

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Jessica Moreira

**ANÁLISE EXERGÉTICA DO SISTEMA DE EVAPORADORES DE MÚLTIPLO
EFEITO DA ETAPA DE RECUPERAÇÃO DA INDÚSTRIA KRAFT DE
OBTENÇÃO DE CELULOSE**

Belo Horizonte

2018

Jessica Moreira

**ANÁLISE EXERGÉTICA DO SISTEMA DE EVAPORADORES DE MÚLTIPLO
EFEITO DA ETAPA DE RECUPERAÇÃO DA INDÚSTRIA KRAFT DE
OBTENÇÃO DE CELULOSE**

Dissertação submetida ao corpo docente da coordenação ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: D.Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa

Belo Horizonte

2018

AGRADECIMENTOS

À Deus cuja presença sempre foi muito constante na minha vida, me proporcionando cada vez mais força e persistência para realizar meus sonhos;

Aos meus pais (Alaor e Aparecida), ao meu irmão e irmã (Lucas e Maria Clara), aos meus avós (José e Juraci) e ao meu noivo pela torcida;

À professora orientadora Andréa Oliveira Souza da Costa pela disponibilidade, sensatez, paciência e grande competência e dedicação ao me orientar neste trabalho.

Ao professor Esly Ferreira da Costa Junior pelo apoio e orientação constante;

Aos colegas da sala do MOP que representam um dos grupos de estudo mais unidos e divertidos que já conheci;

À CENIBRA, principalmente ao funcionário Olivert Soares Pinheiro, pelo apoio técnico sem o qual seria impossível realizar este trabalho;

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O ciclo de Recuperação Kraft é importante para a viabilidade econômica e ambiental do processo de obtenção de celulose. Além de recuperar os compostos químicos utilizados em parte do processo, o ciclo também promove a geração de energia elétrica e vapor da fábrica por meio da queima do licor preto, subproduto gerado no processo de cozimento da madeira, nas caldeiras de recuperação. Todavia, o licor necessita ser concentrado antes de seguir para o processo de queima, o que é feito no sistema de evaporadores de múltiplo efeito. Esse equipamento se caracteriza por envolver grande quantidade de energia. Uma utilização racional e otimizada desta pode ser alcançada por meio da técnica de análise exérgica, que é capaz de identificar e quantificar perdas energéticas e ineficiências nesse processo industrial. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é aplicar as análises energética e exérgica no evaporador múltiplo efeito, na etapa de recuperação Kraft. Através da realização da modelagem e validação do evaporador múltiplo efeito foi evidenciado que o modelo é capaz de descrever o seu comportamento em estado estacionário, com um erro máximo de predição de 17,3% em relação às condições operacionais adotadas na fábrica e na literatura. Em outro estudo, onde se realizou a análise exérgica de um evaporador de um único efeito, foi possível comprovar que a adoção de diferentes correlações de elevação de ponto de ebulição e de capacidade calorífica para o pinus e eucalipto não influencia a eficiência exérgica, pois os valores obtidos para esta foram muito próximos, diferindo no máximo de 0,05% do pinus para o eucalipto. Entretanto, o fato do licor de pinus ter uma maior EPE do que o de eucalipto (diferentes correlações) faz com que o primeiro seja mais exérgico que segundo. O sistema real com múltiplos efeitos estudado é composto de 6 efeitos (1° ao 6° efeito), onde o primeiro efeito possui três equipamentos (1A, 1B e 1D). Ao realizar a análise energética e exérgica deste sistema obteve-se as eficiências exérgicas de cada efeito, que variam de 79,6 a 96,2 %, sendo possível identificar que os efeitos 1D e o 6° são os que tiveram os maiores desempenhos energéticos e o efeito 1B e o 2° os que tiveram os menores. Por fim, uma análise de sensibilidade foi realizada a fim de observar e estudar quais os comportamentos das principais variáveis de saída do modelo quando se variam algumas variáveis de entrada.

Palavras-chave: Análise exérgica, exergia, processo Kraft, evaporadores de múltiplo efeito.

ABSTRACT

The Kraft Recovery cycle is important for the economic and environmental viability of the pulping process. In addition to recovering the chemical compounds used in part of the process, the cycle also promotes the generation of electric power and steam from the factory by burning the black liquor, a byproduct generated in the process of cooking the wood, in the recovery boilers. However, the liquor needs to be concentrated before proceeding to the firing process, which is done in the multi-effect evaporator system. This equipment is characterized by involving large amounts of energy. A rational and optimized use of this can be achieved through the exergetic analysis technique, which is capable of identifying and quantifying energy losses and inefficiencies in this industrial process. Thus, the objective of this work is to apply the energy and exergetic analyzes in the multiple evaporator effect, in the Kraft recovery stage. Through the realization of the modeling and validation of the multiple effect evaporator was evidenced that the model is able to describe its steady state behavior, with a maximum prediction error of 17.3% in relation to the operating conditions adopted in the factory and in the literature. In another study, where the exergetic analysis of a single-effect evaporator was carried out, it was possible to prove that the adoption of different correlations of boiling point elevation and heat capacity for pine and eucalyptus did not influence the exergetic efficiency, since the values obtained for this were very close, differing at most 0.05% from pine to eucalyptus. However, the fact that the pine liquor has a higher EPE than eucalyptus (different correlations) makes the former more exergetic than the second. The real system with multiple effects studied is composed of 6 effects (1st to 6th effect), where the first effect has three equipments (1A, 1B and 1D). When performing the energy and exergetic analysis of this system, the exergetic efficiencies of each effect were obtained, ranging from 79.6 to 96.2%. It is possible to identify that the 1D and 6th effects are the ones that had the highest energy and effect 1B and 2° those who had the minors. Finally, a sensitivity analysis was performed in order to observe and study the behavior of the main output variables of the model when changing some input variables.

Keywords: Exergetic analysis, exergy, Kraft process, evaporators of multiple effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de evolução temporal do número de publicações sobre o tema a) Exergia e Kraft – Internacional (SCIENCE DIRECT, 2017) e Exergia – Nacional (CAPES, 2017; BDTD, 2017), b) Exergia – Internacional (SCIENCE DIRECT, 2017).	6
Figura 2: Fluxograma simplificado do processo Kraft de produção de celulose e papel. Adaptado de MESFUN e TOFFOLO (2013).....	13
Figura 3: Ciclo de recuperação química. Adaptado de ASSUMPÇÃO et al. (1988).	15
Figura 4: Evaporador do tipo filme ascendente (COSTA, 2000).....	17
Figura 5: Evaporador do tipo filme descendente (COSTA, 2000).....	18
Figura 6: Representação esquemática do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, incluindo os respectivos pontos de coleta de variáveis (1 a 25).	20
Figura 7: Representação esquemática da metodologia proposta neste estudo.	24
Figura 8: Pressão de vapor do efeito 1C ao longo do processo, incluindo períodos de lavagem.....	25
Figura 9: Representação detalhada do primeiro efeito do sistema de evaporadores de múltiplo efeito que será considerado durante este estudo.	26
Figura 10: Volume de controle adotado e fluxos analisados para o evaporador múltiplo efeito.	29
Figura 11: Comparação entre os valores preditos e reais da concentração do licor preto para o sistema descrito na Figura 6. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente.....	39
Figura 12: Comparação entre os valores preditos e reais da temperatura de saída do licor preto para o sistema descrito na Figura 6. Além da EPE calculada para o licor preto em cada efeito. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente.	39

Figura 13: Comparação entre os valores preditos e reais da vazão mássica de vapor vivo demandada para o sistema descrito na Figura 6. Além da vazão mássica de vapor gerado predito em cada efeito. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente.	40
Figura 14: Comparação entre os valores preditos e reais da vazão mássica de licor preto de saída para o sistema descrito na Figura 6. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente.	40
Figura 15: Valores estipulados (1, 2 e 3) e preditos (4 a 8) pelo modelo para os coeficientes de transferência de cada efeito do evaporador múltiplo efeito para o sistema descrito na Figura 6. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente. Sendo que para os valores do primeiro efeito foram estipulados pelo autor baseado nos valores da literatura (CAMPOS, 2009).	41
Figura 16: Eficiências energéticas e exergéticas obtidas para cada evaporador que compõem o evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.	54
Figura 17: Perdas energéticas e exergéticas obtidas para cada evaporador que compõem o evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.	54
Figura 18: Comportamento da irreversibilidade e eficiência exergética em cada efeito do evaporador múltiplo efeito em estudo (1=1D, 2=1A, 3=1B, 4=2°, 5=3°, 6=4°, 7=5° E 8=6°).	56
Figura 19: Comportamento da eficiência exergética em função da a) variação da temperatura de entrada de vapor vivo no 1° efeito e da b) concentração de entrada no 6° efeito em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.	59
Figura 20: Comportamento das irreversibilidades em função da a) variação da temperatura de entrada de vapor vivo no 1° efeito e da b) concentração de entrada no 6° efeito em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.	61
Figura 21: Comportamento da concentração de saída de licor preto do evaporador 1D em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.	63

Figura 22: Comportamento da vazão de vapor vivo total de entrada no 1º efeito em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica. 64

Figura 23: Comportamento da eficiência energética do evaporador 1D em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica. 65

