto com energia e materiais no processo (AVIARA *et al.*, 2014; ASSARI *et al.*, 2013; BENNAMOUN, 2012).

Das técnicas mais aplicadas, a que mais se destaca é a Análise

Pinch, que é um método heurístico que encontra a melhor forma de troca térmica entre correntes quentes e frias, aproveitando a energia do próprio processo para as operações de troca térmica (Mateos-Espejel *et al.*, 2011). Tem-se também uma nova ciência: a Exergoeconomia, que combina a análise de exergia à análise econômica (Mateos-Espejel *et al.*, 2011). Um método frequentemente usado é aquele que relaciona ciências como Termodinâmica e Economia, chamada Termoeconomia (Mateos-Espejel *et al.*, 2011). E, por fim, o Diagrama de Transferência de Energia, que indica o fluxo de calor transferido dos utilitários para o ambiente por intermédio de cada operação do processo e cada trocador de calor em função da temperatura (Mateos-Espejel *et al.*, 2011).

Ainda no contexto das indústrias de papel e celulose, é possível citar alguns estudos que combinam a análise exegética a estas outras técnicas:

- (i) Brown *et al.* (2005) usou a Análise Pinche, técnicas de otimização, para identificar e avaliar as oportunidades de recuperação de energia e exergia para melhorar a integração do sistema de utilidade ao processo.
- (ii) Cortes e Rivera (2010) integrou técnicas como exergia, exergoeconomia, termoeconomia e a análise Pinch para determinar não só as melhores condições de operação da planta, mas, também, estabelecer os componentes ou subsistemas com as maiores irreversibilidades.
- (iii) Mateos-Espejel *et al.* (2010), aplicaram várias técnicas de aumento de energia (recuperação interna de calor, reutilização de água, retorno de condensado, atualização e conversão de energia, eliminação de mistura não isotérmica) em uma sequência que explora as sinergias entre as técnicas e as interações entre os sistemas de utilidades e o processo, de modo a maximizar a economia de vapor e água. Já no trabalho subsequente, Mateos-Espejel *et al.* (2011) concluíram que um programa de computador pode ser utilizado para fornecer informações de-

talhadas sobre a produção, distribuição, utilização e tratamento pós-utilização de vapor e água. Esses autores também identificaram as ineficiências do processo, como a baixa recuperação de condensado ou a presença de pontos de mistura não isotérmicos.

- (iv) Mesfun e Toffolo (2013) utilizaram técnicas de integração de processos e a análise Pinch para avaliar o potencial de economia de energia e estabelecer um ponto de partida para pesquisas futuras em biorrefinarias, introduzindo melhorias nas configurações do evaporador de múltiplo efeito e do ciclo do vapor no sistema.
- (v) Bonhivers *et al.* (2015) apresentou um estudo que considera a conversão de energia e o diagrama de transferência de energia. Os autores consideram uma fábrica inteira, incluindo a rede de trocadores de calor, as operações de processo e o sistema de utilidades.

Evolução temporal do número de publicações

Finalmente, de modo a mensurar o interesse e a importância sobre a aplicação da exergia no campo científico, foi realizada uma avaliação da evolução temporal do número de publicações sobre o tema (Figura 2). Foram coletadas informações a partir de bancos de dados internacionais e brasileiros.