Figura 24: Comportamento da eficiência exergética do evaporador 1D em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica. 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Equações e respectivas definições de eficiência exergética encontradas na literatura (UTLU e KINCAY et al., 2013).	12
Tabela 2: Distribuição dos evaporadores de múltiplo efeito no sistema analisado neste estudo.	19
Tabela 3: Ciclo de operação dos corpos ao longo de 26h de evaporação do primeiro efeito da unidade industrial.....	22
Tabela 4a: Variáveis industriais coletadas – Evaporadores de múltiplo efeito (1° e 2° efeitos).	27
Tabela 4b: Variáveis industriais coletadas – Evaporadores de múltiplo efeito (3° ao 6° efeito).	28
sendo T_o a temperatura do estado estado de referência (K), T a temperatura da corrente (K) e C_p a capacidade calorífica do licor a pressão constante, em $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	34
Tabela 5: Variáveis de entrada para a realização da modelagem fenomenológica. 37	
Tabela 6: Validação do modelo matemático através da comparação dos valores reais com os obtidos pelo modelo e avaliação do erro da predição.	38
.....	38
Tabela 7: Variáveis empregadas para cálculo da eficiência	45
Tabela 8: Resultados de correlações e dos balanços de massa, energia e entropia para evaporador único, usando a Equação 33 para o cálculo da C_p	46
Tabela 9: Resultados de correlações e dos balanços de massa, energia e entropia, para evaporador único, considerando as contribuições de cada substância para o cálculo da entropia e entalpia do licor preto.	47
Tabela 10: Resultados encontrados para análise exergética do evaporador único, usando a Equação 33 para o cálculo da C_p	48

Tabela 11: Resultados encontrados para análise exergética do evaporador único, considerando as contribuições de cada substância para o cálculo da entropia e entalpia do licor preto..... 49

Tabela 12: Resultados e considerações obtidos na literatura para o cálculo da eficiência exergética para evaporadores da indústria de papel e celulose..... 50

Tabela 13: Resultados encontrados para análise energética do evaporador múltiplo efeito industrial em estudo..... 52

Tabela 14: Resultados encontrados para análise exergética do evaporador múltiplo efeito industrial em estudo..... 53

LISTA DE SÍMBOLOS

Variável	Descrição	Valor [unidade]
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]
d	Densidade	[kg m ⁻³]
\dot{E}	Fluxo de energia	[W]
EE	Energia elétrica	[W]
EPE	Elevação do Ponto de Ebulição	[°C]
$\dot{E}x$	Fluxo de exergia	[J s ⁻¹]
Ex	Exergia	[J]
h	Entalpia específica	[J kg ⁻¹]
I	Número de correntes de entrada	[]
MM	Massa molar	[kg mol ⁻¹]
\dot{m}	Fluxo mássico	[kg s ⁻¹]
O	Número de correntes de saída	[]
P	Pressão	[Pa]
\dot{Q}	Fluxo de Calor	[J s ⁻¹]
R	Constante dos gases ideais	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
s	Entropia específica	[J K ⁻¹ kg ⁻¹]
\dot{S}	Fluxo de entropia	[J K ⁻¹ s ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
t	tempo	[s]
U	Energia interna	[J]
UA	Coefficiente global de transferência de calor multiplicado pela área de superfície de transferência térmica.	[J s ⁻¹ K ⁻¹]
V	Volume	[m ³]
\dot{V}	Vazão volumétrica	[m ³ s ⁻¹]
x	Fração mássica	[]
y	Fração molar	[]
Z	Número de compostos que compõem a corrente	[]
\dot{W}	Fluxo de trabalho	[J s ⁻¹]

SUBSCRITOS

a	Água
al	Água no estado líquido
av	Água no estado de vapor
C	Condensado
cev	Condensado evaporado
e	Entrada
f	Final
gen	Gerada
i	Correntes de saída

in	Inicial
j	Correntes de entrada
J	Se refere ao reservatório térmico
L	Licor
Le	Licor de entrada
Ls	Licor de saída
LP	Licor preto
Lp15%	Licor preto com concentração de 15%
Lp72%	Licor preto com concentração de 72%
o	Estado de referência
op	Operação
sat	Saturação
vap	Vaporização
V	Evaporado
V2	Evaporado do efeito 1A
V3	Evaporado do efeito 1B
VV	Vapor vivo
VC	Volume de controle
s	Saída
z	Compostos do licor

SÍMBOLOS GREGOS

Δ	Variação	
ε	Eficiência exergética	[]
η	Eficiência energética	[]
τ	Temperatura de ebulição do licor preto	[°C]
λ	Entalpia de vaporização	[J kg ⁻¹]

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVO DO TRABALHO	3
	2.1 Objetivo Geral	3
	2.2 Objetivos Específicos	3
3.	EXERGIA.....	4
	3.1 Definição.....	4
	3.2 Análise exergetica.....	4
	3.3 Aplicação	5
	3.4 Equacionamento matemático para a análise energética e exergetica	8
	3.4.1 Balanços de energia, entropia e exergetica	8
	3.4.2 Eficiência energética e perdas energéticas	10
	3.4.5 Eficiência exergetica e perdas exergeticas	11
4.	DESCRIÇÃO DO SISTEMA.....	13
	4.1 O processo Kraft.....	13
	4.2 Evaporador Múltiplo Efeito.....	16
	4.4 Descrição física do evaporador múltiplo efeito.....	18
5.	METODOLOGIA.....	23
	5.1 Coleta e tratamento de dados.....	24
	5.2 Modelagem fenomenológica do evaporador múltiplo efeito.....	29
	5.3 Validação dos resultados simulados	35
	5.4 Análises energética e exergetica.....	35
	5.5 Análise de sensibilidade do modelo	35

6. RESULTADOS	36
6.1 Modelagem dos evaporadores de múltiplo efeito.....	36
6.2 Análise exergética de um evaporador de um único efeito	41
6.3 Análise energética e exergética de cada evaporador	51
6.4 Análise de sensibilidade	57
7. CONCLUSÕES	66
7.1 Sugestões para trabalhos futuros	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

O setor de celulose e papel é um dos segmentos industriais mais competitivos do Brasil, com um padrão de qualidade equivalente aos melhores do mundo, atuando num mercado globalizado e extremamente ativo (SOUZA, 2008). Apesar do avanço do processo de informatização, a demanda por papel cresce expressivamente, por conta do aumento no consumo de papéis de impressão e para utilização em embalagens, fazendo com que se busque a ampliação das unidades produtivas existentes e dos projetos de novas unidades (SOUZA, 2008).

Cerca de 91% da polpa celulósica produzida no Brasil é proveniente de processos químicos e semiquímicos alcalinos, sendo que o processo Kraft (palavra que significa forte em alemão) é responsável por 81% (CAMPOS, 2009). O processo Kraft foi desenvolvido com a finalidade de remover grande quantidade de óleo e resinas existentes nas madeiras de pinus utilizadas como matéria-prima, levando a liberação das fibras (SHREVE e BRINK, 1980).

No processo Kraft, a madeira previamente preparada, é degradada quimicamente ao entrar em contato com o licor branco (solução rica em NaOH e Na₂S) no digestor. Como resultado obtêm-se a polpa, que será posteriormente tratada se convertendo em celulose, e o licor preto, um subproduto rico em substâncias orgânicas dissolvidas, provenientes da madeira, junto a seus componentes inorgânicos e reagentes não convertidos (CAMPOS, 2009).

Apesar de ter como principais desvantagens o odor desagradável dos gases vindos do processo e alto custo de implantação na planta, o processo Kraft tem como grandes vantagens, ganhos materiais, energéticos e ambientais devido a existência da etapa de recuperação química (CAMPOS, 2009). Esta etapa é responsável por recuperar a maior parte dos reagentes presentes no licor preto, devolvendo-os para o digestor com um mínimo de perda. Além do que, há produção de vapor para uso na fábrica e eliminação de grande parte dos efluentes com grande potencial poluidor.

A etapa de recuperação é composta pela evaporação, caldeira de recuperação, caustificação e pela calcinação. Na polpação, processo que antecede a etapa de recuperação, há produção da polpa celulósica e do subproduto licor preto. O licor preto segue para evaporação onde é concentrado até cerca de 75% de sólidos. O licor concentrado é queimado na caldeira de recuperação, levando a geração de vapor e de sais fundidos (*smelt*). O vapor segue para os turbogeradores onde serão convertidos em energia elétrica e outros vapores. O *smelt*, por sua vez, passa por tratamento gerando o licor verde, esse é então convertido em licor branco na etapa de caustificação. O licor branco é reutilizado na polpação novamente. A lama de cal, também produzida na caustificação, é calcinada na etapa de calcinação, sendo convertida em cal, que é utilizada como matéria prima na etapa da caustificação (CAMPOS, 2009).

Apesar da cogeração de energia elétrica na etapa de recuperação química, o processo de fabricação de celulose ainda possui um alto consumo energético, chegando a representar 50% do custo de operação da fábrica (BAJPAI, 2015). Desta forma, busca-se a redução dos custos associados a energia, seja por melhorar a distribuição da mesma e/ou a eficiência dos equipamentos, a fim de manter o negócio competitivo no mercado (MATEOS-ESPEJEL et al., 2011). Nesse cenário, a análise exérgica surge como uma ferramenta capaz de auxiliar no diagnóstico de processos energeticamente mais eficientes na indústria de obtenção papel e celulose.

A análise de exergia fornece uma estimativa do requisito do recurso teórico mínimo (energia e materiais) de um processo. Consequentemente, a análise de exergia provê informações sobre o máximo de economia que se pode alcançar por meio da utilização de novas tecnologias e/ou novos processos (WALL, 1988), além de estabelecer quais processos e equipamentos possuem maior eficiência energética. Além disso, quanto há de perdas nos fluxos de processo e é capaz de comparar as condições de processo atuais com aquelas provenientes de outras tecnologias e ainda determinar as prioridades, como a taxa de consumo de energia e a eficiência de cada operação (UTLU & KINCAY, 2013).

Na literatura, muitos trabalhos científicos têm se dedicado a utilizar o conceito de exergia na concepção dos processos, no planejamento do uso eficiente de energia, em utilitários e em materiais das indústrias (PAINEL FLORESTAL, 2014). Muitos deles,

abordam a análise da exergia no processo de obtenção de celulose (GONG, 2005; ALGHANDHOOR et al., 2010; UTLU & KINCAIY, 2013; CARREIRO, 2009; MACEDO et al., 2011; PASSINI, 2017; SANTOS, 2005). É possível notar nesses estudos, que apesar de ter ocorrido um aumento significativo no número de estudos internacionais relacionados à análise exergética nos últimos dez anos, no Brasil, poucos estudos ainda são realizados nessa área. Além do que, os autores apontam que dentre os subprocessos com menor eficiência da produção de papel e celulose, está o evaporador múltiplo efeito, sendo um potencial equipamento a ser estudado e analisado por meio da exergia.

Assim, uma pesquisa envolvendo a aplicação da ferramenta análise exergética no setor de papel e celulose, principalmente no evaporador múltiplo efeito, se mostra muito útil e pode resultar em um impacto para a indústria nacional, seja pela possibilidade de aprimorar o sistema e/ou processo, seja para identificar e quantificar as perdas de energia no mesmo.

2. OBJETIVO DO TRABALHO

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar as análises energética e exergética de um sistema de evaporadores múltiplo efeito, que se encontra em operação em uma planta industrial brasileira.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- i. Realizar uma visita técnica em uma indústria de celulose para coletar dados de operação;
- ii. Tratar e caracterizar os dados operacionais obtidos, especificando-se os pontos de coleta;
- iii. Predizer as concentrações e vazões de cada efeito do sistema de evaporadores de múltiplo efeito;
- iv. Fazer a validação da metodologia empregada para a descrever o sistema, através da comparação dos dados reais coletados com os valores simulados. Sendo

que podem ser utilizados ainda dados disponíveis na literatura para complementar a validação dos resultados;

v. Realizar as análises energética e exergética para o sistema de evaporadores de múltiplo efeito;

vi. Realizar a análise de sensibilidade do modelo.

3. EXERGIA

3.1 Definição

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 o estado morto (MORAN e SHAPIRO, 2006).

Nesse contexto, entende-se como ambiente de referência, um sistema compressível simples (atmosfera), sendo de grande extensão e com temperatura e pressão uniformes, onde 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 aquele que se encontra internamente na temperatura e pressão do ambiente de referência, além de estar em repouso em relação ao mesmo. No estado morto não há possibilidade de escoamento de massa ou não existe potencial para desenvolver trabalho (MORAN e SHAPIRO, 2006).

A exergia é usada na análise de processos onde a energia é um parâmetro importante. A análise exergética é ligada aos fundamentos da 1ª e 2ª Lei da Termodinâmica (MORAN E SHAPIRO, 2006).

3.2 Análise exergética

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 desta 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 esta 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, também denominada análise exérgica, supera tais limitações.

Por meio dos resultados das análises energéticas e exérgicas é possível também comparar as condições de processo atuais com aquelas provenientes de outras condições e ainda pode determinar a taxa de consumo de energia e a eficiência de cada operação (DINCER & ROSEN, 2013). Visto todos esses benefícios da ferramenta, muitos estudiosos se interessaram por essa técnica e a aplicam na descrição de processos reais (KOTAS, 1985; SZARGUT et al., 1988; WALL, 1988; BRODYANSKY et al., 1994; GONG, 2005; ALGHANDOOR et al., 2010; UTLU e KINCAY, 2013; 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).

3.3 Aplicação

KOTAS (1985), SZARGUT et al. (1988), WALL (1988), BRODYANSKY et al. (1994) realizaram estudos extensivos no campo de exérgia. KOTAS (1985) examinou a exérgia de diferentes processos, tais como a produção de ácido sulfúrico, turbinas a gás e instalações de refrigeração. SZARGUT et al. (1988) estudou o consumo de exérgia 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 exérgia.

Desde então os estudos nesta área se desenvolveram, havendo um significativo aumento no número de estudos internacionais relacionados à análise exérgica nos últimos dez anos (SCIENCE DIRECT, 2017) (Figura 1). Os autores acreditam que esta tendência deve continuar, visto o anseio pelo aumento da competitividade do mercado e da otimização dos recursos por parte do setor industrial. Porém, no Brasil poucos estudos são realizados empregando a metodologia de análise exérgica, o que indica a possibilidade da elaboração

de estudos que podem resultar em impacto significativo para a indústria nacional (Figura 1) (CAPES, 2017; BDTD, 2017).

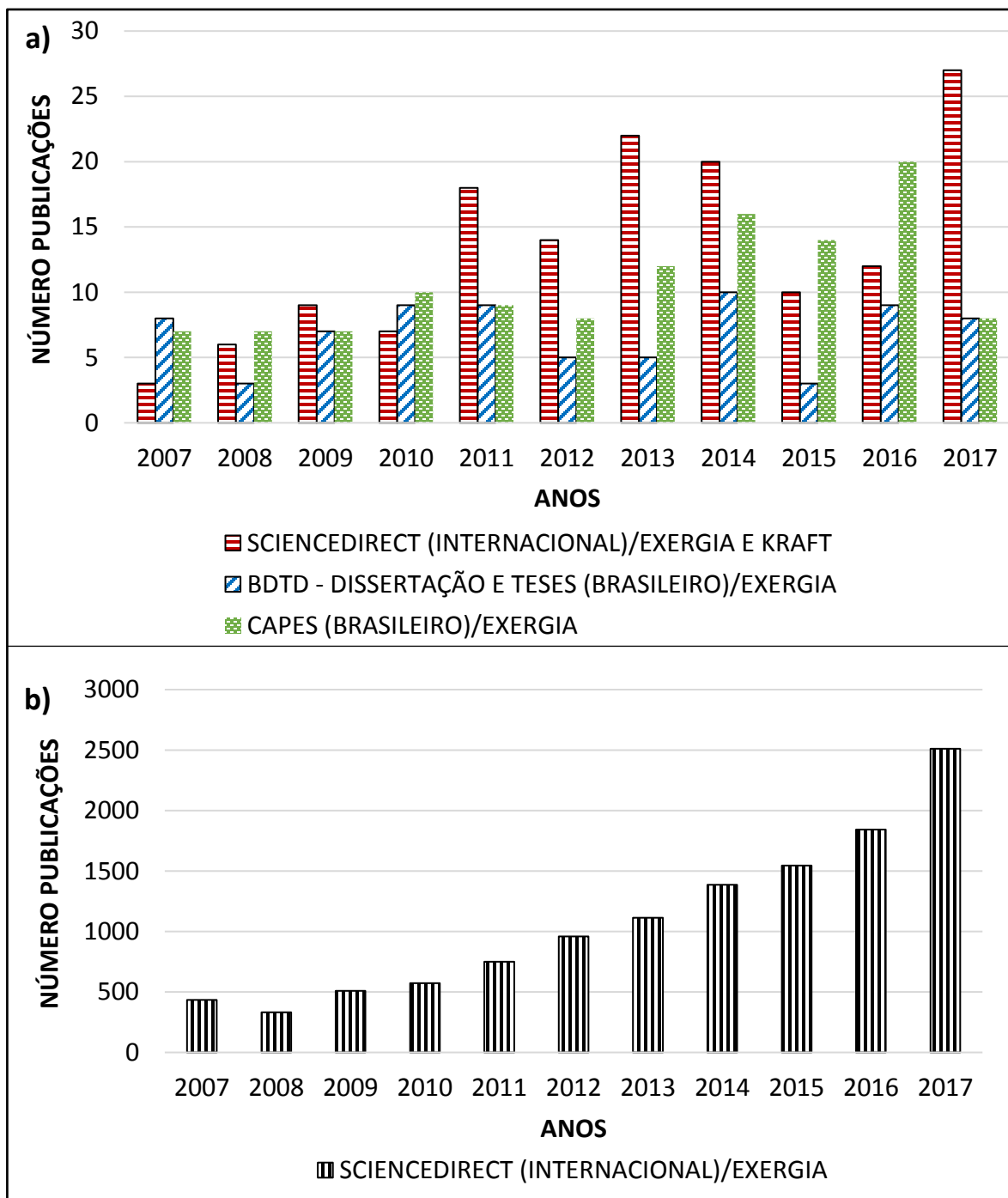


Figura 1: Gráfico de evolução temporal do número de publicações sobre o tema a) Exergia e Kraft – Internacional (SCIENCE DIRECT, 2017) e Exergia – Nacional (CAPES, 2017; BDTD, 2017), b) Exergia – Internacional (SCIENCE DIRECT, 2017).

No setor de papel e celulose, WALL (1988) e GONG (2005) estudaram e aplicaram a análise exérgica. Já AL-GHANDOOR et al. (2010) realizaram análise exérgica no setor de papel e celulose e em outros setores da manufatura norte-americana comparando-os, além de introduzir relações para o cálculo da exergia química de combustíveis. UTLU e KINCAY (2013) também realizaram a análise exérgica, entretanto num processo de fabricação de papel que utiliza papéis reciclados ou resíduos como matéria prima.