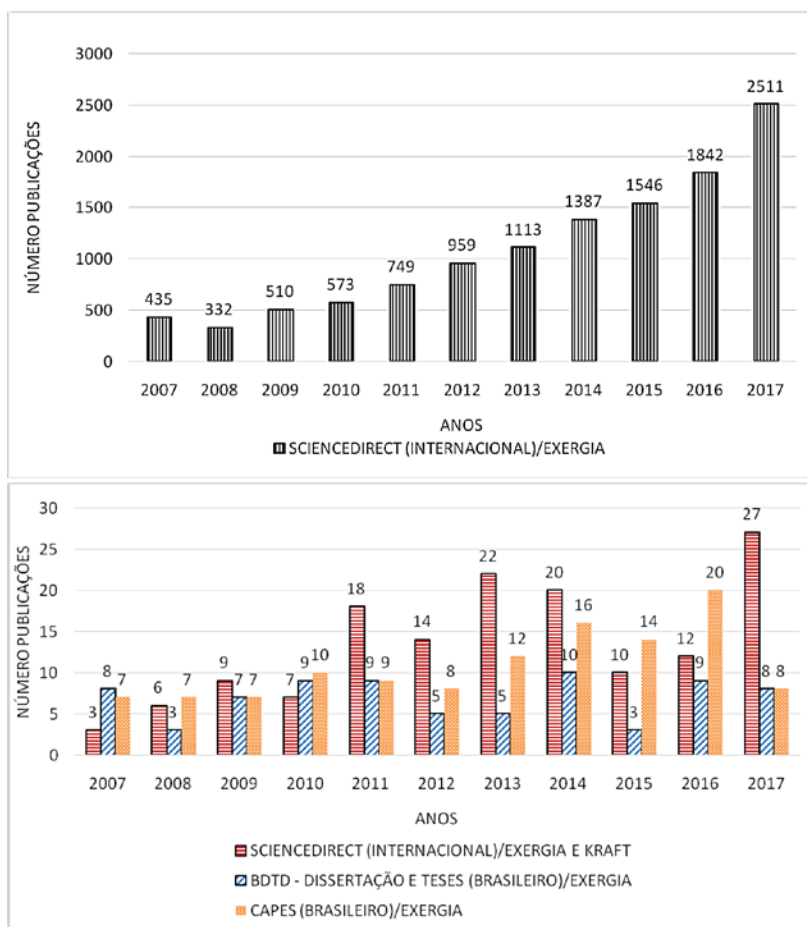


Figura 2. Gráfico de evolução temporal do número de publicações sobre o tema Exergia ou Exergia e Kraft
Fontes: Science Direct (2017), CAPES (2017) e BDTD (2017)

Para a análise de citações internacionais, foi empregado o Science Direct (2017). Esse banco de dados agrupa publicações internacionais de grande impacto. No Science Direct (2017) a busca se deu inicialmente pelo termo exergia e, posteriormente, associando o termo exergia ao Kraft. As informações reportadas na Figura 2 indicam que desde 2007 até 2017(até dezembro de 2017) ocorreu um aumento significativo de publicações internacionais sobre o tema. Mas o número de trabalhos internacionais que possuem associados os termos exergia e Kraft são pequenos comparados ao total de trabalhos sobre exergia. Esse resultado sinaliza o interesse de diferentes setores na busca por alternativas de sistemas mais eficientes energeticamente. Mais além, indica que a análise exergética se mostra uma alternativa cada vez mais promissora e que ainda não foi aplicada de forma significativa na análise dos processos oriundos da rota Kraft de obtenção de celulose.

Para os dados nacionais, foram consideradas as informações disponibilizadas no Portal da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, 2017). Outra fonte nacional consultada foi a Biblioteca Brasileira Digital de Teses de Dissertações (BDT, 2017). O mesmo intervalo de tempo foi analisado e a busca se deu por trabalhos que envolviam a temática exergia. Os dados reportados na Figura 2 indicam que no Brasil ainda são desenvolvidos poucos trabalhos empregando a técnica de exergia, diferenciando da realidade verificada no contexto internacional. Ou ainda, os resultados indicam que o emprego da técnica de balanço exergético no Brasil é incipiente, o que indica um potencial para desenvolvimento de novos estudos na área.

CONCLUSÃO

Com as informações reportadas neste estudo é possível concluir que houve um significativo aumento no número de estudos internacionais relacionados à análise exergética nos últimos dez anos. Os autores acreditam que essa tendência deve continuar, visto o anseio

pelo aumento da competitividade do mercado e da otimização dos recursos por parte do setor industrial.

As informações reportadas neste artigo apontam ainda que no Brasil poucos estudos são realizados empregando a metodologia de análise exergética, o que indica a possibilidade da elaboração de estudos que podem resultar em grande impacto para a indústria nacional.