Foram encontradas concordâncias entre os trabalhos no que se refere a quais subprocessos da produção de celulose e papel são mais ineficientes. Pode-se destacar que os processos onde se há mais perda exérgica são: caustificação, produção de vapor, evaporação e fluxo de gases de exaustão das caldeiras (WALL, 1988; GONG, 2005; AL-GHANDOOR et al., 2010; UTLU e KINCAY, 2013). Estes resultados mostram que talvez seja possível aprimorar tais sistemas. Ainda foram observadas poucas diferenças no que se refere aos valores encontrados para as eficiências exérgicas e energéticas dos mesmos processos. Acredita-se que essas diferenças sejam provenientes das peculiaridades de cada processo analisado e das especificações de cada produto (WALL, 1988; GONG, 2005; AL-GHANDOOR et al., 2010; UTLU e KINCAY, 2013). Entretanto, é interessante notar o quanto a análise exérgica se mostra útil ao identificar melhor onde a energia está sendo desperdiçada, sendo possível também comparar diferentes condições de processo.

Percebeu-se também desafios para aplicação da análise exérgica no processo de obtenção de papel e celulose. Tais desafios se mostram na dificuldade em comparar os trabalhos já existentes, por causa da grande variedade de relações usadas nos cálculos de exergia e eficiência exérgica. 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 tais desafios.

Por fim, nota-se uma tendência atual em associar a análise da exergia a outras técnicas como a análise Pinch, Termoeconomia, Exergoeconomia e o Diagrama de Transferência de Energia (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), a fim de melhorar a capacidade de localizar onde estão os maiores gastos e as maiores ineficiências no processo produtivo.

3.4 Equacionamento matemático para a análise energética e exergetica

3.4.1 Balanços de energia, entropia e exergia

De uma forma sintetizada, já desconsiderando os efeitos das energias potencial e cinética e adotando as condições da atmosfera reportadas por MORAN e SHAPIRO (2006) como o estado de referência, o balanço de energia para um dado volume de controle de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica é dado pela Equação 1.

$$\frac{d(m_{VC}u_{VC})}{dt} = \sum_{i=1}^I \dot{m}_e h_e - \sum_{j=1}^O \dot{m}_s h_s + \dot{Q}_o + \dot{Q}_J + \dot{W}_{\acute{u}til} - P_o \frac{dV_{VC}}{dt} \quad (1)$$

onde $\frac{d(m_{VC}u_{VC})}{dt}$ descreve o acúmulo de energia no volume de controle ($J s^{-1}$), I o número de correntes de entrada, O o número de correntes de saída, \dot{m}_e e \dot{m}_s o fluxo mássico ($kg s^{-1}$) das correntes de entrada e saída do volume de controle, h_e e h_s as entalpias dos fluxos que entram e saem do volume de controle ($J kg^{-1}$), \dot{Q}_o o calor que é trocado entre o sistema e a atmosfera, \dot{Q}_J o calor que é trocado entre o sistema e um reservatório térmico ($J s^{-1}$), $\dot{W}_{\acute{u}til}$ o trabalho útil envolvido no processo ($J s^{-1}$), P_o a pressão atmosférica (Pa) e $P_o \frac{dV_{VC}}{dt}$ é o trabalho realizado pela vizinhança sobre volume de controle ($J s^{-1}$).

Considerando a relação termodinâmica $m_{VC}u_{VC} + P_o V_{VC} = m_{VC}h_{VC}$ e manipulando a Equação 1 obtém-se a Equação 2.

$$\dot{Q}_o = \frac{d(m_{VC}h_{VC})}{dt} - \sum_{j=1}^I \dot{m}_e h_e + \sum_{i=1}^O \dot{m}_s h_s - \dot{Q}_J - \dot{W}_{\acute{u}til} \quad (2)$$

Já o balanço de entropia para o mesmo volume de controle é mostrado na Equação 3.

$$\frac{dm_{VC}s_{VC}}{dt} = \sum_{j=1}^I \dot{m}_e s_e - \sum_{i=1}^O \dot{m}_s s_s + \frac{\dot{Q}_o}{T_o} + \frac{\dot{Q}_J}{T_j} + \dot{S}_{gen} \quad (3)$$

sendo que $\frac{dm_{VC} s_{VC}}{dt}$ descreve o acúmulo de entropia no volume de controle, s_e e s_s a entropia dos fluxos que entram e saem do volume de controle, respectivamente ($J kg^{-1} K^{-1}$), T_o é a temperatura do ambiente de referência (K), T_j a temperatura do reservatório térmico j (K) e \dot{S}_{gen} a geração de entropia no volume de controle ($J kg^{-1} K^{-1} s^{-1}$).

Substituindo a Equação 2 na Equação 3 e multiplicando a expressão resultante por T_o obtém-se a Equação 4.

$$\begin{aligned} \frac{T_o dm_{VC} s_{VC}}{dt} = & \sum_{j=1}^I \dot{m}_e T_o s_e - \sum_{i=1}^O \dot{m}_s T_o s_s + \frac{d(m_{VC} h_{VC})}{dt} - \sum_{j=1}^I \dot{m}_e h_e \\ & + \sum_{i=1}^O \dot{m}_s h_s - \dot{Q}_j - \dot{W}_{\acute{u}til} + \frac{T_o \dot{Q}_j}{T_j} + T_o \dot{S}_{gen} \end{aligned} \quad (4)$$

Isolando o termo $\dot{W}_{\acute{u}til}$ e trabalhando com os termos de somatório obtém-se a Equação 5.

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\acute{u}til} = & \frac{dm_{VC}(h_{VC} - T_o s_{VC})}{dt} - \sum_{j=1}^I \dot{m}_e (h_e - T_o s_e) + \sum_{i=1}^O \dot{m}_s (h_s - T_o s_s) \\ & - \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j}\right) + T_o \dot{S}_{gen} \end{aligned} \quad (5)$$

Ainda, considerando que o sistema opera em estado estacionário e sem realizar troca térmica a Equação 5 se resume a Equação 6.

$$\dot{W}_{\acute{u}til} = \sum_{i=1}^O \dot{m}_s (h_s - T_o s_s) - \sum_{j=1}^I \dot{m}_e (h_e - T_o s_e) + T_o \dot{S}_{gen} \quad (6)$$

O trabalho útil explicitado na Equação 6 é definido como disponibilidade ou exergia (Ex). Neste caso, adotando-se como estado morto a condição em que o sistema atinge a temperatura T_o , é possível escrever a Exergia associada a cada fluxo mássico do sistema como explicitado na Equação 7. Esta equação é também utilizada para se determinar a exergia física de determinado fluxo mássico do sistema (Wark, 1995).

$$\dot{Ex} = \dot{m}[(h - h_o) - T_o (s - s_o)] \quad (7)$$

De acordo com WARK (1995), a exergia química de um dado componente está relacionada ao trabalho máximo (teórico) que pode ser obtido quando uma quantidade de massa desse componente pode se misturar totalmente a uma atmosfera a temperatura e pressão padrão (T_o e P_o).

Nota-se que há uma grande variedade de informações na literatura em relação ao cálculo da exergia química de combustíveis líquidos como o licor preto. Acredita-se que isso aconteça pela própria natureza deste fluido, pois o licor preto é uma solução aquosa complexa constituída de vários componentes orgânicos e inorgânicos e que além disso, sua composição química varia bastante de acordo com a espécie de madeira processada e das condições de polpamento (CARDOSO et al., 2006). Além disso, é possível ainda encontrar diferentes definições e modelagem matemática para a exergia química. SILVA (2002), CARREIRO (2009), MACEDO (2006), REIS (2013) e PASSINI (2017) citam e usam duas relações definidas por SZARGUT (1988) para calcular a exergia química. Para usar essas equações proposta por SZARGUT (1988) basta-se ter como informação as suas composições químicas. Outros autores como AL-GHANDOOR et al. (2010) e UTLU e KINCAY (2013), citam uma relação usada por KOTAS (1985) que envolve o potencial químico das espécies envolvidas.

Como pode-se ver, o cálculo da exergia química pelo método convencional do licor preto não é trivial. Sendo assim, para o objeto de estudo deste trabalho, o evaporador múltiplo efeito, a exergia química não será contabilizada na análise exérgica, sendo apenas a exergia física contabilizada. Os autores ressaltam ainda que é o comum o termo associado a exergia química ser menos significativo, em ordem de grandeza, do que o termo associado a exergia física.

3.4.2 Eficiência energética e perdas energéticas

É possível calcular a eficiência energética para um sistema em geral (η), como sendo a relação entre a energia utilizada pela energia fornecida ao sistema (ver Equação 8) (AL-GHANDOOR et al., 2010). No caso de estudo deste trabalho, um evaporador, esta relação será a energia usada para evaporar a água do licor preto fraco dividida pela energia cedida por meio da condensação do vapor vivo.

$$\eta = \frac{\text{energia utilizada}}{\text{energia fornecida}} = \frac{\text{energia usada para evaporar a \u00e1gua do licor preto fraco}}{\text{energia cedida por meio da condensac\u00e3o do vapor vivo}} \quad (8)$$

Outro par\u00e2metro de desempenho importante, no que se refere a energia de um processo, \u00e9 o c\u00e1lculo das perdas energ\u00e9ticas por meio dos subprodutos gerados no processo, ou seja, aquela energia que \u00e9 desperdi\u00e7ada e/ou lan\u00e7ada no meio ambiente. Al\u00e9m de haver impacto ambiental direto devido ao lan\u00e7amento de energia no meio ambiente, tamb\u00e9m h\u00e1 o impacto ambiental indireto, devido ao fato de que mais energia \u00e9 usada no processo para compensar as perdas. Assim, ao calcular as perdas de energia \u00e9 poss\u00edvel visualizar as melhorias de processo que podem ser efetuadas. Para calcular as perdas de processo utiliza-se a Equa\u00e7\u00e3o 9 (GOING, 2005).

$$\text{Perdas energ\u00e9ticas} = \frac{\text{energia nos subprodutos}}{\text{energia total de sa\u00edda}} \quad (9)$$

3.4.5 Efici\u00eancia exerg\u00e9tica e perdas exerg\u00e9ticas

H\u00e1 muitas formas dispon\u00edveis na literatura para calcular a efici\u00eancia exerg\u00e9tica como mostrado na Tabela 1. A escolha do formato da equa\u00e7\u00e3o a ser empregada para a an\u00e1lise da efici\u00eancia exerg\u00e9tica, pode ser determinada em fun\u00e7\u00e3o das especificidades de cada processo (UTLU e KINCAI, 2013). Neste trabalho foi adotada a Equa\u00e7\u00e3o 10 por ser uma express\u00e3o mais recorrente nos trabalhos estudados sobre an\u00e1lise exerg\u00e9tica.

Tabela 1: Equações e respectivas definições de eficiência exergética encontradas na literatura (UTLU e KINCA Y et al., 2013).

Equações	Definição
$\varepsilon = \dot{E}x_s / \dot{E}x_e$ (10)	Saída de exergia ($J s^{-1}$) do sistema dividida pela entrada de exergia no sistema ($J s^{-1}$).
$\varepsilon = \dot{E}x_{saída\ real} / \dot{E}x_{necessária}$ (11)	Saída real de exergia (exergia total menos aquela desperdiçada para ambiente) ($J s^{-1}$) dividida pela exergia necessária para que o processo seja realizado ($J s^{-1}$).
$\varepsilon = \dot{E}x_{produto} / \dot{E}x_{combustível}$ (12)	Razão entre a exergia do produto (J) desejado dividido pela exergia do combustível/recurso gasto para gerar o produto (J).
$\varepsilon = 100\% (\dot{E}x_{produtos} / \dot{E}x_{entrada\ total})$ (13)	Eficiência exergética percentual, definida como a exergia nos produtos dividida (J) pela exergia de entrada total (J).

O conceito de perdas exergéticas é bem semelhante aquele de perdas energéticas do tópico 3.4.2. Porém as perdas exergéticas se dividem em dois tipos de perdas: (i) aquelas devido a destruição exergética, causada pelas irreversibilidades do processo, e (ii) aquelas devido ao desperdício de exergia, ou seja, à exergia contida nos subprodutos descartados no meio ambiente. Para o cálculo das irreversibilidades utiliza-se a Equação 14, que provêm da Equação 6, e para o cálculo do desperdício de exergia, onde neste presente trabalho será chamado de perdas exergéticas, se utiliza a Equação 15 (GOING, 2005).

$$\text{Irreversibilidades} = \text{exergia de entrada} - \text{exergia de saída} = T_o \dot{S}_{gen} \quad (14)$$

$$\text{Perdas exergéticas} = \frac{\text{exergia nos subprodutos}}{\text{exergia total de saída}} \quad (15)$$

4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA

4.1 O processo Kraft

O processo Kraft é a técnica de fabricação de papel e celulose mais utilizada atualmente. Nele, os cavacos de madeira são transformados em polpa de papel (ASHRAFI et al., 2015). Um esquema simplificado do processo Kraft é apresentado na Figura 2.

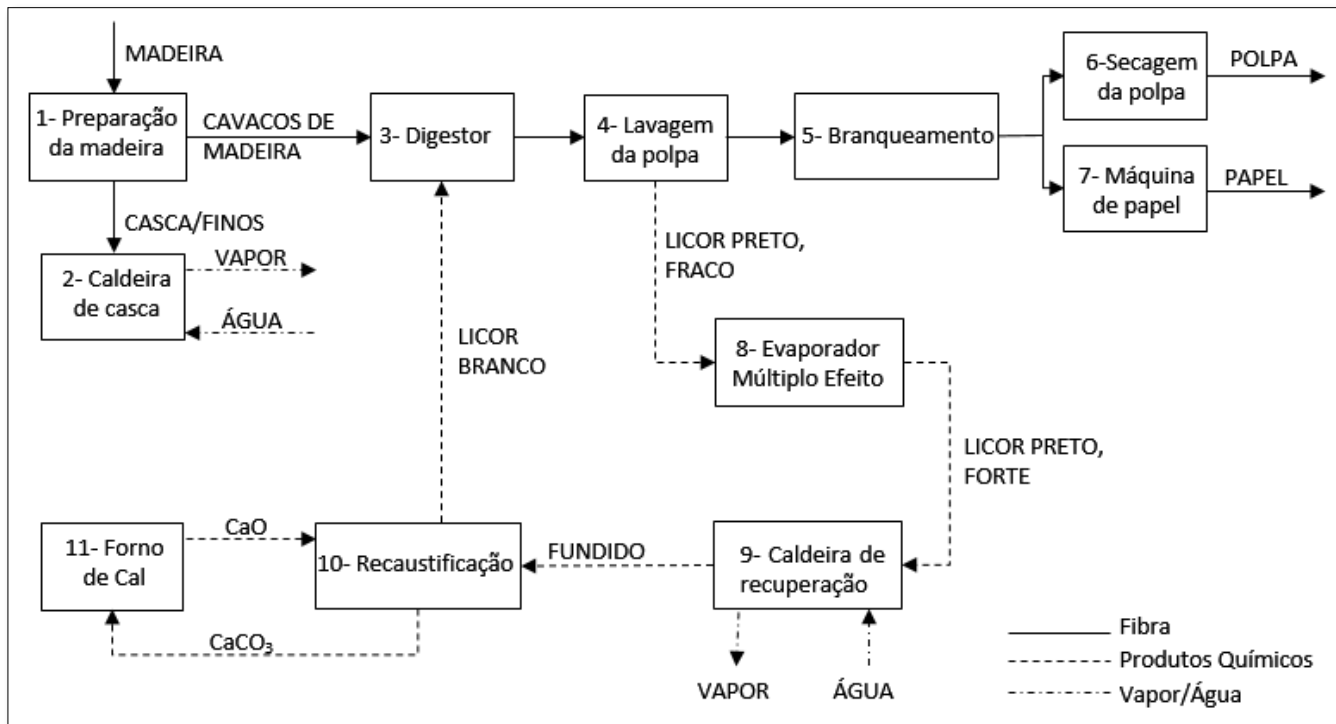


Figura 2: Fluxograma simplificado do processo Kraft de produção de celulose e papel. Adaptado de MESFUN e TOFFOLO (2013).

O sistema de obtenção da celulose pelo processo Kraft pode ser dividido em três principais linhas:

- Linha de fibra: preparação da madeira, descascadores, picadores, digestores, branqueamento e secagem;
- Linha de recuperação/produtos químicos: evaporadores de múltiplos efeitos, caldeira de recuperação química, caustificação, forno de cal e filtros;
- Linha de utilidades/vapor e água: tratamento de água e efluentes, clareamento, turbo geradores e outros.

Na linha de fibra, ocorre a preparação da madeira, que consiste na retirada das cascas das toras de madeira, que ocorre no descascador (ponto 1, Figura 2), e na redução das toras à fragmentos (cavacos), que ocorre no picador (ponto 1, Figura 2). Os cavacos são então classificados por tamanho (ponto 1, Figura 2), separando os cavacos de processamento, dos superdimensionados, que retornam ao picador, e dos finos, que podem ser processados separadamente ou então queimados na caldeira de biomassa (ponto 2, Figura 2). Em seguida, vem o processo de deslignificação química, realizada no digestor (ponto 3, Figura 2), no qual as fibras celulósicas dos cavacos são separadas de modo a formar a polpa. Nesta etapa, o agente de deslignificação (licor branco) é uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Ainda de acordo com o que é representado na Figura 1, após a deslignificação, a polpa é levada ao tanque de descarga, lavada (ponto 4), quimicamente branqueada (ponto 5), drenada, prensada e seca (ponto 6). O licor gasto na deslignificação é separado da polpa na etapa de lavagem, sendo chamado agora de licor preto fraco.

Neste ponto, começa a linha de recuperação, onde o licor preto fraco é então concentrado em evaporadores de múltiplo efeito (ponto 8, Figura 2). A linha de recuperação (Figura 3), é parte fundamental da fábrica por viabilizar ambientalmente e economicamente a planta industrial, pois no processo de produção de celulose, de acordo com KVAERNER (1997), para cada tonelada de celulose produzida, são gerados 1200 a 1300 kg de resíduos sólidos (licor preto seco), sendo que aproximadamente 50% são produtos químicos que se pode recuperar. Assim, a função da unidade de recuperação é usar o licor preto para recuperar o licor branco, resultando na redução de custos com a compra de reagentes químicos; produzir vapor de alta, média e baixa pressão para o uso no processo produtivo e nos turbogeradores; e reduzir os impactos ambientais que o licor preto proporcionaria se fosse descartado no meio ambiente.