De acordo com o que foi apresentado, a comparação dos resultados obtidos para diferentes estudos não se mostra trivial. Isto porque existe uma diversidade muito grande nas relações usadas nos cálculos de exergia e eficiência exergética. Além disso, a consideração de volumes de controle diferentes por cada autor e a complexidade em encontrar valores de exergia química para substâncias e compostos envolvidos nos subprocessos são fatores que intensificam esta diversidade.

É interessante notar que houve concordâncias entre os trabalhos analisados. De acordo com o que os autores levantaram, há subprocessos altamente ineficientes na produção de papel e celulose, mostrando que talvez seja possível aprimorar tais sistemas. Além disso, diferentes valores foram encontrados para as eficiências exergéticas e energéticas, mostrando-se mais útil à análise exergética pelo fato dessa técnica identificar melhor onde a energia está sendo desperdiçada.

Os autores apontam ainda que a análise da exergia no setor de produção de celulose se concretiza ao longo dos anos e há uma tendência em associar essa a outras técnicas como a análise Pinch, Termoeconomia, Exergoeconomia e o Diagrama de Transferência de Energia, a fim de melhorar a capacidade de localizar onde estão os maiores gastos e as maiores ineficiências no processo produtivo.

Mesmo cálculos simples de exergia demandam uma análise prévia do sistema que fugiria ao escopo deste artigo. Assim, para o melhor entendimento sobre a metodologia de cálculo da exergia de sistemas reais, os autores sugerem algumas referências para o aprofundamento do tema. São elas: Silva (2002), Velázquez (2006), Santos (2007), Carreiro (2009), Reis (2013) e Passini (2017). Tais estudos são de fácil acesso, envolvem sistemas Kraft e podem servir como exemplos de aplicações práticas sobre o tema tratado neste artigo. ■

REFERÊNCIAS

- AL-GHANDOOR A. A.; PHELAN P. E.; VILLALOBOS R.; JABER J. O. Energy and exergy utilizations of the U.S. Manufacturing sector. *Energy*, v. 35, p. 3048-65, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.046>>. doi:10.1016/j.energy.2010.03.046.
- ASSARI M. R.; BASIRAT T. H.; NAJAFPOUR E. Energy and exergy analysis of fluidized bed dryer based on two-fluid modeling. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 64, p. 213-9, 2013.
- ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *J. Environ. Manage.*, v. 158, p. 146-57, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.010>>. doi:10.1016/j.jenvman.2015.05.010.
- AVIARA N. A.; ONUOHA L. N.; FALOLA O. E.; IGBEKA J. C. Energy and exergy analyses of native cassava starch drying in a tray dryer. *Energy*, v. 73, p. 809-17, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.087>>. doi: 10.1016/j.energy.2014.06.087.
- BAJPAL, P. Basic Overview of Pulp and Paper Manufacturing Process, in: *Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry*. Springer International Publishing, Cham, p. 11-39, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18744-0_2>. doi: 10.1007/978-3-319-18744-0_2.