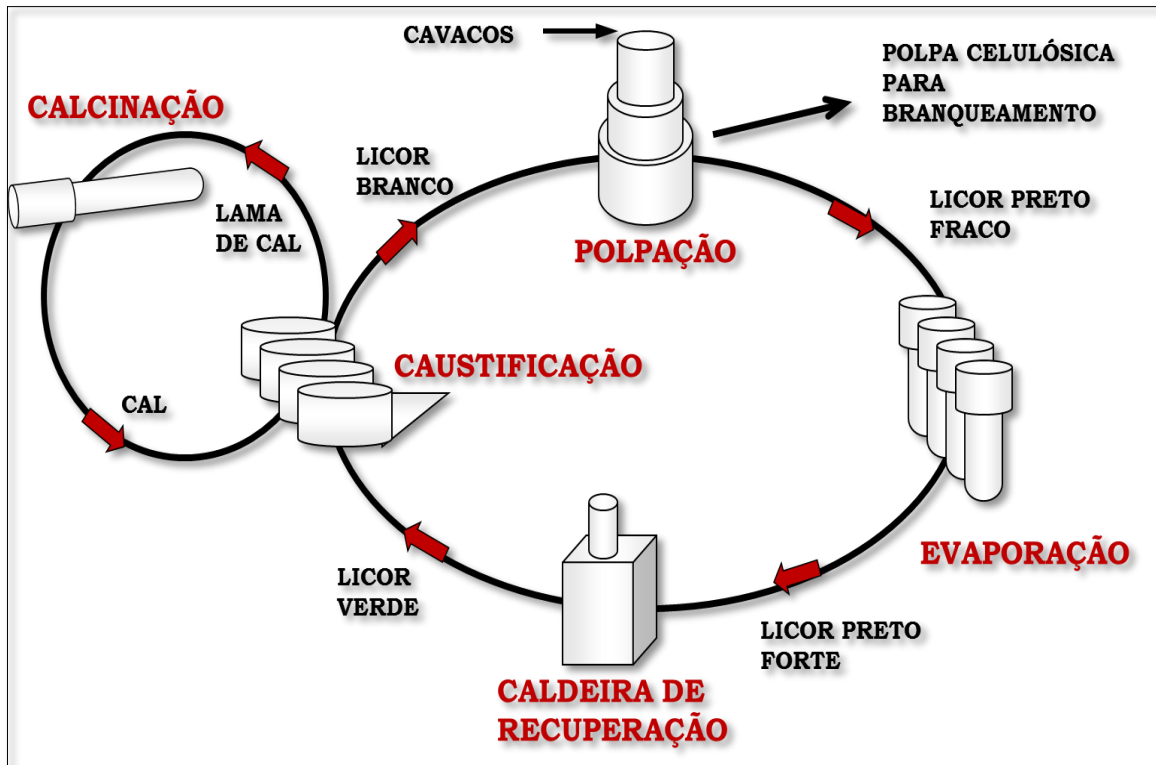


Figura 3: Ciclo de recuperação química. Adaptado de ASSUMPÇÃO et al. (1988).

Uma vez concentrado, o licor (licor preto forte) é então queimado numa caldeira de recuperação para produzir vapor para a usina (ponto 9, Figura 2). Os vapores gerados na caldeira são empregados na geração de energia elétrica e no suprimento de energia térmica do processo. Plantas modernas de obtenção de celulose produzem toda a energia elétrica consumida e o excedente produzido é vendido

Os produtos químicos inorgânicos contidos no licor preto que não são queimados na caldeira de recuperação formam uma mistura de sais fundidos (*smelt*), composto principalmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio. Esse fundido é dissolvido para formar o licor verde (ponto 10, Figura 2), clarificado e passa por caustificação com cal viva produzida em um forno de cal (ponto 11, Figura 2). Quando se mistura licor verde com cal, o carbonato de cálcio sedimenta no fundo com a lama de cal e o líquido sobrenadante transforma-se novamente em licor branco, sendo usado novamente no cozimento (ponto 3, Figura 2). A lama de cal é transferida para os filtros lavadores, o material sólido se torna mais espesso (concentrado) e é transportado para o forno de cal (ponto 11). No forno de cal ocorre

a recuperação do óxido de cálcio, que é utilizado novamente na recuperação do licor verde (BAJPAI, 2015).

A linha de utilidades é a parte do processo onde se faz o tratamento da água e efluentes da gerados na fábrica, além da cogeração de energia elétrica feita por meio de turbogeradores usando o próprio vapor produzido na fábrica.

4.2 Evaporador Múltiplo Efeito

Os evaporadores são amplamente utilizados nas indústrias de celulose objetivando concentrar o licor preto, ao trocar calor com o vapor de entrada, que se condensa. Ao contrário de um evaporador de único efeito (um único evaporador), um evaporador de múltiplo efeito (evaporadores em série) aproveita a energia do vapor gerado no processo de evaporação do fluido de interesse para alimentar o efeito seguinte, o que resulta numa economia de energia.

Para PERRY e CHILTON (2008) os evaporadores podem ser classificados de acordo com as seguintes características:

- A substância que propicia o aquecimento é separada do líquido a ser concentrado através de superfícies tubulares;
- A substância que propicia o aquecimento é confinada em serpentinas, camisas, paredes duplas ou placas planas;
- A substância que propicia o aquecimento entra em contato direto com o líquido a ser concentrado;
- O aquecimento do líquido a ser evaporado é propiciado por meio da radiação.

Geralmente, a maioria dos efeitos utilizados no sistema de múltiplo efeito são do primeiro tipo descrito anteriormente. Ou seja, o licor preto a ser concentrado escoar dentro de tubos e o vapor que fornece energia se encontra fora dos tubos. Porém, ocorre um ou outro ser um evaporador do segundo tipo.

Existe também outro tipo de classificação para evaporadores de tubos longos: evaporadores de filme descendente ou ascendente. Sendo que os evaporadores usados numa indústria de celulose são geralmente de filme descendente.

Nos evaporadores do tipo filme ascendente (Figura 4) a alimentação ocorre no fundo dos tubos. Então o licor começa a ferver na altura mediana do equipamento, atingindo o topo com alta velocidade, incidindo sobre uma chapa quebra jato. Este evaporador é eficiente na separação das fases e na eliminação de espuma (PERRY & CHILTON, 2008). Porém, muitas vezes são necessários refluxos para melhorar a taxa de evaporação, além de uma certa irregularidade na temperatura e pressão hidrostática no interior dos tubos, o que resulta numa sensibilidade alta à forma de operação do equipamento e às propriedades do licor (PASSINI, 2017).

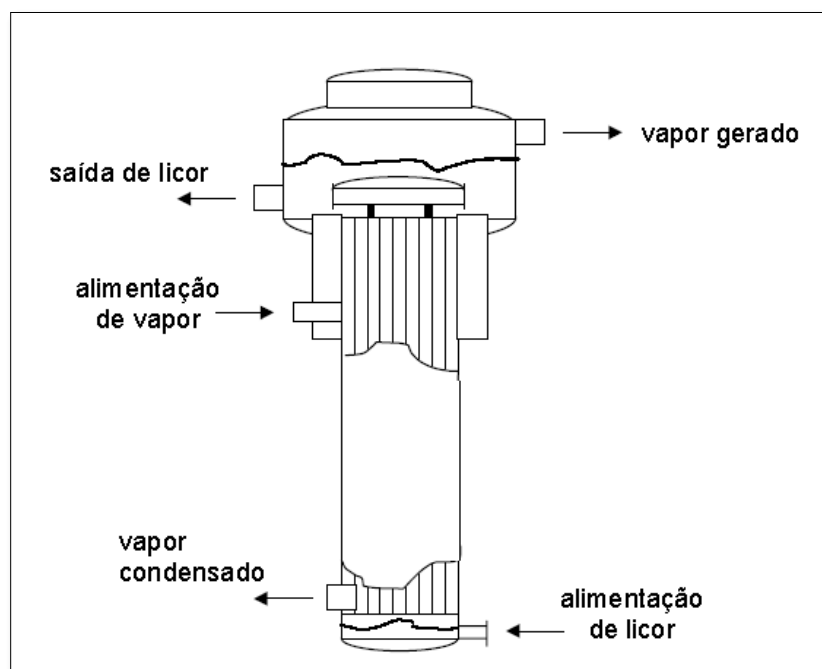


Figura 4: Evaporador do tipo filme ascendente (COSTA, 2000).

Segundo VENKATESH e NGUYEN (1992), para obtenção de licores pretos com concentração acima de 65% de sólidos, o evaporador tipo filme descendente é o equipamento ideal (Figura 5). O licor entra pela parte superior do equipamento e escoam pelas paredes internas dos tubos como um filme, não ocorrendo o problema com a temperatura e pressão hidrostática como no evaporador de filme ascendente. Altos coeficientes globais de troca térmica são identificados neste tipo de evaporador, porém, a principal dificuldade é o atingimento de uma boa distribuição da alimentação de licor (PERRY & CHILTON, 2008).

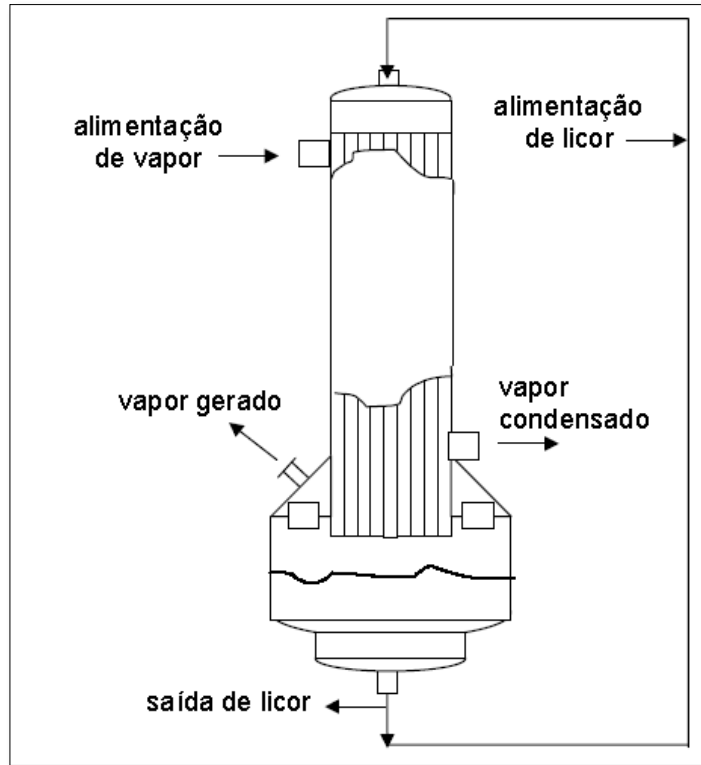


Figura 5: Evaporador do tipo filme descendente (COSTA, 2000).

4.4 Descrição física do evaporador múltiplo efeito

Para que fosse realizado o presente trabalho, estudou-se o evaporador múltiplo efeito, pertencente ao setor de recuperação que processa o licor preto proveniente da obtenção de celulose pelo processo Kraft.

Esse subsistema analisado pertence a uma planta real de uma indústria de obtenção de celulose localizada em Minas Gerais, cuja produção anual é de cerca de 1,2 milhões de toneladas. Essa indústria opera com duas linhas de produção de celulose branqueada de fibra curta de eucalipto. Optou-se neste trabalho por realizar os estudos no subsistema da linha II, por esta ser mais nova e possuir uma maior disponibilidade de informações e instrumentos de medição.

O sistema de evaporação tem como objetivo concentrar o licor preto proveniente da etapa de cozimento, para que o mesmo possa ser usado como combustível na caldeira de

recuperação, gerando vapor e recuperando os produtos químicos, como já mencionado anteriormente.

O sistema analisado neste estudo é composto por 9 evaporadores distribuídos em 6 efeitos tipo filme descendente (*falling film*), um condensador de superfície, e dois pré-evaporadores, de acordo com o que mostram a Tabela 2 e a Figura 5.

Tabela 2: Distribuição dos evaporadores de múltiplo efeito no sistema analisado neste estudo.

EFEITO	QUANTIDADE	CLASSIFICAÇÃO	TIPO	ÁREA DE TROCA TÉRMICA (m ²)
1	3	Evaporadores tipo filme descendente, com refluxo (<i>falling film</i>) (1A, 1B e 1C).	Placas	1534
	1	Evaporador tipo filme descendente, com refluxo (<i>falling film</i>) (1D) e com tecnologia Revap.	Casco e tubos	2100
2	1	Evaporador tipo filme descendente com refluxo (<i>falling film</i>).	Placas	3032
3	1	Evaporador tipo filme descendente com Eefluxo (<i>falling film</i>).	Placas	3032
4	1	Evaporador tipo filme descendente com refluxo (<i>falling film</i>).	Placas	3032
5	1	Evaporador tipo filme descendente com refluxo (<i>falling film</i>).	Placas	3032
6	1	Evaporador tipo filme descendente com refluxo (<i>falling film</i>).	Placas	3032

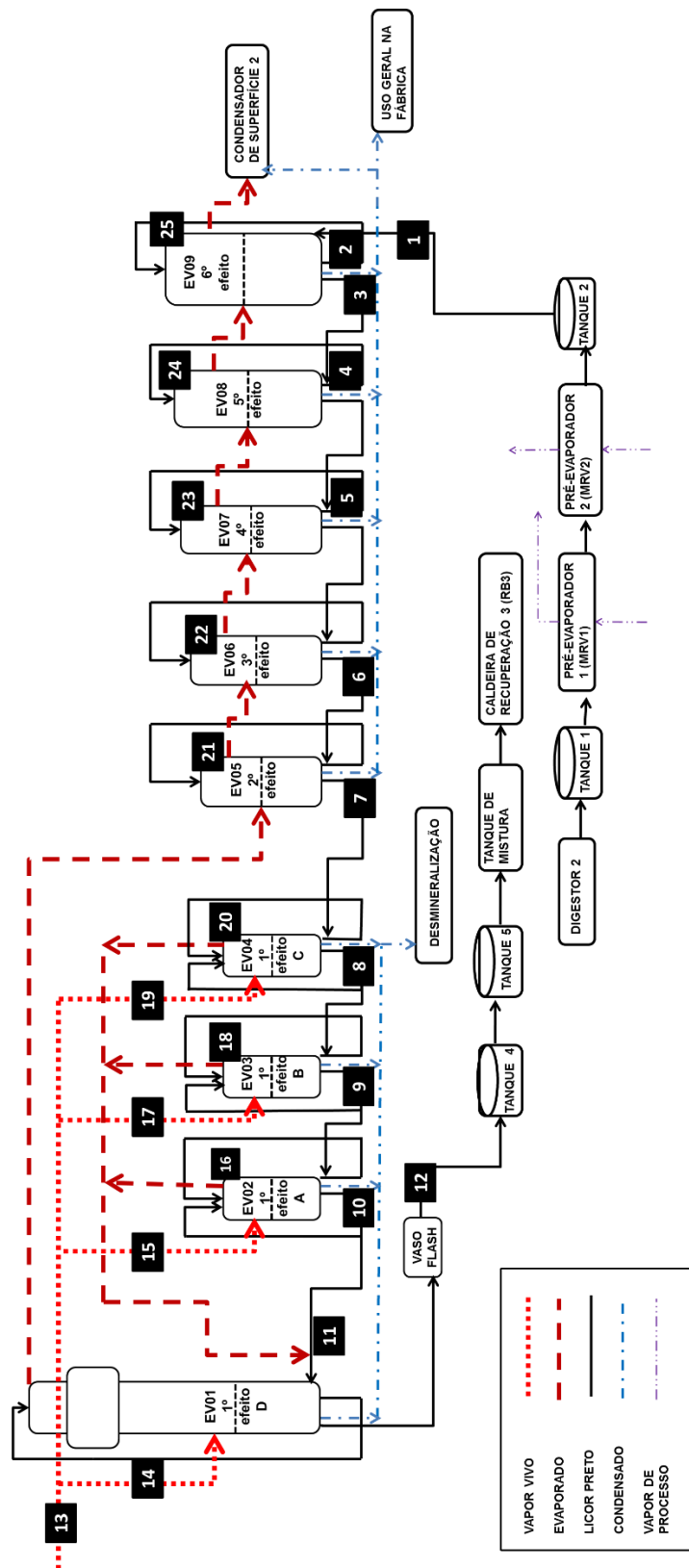


Figura 6: Representação esquemática do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, incluindo os respectivos pontos de coleta de variáveis (1 a 25).

O processo de evaporação se inicia com o licor preto oriundo do digestor, com cerca de 16% de sólidos (licor preto fraco), sendo bombeado para o tanque de estocagem 1. Em seguida, passa por dois pré- evaporadores (MVR - Vapor Mecânico de Recompressão), que operam em série e então segue para o tanque de estocagem 2 com cerca de 19% de concentração.

O licor estocado no tanque 2 alimenta o 6º efeito, podendo também ser introduzido pelo 5º ou 4º efeito, quando houver necessidade. O licor entra no interior de uma bandeja distribuidora na cabeça do efeito (parte superior), em seguida escoar externamente à superfície dos elementos de aquecimento (placas), recebendo energia do vapor, que está contido no interior desses elementos e que flui em sentido contrário ao do licor. O licor é então coletado no fundo do evaporador, com concentração de aproximadamente 23%, onde é recirculado e também transferido para o 5º efeito. Da mesma forma, o licor percorre o 5º efeito e segue para o efeito 4, 3, 2, 1, saindo desses com concentrações aproximadas de, 25%, 26%, 33%, 45%, 72%, respectivamente. E então, o licor preto é armazenado nos tanques fortes 4 e 5 e passa a ser denominado licor preto forte.

O primeiro efeito tem algumas peculiaridades, como ser composto por 4 evaporadores (1A, 1B, 1C e 1D), passar por ciclos de lavagem, ter alternância de fluxos, tecnologia diferenciada no 1D e ter injeção de vapor vivo de baixa pressão como alimentação.

A passagem de licor com alto teor de sólidos (maior que 45%) pelas superfícies de troca térmica dos evaporadores do 1º efeito causa uma maior incrustação nos mesmos e isto faz com que sejam necessários ciclos de lavagem de cada evaporador para que não fique comprometida a troca de calor entre o vapor e o licor. Dessa forma, na operação rotineira da planta sempre se tem um evaporador do 1º efeito em lavagem, o que implica na necessidade da alternância dos fluxos de licor entre eles. Logo, participam efetivamente do processo apenas três evaporadores. O efeito 1D é lavado uma vez ao dia durante duas horas (normalmente de 4 as 6h), enquanto que o 1A, 1B, 1C são lavados por um período de 4h, sendo lavados cada um por vez, seguindo a sequência 1C → 1A → 1B (ver Tabela 3).

Tabela 3: Ciclo de operação dos corpos ao longo de 26h de evaporação do primeiro efeito da unidade industrial.