- BENAMOUN L. An overview on application of exergy and energy for determination of solar drying efficiency. **International Journal of Energy Engineering**, v. 2(5), p. 184-94, 2012. doi: 10.5923/j.ijee.20120205.01.
- BIBLIOTECA DIGITAL BRASILEIRA DE TESES E DISSERTAÇÕES (BDTD), Exergia. Disponível em <<http://bdtd.ibict.br/vufind/>>. Acesso em: 5 jul. 2017.
- BONHIVERS J. C.; SVENSSON E.; SORIN M. V.; BERTSSON T. S.; STUART P. R. Energy transfer diagram for site-wide analysis and application to a kraft pulp Mill. **Applied Thermal Engineering**, v. 75, p. 547-560, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng>>. Acesso em: 9 abr. 2014
- BONILLA, S.; TRAN, H.; ALLEN, D.G. Enhancing pulp and paper mill biosludge dewaterability using enzymes. **Water Research**, v. 68, p. 692-700, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres>>. Acesso em: out. 2014.
- BOROUHANDJAZI G.; RISMANCHI B.; SAIDUR R. A review on exergy analysis of industrial sector. **Renew Sustain Energy Reviews**, v.27, p. 198-203, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.054>>. doi:10.1016/j.watres.2014.10.057.
- BRODYANSKY, V.M., SORIN, M.V., GOFF L., P. **The Efficiency of Industrial Processes: Exergy Analysis and optimization**. Elsevier, Amsterdam, 1994.
- BROWN, D.; MARECHAL, F.; PARIS, J. A dual representation for targeting process retrofit, application to a pulp and paper process. **Applied Thermal Engineering**, v. 25 (7 spec. iss.), p. 1067-1082, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2004.07.024>>. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2004.07.024.
- CAPES, exergia. Disponível em<<http://www-periodicos-capes-gov-br>>. Acesso em 05 de julho de 2017.
- CARREIRO M. R. M. Análise Exergética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel. 2009. 141f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica, Itajubá-MG. Disponível em:<<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0035811.pdf>> Acesso em: 06 de julho de 2017.
- CORTÉS E.; RIVERA W. Exergetic and exergoeconomic optimization of a cogeneration pulp and paper mill plant including the use of a heat transformer. **Energy**, v. 35, p.1289 -99, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2009.11.011>>. doi:10.1016/j.energy.2009.11.011.
- DAVID C.; BLIGH V.; UGURSAL I. Extended exergy analysis of the economy of Nova Scotia. Canada. **Energy**, v.44(1), p. 878-90, 2012. doi:10.1016/j.energy.2012.04.061.
- EPE (Empresa de Pesquisas Energéticas), BEN(Balanco energético nacional). Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf>. Acesso em 31 de outubro de 2016.
- FORNELL, R.; BERTSSON, T. Process integration study of a kraft pulp mill converted to an ethanol production plant - Part A: Potential for heat integration of thermal separation units. **Applied Thermal Engineering**, v.35, p. 81-90, 2012. doi:10.1016/j.applthermaleng.2011.10.010.
- GAGGIOLI R.A.; PETIT P.L. Use the second law first. **Chemtech**, V.7, p. 496-506, 1977.
- GONG, M. Exergy analysis of a pulp and paper mill. **International Journal of Energy Research**, v. 29 (1), p. 79-93, 2005. Disponível em:<www.interscience.wiley.com>. doi: 10.1002/er.1041.
- FORS F.; NORD B. Report n° 209-1981. **National Swedish Board for Technical Development, Stockholm**, 1980.
- KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. Ecotoxicol. **Environ. Saf.** 114, p. 326 e 342, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.005>>. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.005.
- KONG L.; PRICE L.; HASANBEIGI A.; LIU H.; LI J. Potential for reducing paper mill energy use and carbon dioxide emissions through plant-wide energy audits: a case study in China. **Applied Energy**, a, v.102, p. 1334-42, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.013>>. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.07.013.
- KOTAS T.J. **The Exergy Method in Thermal Plant Analysis**. (Reprint edn). Krieger, Malabar, 1995.
- MACEDO, J. C. F.; REIS, H. M.; SILVA, R. J. Análise exergética de uma planta de evaporação de múltiplos efeitos do processo de extração de celulose pelo processo Kraft. In: 44º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP 2011, São Paulo. V. 1, 2011, p. 1-10.

MALINOWSKI L.; LEWANDOWSKA M. Analytical model-based energy and exergy analysis of a gas microturbine at part-load operation. **Applied Thermal Engineering**, v. 57, p. 125-32, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.03.057>>. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2013.03.057.

MATEOS-ESPEJEL, E.; SAVULESCU, L.; PARIS J. Base case process development for energy efficiency improvement, application to a Kraft pulping mill. Part I: Definition and characterization. **Journal of Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p.742-752, 2011. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.09.012>>. doi:10.1016/j.cherd.2010.09.012.

MATEOS-ESPEJEL E.; SAVULESCU L.; MARÉCHAL F.; PARIS J. Systems interactions analysis for the energy efficiency improvement of a Kraft process. **Energy**, v.35, p. 5132-5142, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.002>>. doi:10.1016/j.energy.2010.08.002.

MESFUN S.; TOFFOLO A. Optimization of process integration in a Kraft pulp and paper mill – Evaporation train and CHP system. **Applied Energy**, v. 107, p. 98-110, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.016>>. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.02.016.

MOHAMAD M. S.; MORTAZA A. Application of exergy analysis to the dairy industry: A case study of yogurt drink production plant. **Food and Bioproducts Processing**, v. 101, p. 118-131, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.008>>. doi: 10.1016/j.fbp.2016.10.008.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. Rio de Janeiro, LTC, 2006, p. 681.

PAINEL FLORESTAL, Panorama Mundial do Setor de Celulose, Papel e Papelão. Disponível em: <<http://www.painelflorestal.com.br/noticias/artigos/panorama-mundial-do-setor-de-celulose-papel-e-papelao>>. Acesso em 10 de janeiro de 2017.

PASSINI R. J. Análise exergética de um sistema de recuperação química de uma fábrica de papel e celulose. 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Itajubá-MG. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/677/dissertacao_passini_2017.pdf?sequence=1>. Acesso em: 06 de julho de 2017.

PERRY, H. R.; CHILTON C. H.; GREEN D. W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. New York: McGrawHill, 2008.

REIS, H. M. Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose. 2013. 140f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica, Itajubá-MG. Disponível em: <<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0042617.pdf>>. Acesso em: 06 de julho de 2015.

SANTOS, M. T. Análise exergética dos sistemas térmicos em um processo de produção de celulose e papel. 2007, P. 190. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

SCIENCE DIRECT, exergia e kraft. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 05 de julho de 2017.

SILVA, J. Análise termoeconômica do processo de geração de vapor e potência do segmento de celulose e papel. 2002, P. 222. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá – MG. Disponível em: <<http://saturno.unifei.edu.br/bim/0031213.pdf>>. Acesso em: 06 de julho de 2015.

SZARGUT, J., MORRIS, D.R., STEWARD, F.R. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes**. Hemisphere Publishing Corporation, USA, 1988.

UTLU Z.; KINCAID O. An assessment of a pulp and paper mill through energy and exergy analyses. **Energy**, v. 57, p. 565 - 573, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.054>>. doi: 10.1016/j.energy.2013.05.054.

VELÁZQUEZ, S. M. S. G. Perspectivas para a geração de excedentes de energia elétrica no segmento de papel e celulose com a utilização de sistemas de gaseificação/ turbina a gás. 2006, P. 261. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. Disponível em: <http://www.iee.usp.br/producao/2006/Teses/TESE_SilviaVelazquez.pdf>. Acesso em: 06 de julho de 2015.

VUCKOVIC G.D.; STOJILJKOVIC M.M.; VUKIC M.C.; STEFANOVIC G.M.; DEDEIC E.M. Advanced exergy analysis and exergoeconomic performance evaluation of thermal processes in an existing industrial plant. **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 655-62, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.049>>. doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.049.

WALL, G. Exergy flows in industrial processes. **Energy** (Oxford), v. 13 (2), p.197-208, 1988. doi: 10.1016/0360-5442(88)90046-1.

ANEXO

Dedução do equacionamento para a exergia

Para desenvolver as equações de balanço para a exergia, é necessário considerar um processo no qual o sistema e o ambiente formam o sistema global. A fronteira deste sistema global não permite perda de calor, mas permite a passagem de trabalho. O volume da fronteira do sistema global é constante e independente da variação dos volumes do sistema ou ambiente. O balanço de energia para este sistema é representado pela Equação 1A.

$$\Delta E_g = -W_g \quad (1A)$$

Sendo ΔE_g a variação de energia do sistema global (J) e W_g o trabalho realizado no sistema global (J).

O lado esquerdo da Equação 1A pode ser reescrito como o que é apresentado na Equação 2A. Na Equação 2A, a energia do sistema inicial, E (J), inclui a energia cinética, potencial e interna do sistema. Uma vez que as energias cinética e potencial são avaliadas em relação ao ambiente, a energia do sistema no estado morto (estado final) é simplesmente sua energia interna, U_o (J).

$$\Delta E_g = (U_o - E) + \Delta U_{amb} \quad (2A)$$

Sendo ΔU_{amb} a variação da energia interna do ambiente (J).

Ainda que a temperatura e pressão do estado morto, T_o (K) e P_o (Pa), respectivamente, sejam constantes; as variações de energia interna; da entropia, ΔS_{amb} (J); e do volume do ambiente, ΔV_{amb} (J) estão relacionadas pela Equação 3A.

$$\Delta U_{amb} = T_o \Delta S_{amb} - P_o \Delta V_{amb} \quad (3A)$$

Combinando as Equações 1A a 3A e lembrando que o volume total é constante, ou seja, $\Delta V_{amb} = -(V_o - V)$ é possível escrever a Equação 4A.

$$W_g = E - U_o - T_o \Delta S_{amb} + P_o (V - V_o) \quad (4A)$$

Sendo V é o volume final do ambiente (m^3) e V_o é o volume inicial do ambiente (m^3).

A Equação 4A fornece o trabalho para o sistema global à medida que o sistema passa ao estado morto. O trabalho teórico máximo é determinado utilizando-se o balanço de entropia para o sistema global (Equação 5A).

$$\Delta S_g = \sigma_g \quad (5A)$$

Sendo σ_g é a produção de entropia devido a irreversibilidades ($J K^{-1}$) e ΔS_g é a variação de entropia para o sistema global ($J K^{-1}$).

ΔS_g também é o somatório das variações de entropia do sistema ($S - S_o$) e do ambiente como evidenciado na Equação 6A.

$$\Delta S_g = S - S_o + \Delta S_{amb} \quad (6A)$$

Como E representa a soma da energia cinética, EC (J); energia potencial, EP (J); e da energia interna, U (J), combinando as Equações 4A, 5A e 6A é possível escrever as Equações 7A e 8A.

$$W_g = E - U_o - T_o (S - S_o) + P_o (V - V_o) - T_o \sigma_g \quad (7A)$$

$$W_g = U - U_o - T_o (S - S_o) + P_o (V - V_o) + EC + EP - T_o \sigma_g \quad (8A)$$

Para obter o valor teórico (máximo) para o trabalho é necessário que o termo $T_o \sigma_g$ seja igual a zero. Esse valor teórico máximo é chamado de exergia, Ex (J), e é definida pela Equação 9A.

$$Ex = U - U_o - T_o (S - S_o) + P_o (V - V_o) + EC + EP \quad (9A)$$

Para análise da variação de exergia, (J), entre dois estados, estados 1 e 2, é possível escrever as Equações 10A à 12A.

$$Ex_1 = U_1 - U_o - T_o (S_1 - S_o) + P_o (V_1 - V_o) + EC_1 + EP_1 \quad (10A)$$

$$Ex_2 = U_2 - U_o - T_o (S_2 - S_o) + P_o (V_2 - V_o) + EC_2 + EP_2 \quad (11A)$$

$$Ex_1 - Ex_2 = \Delta E = U_2 - U_1 - T_o (S_2 - S_1) + P_o (V_2 - V_1) + EC_2 - EC_1 + EP_2 - EP_1 \quad (12A)$$

Sendo que o subscrito 1 refere-se a propriedade no estado 1 e o subscrito 2 refere-se a propriedade no estado 2.

Para avaliar a variação de exergia num sistema fechado, parte-se dos balanços de energia e entropia, Equações 13A e 14A, respectivamente.

$$\Delta U + \Delta EC + \Delta EP = \int_1^2 \delta Q - W \quad (13A)$$

$$\Delta S = \int_1^2 (\delta Q/T)_b + \sigma \quad (14A)$$

Sendo σ a produção de entropia do sistema devido a irreversibilidades ($J K^{-1}$) e W é o trabalho do sistema fechado (J). δQ é a variação infinitesimal de calor na fronteira do sistema (J), o subscrito b mostra que aquela variável está sendo avaliada na fronteira do sistema.

Manipulando-se as equações 12A, 13A e 14A é possível escrever a Equação 15A.

$$\Delta Ex = \int_1^2 (1 - T_o/T_b) \delta Q + P_o (V_2 - V_1) - W - T_o \sigma \quad (15A)$$