LAVANDO	RECEBENDO	CONCENTRANDO	FINALIZANDO	DURAÇÃO (h)
1C	1B	1A	1D	4
1A	1C	1B	1D	4
1B	1A	1C	1D	4
1C	1B	1A	1D	4
1A	1C	1B	1D	4
1B	1A	1C	1D	4
1D	1B	1A	1C	2

Além disso, o evaporador 1D possui uma tecnologia diferenciada, denominada Revap. O evaporado proveniente dos efeitos 1A, 1B e 1C entram junto com o licor na cabeça do evaporador 1D e em seguida passam juntos por dentro dos tubos trocando calor com o vapor vivo (vapor de aquecimento) ascendente que escoava fora dos tubos. Isso é feito para aumentar a turbulência do filme descendente de licor, implicando no aumento do coeficiente convectivo de transferência de calor, favorecendo a troca térmica no equipamento (DIEL, 2013).

E ainda no 1º efeito, os evaporadores recebem vapor vivo de baixa pressão da turbina (4 kgf cm⁻² ou 392 kPa), sendo alimentado no interior das placas ou no exterior dos tubos (1D), objetivando realizar a troca térmica com o licor, levando a evaporação do licor e a condensação do vapor vivo. Esse vapor condensado, é então extraído do primeiro efeito, sendo denominado condensado primário.

O vapor proveniente da evaporação do licor preto (evaporado) faz o caminho oposto ao do licor nos evaporadores, seguindo do efeito 1D para o 2º, 3º, 4º, 5º e 6º efeito. Logo, o evaporado de um efeito serve como vapor de alimentação do efeito seguinte. Após a troca de calor com o licor, o condensado desses efeitos é extraído, sendo chamado de condensado secundário. Já o evaporado formado no 6º efeito é direcionado para o condensador de superfície, onde ocorre a sua condensação e retirada dos gases não condensáveis (GNC). O condensado extraído do condensador de superfície é chamado de condensado contaminado.

O GNC é um gás que contém os gases de Enxofre Reduzido Total (TRS). Dentre eles o mais encontrado é o Sulfeto de hidrogênio (H₂S). Também são encontrados o Metil

mercaptana (CH_3SH), Dimetil sulfeto ($((\text{CH}_3)_2\text{S})$) e Dimetil dissulfeto ($((\text{CH}_3)_2\text{S}_2)$). Para atender às normas de controle ambiental e por pressão das comunidades vizinhas, após a coleta, esse gás é incinerado nos próprios equipamentos da fábrica, como na injeção de ar secundário da caldeira de recuperação.

Os vários tipos de condensado que podem ser extraídos dos efeitos do evaporador de múltiplo efeito, não se diferenciam somente pela sua localização de extração, mas também por terem diferentes condutividades elétricas. A condutividade elétrica do condensado primário, secundário e contaminado, é igual a 5, 50 e 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente. A diferença na condutividade elétrica se explica pela composição diferente de cada condensado. Assim cada tipo de contaminado é enviado para um determinado tratamento e terá diferentes usos na fábrica. O condensado primário é enviado para a desmineralização para ser usado nas caldeiras de recuperação. Grande parte do condensado secundário é enviado para uso geral na fábrica e o restante vai para o condensador de superfície. O condensado contaminado vai para a torre de resfriamento, seguindo para a coluna de destilação (*Stripper*) e então para a estação de tratamento de efluentes.

5. METODOLOGIA

A Figura 7 apresenta uma representação esquemática da metodologia que foi usada para estudar e analisar o volume de controle adotado neste estudo, que se configura como o sistema de evaporadores de múltiplo efeito.

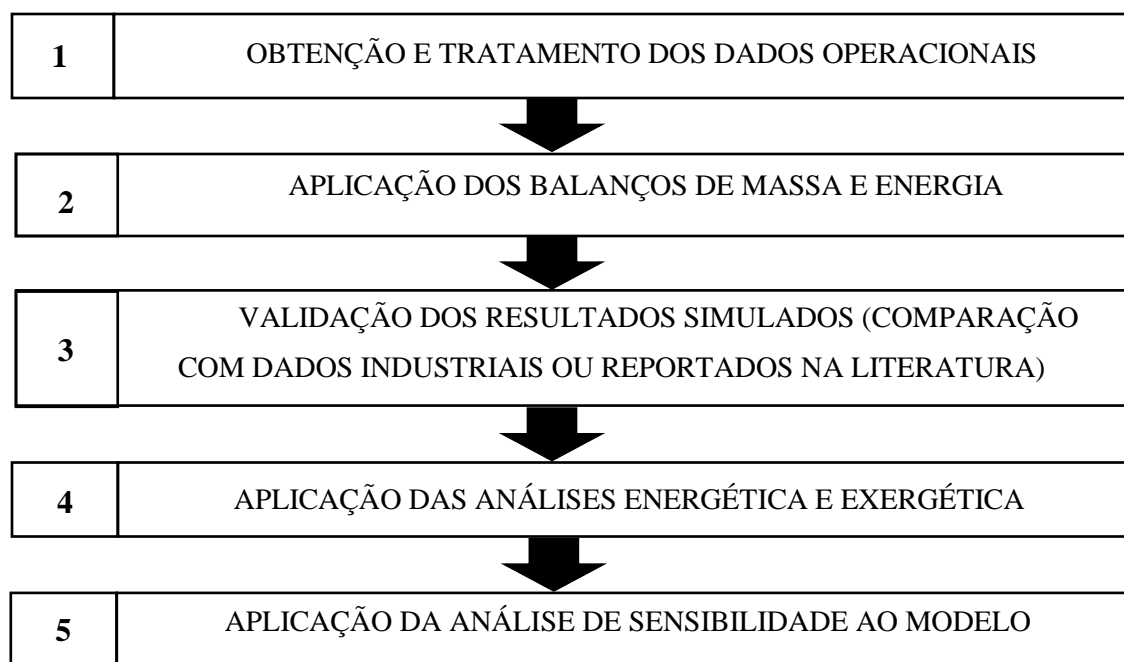


Figura 7: Representação esquemática da metodologia proposta neste estudo.

5.1 Coleta e tratamento de dados

A primeira etapa descrita na Figura 7 se refere à coleta e tratamento dos dados operacionais que descrevem o funcionamento estável (e em estado estacionário) da Unidade de Evaporação II da indústria em questão. Esses dados foram coletados através de visitas à unidade industrial, bem como através de consultas aos boletins de produção. As informações correspondem aos valores das variáveis de operação (43) avaliadas a cada 5 minutos, no período de 0 h do dia 15 de julho às 23h do dia 19 de julho de 2017, compreendendo no total de 61447 registros.

Porém, para garantir a estabilidade e reprodução do processo em regime estacionário, foi realizado um tratamento dos dados. O tratamento dos dados consistiu primeiramente em estabelecer um período onde o processo tivesse a menor variabilidade possível.

Optou-se pelo período onde somente o evaporador 1C estivesse em lavagem, garantindo assim que o fluxo entre os evaporadores do primeiro efeito fossem os mesmos em todos os dados selecionados, além de remover a ocorrência de picos e oscilações nos dados relativos aos outros evaporadores (ver Figura 8). Para isso foi feita a análise da pressão de

vapor vivo de alimentação do evaporador 1C, pois para efetuar a limpeza, o evaporador deve estar desligado e mantendo a alimentação de vapor vivo no mínimo. Assim, como a pressão de alimentação de vapor é, em média, $3,5 \text{ kgf cm}^{-2}$, os valores abaixo de $3,2 \text{ kgf cm}^{-2}$ foram descartados da matriz de dados. Dessa forma, foram inutilizados os dados deste evaporador, o que explica a sua ausência na Tabela 4a e 4b. Em seguida, foram retirados alguns *outliers* de outras variáveis para também minimizar os erros de medição que podem ter ocorrido no processo.

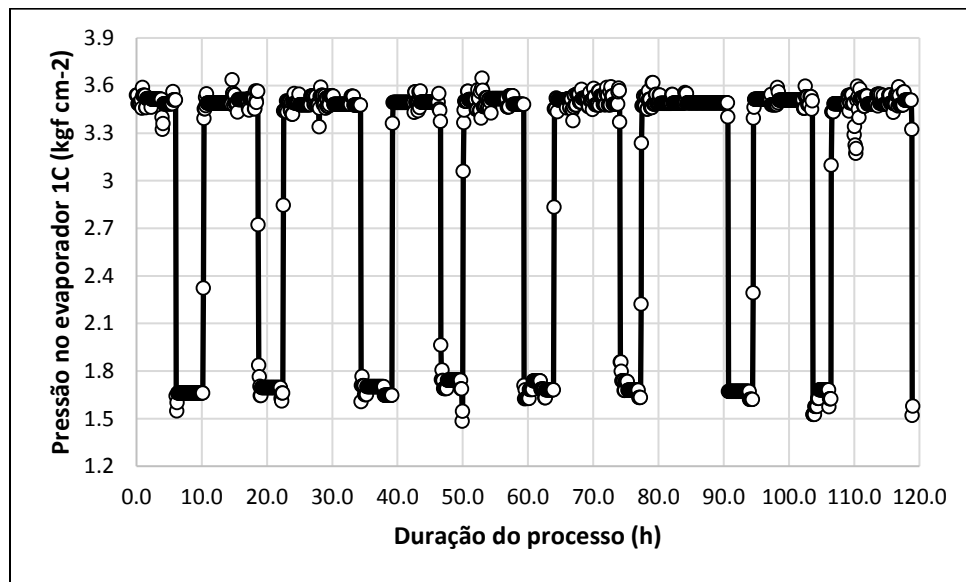


Figura 8: Pressão de vapor do efeito 1C ao longo do processo, incluindo períodos de lavagem.

Portanto, neste trabalho foi realizada a simulação do comportamento de três evaporadores no primeiro efeito, um recebendo o licor do segundo efeito (1B), o outro concentrando (1A) e o terceiro, finalizando (1D) (ver Figura 9).

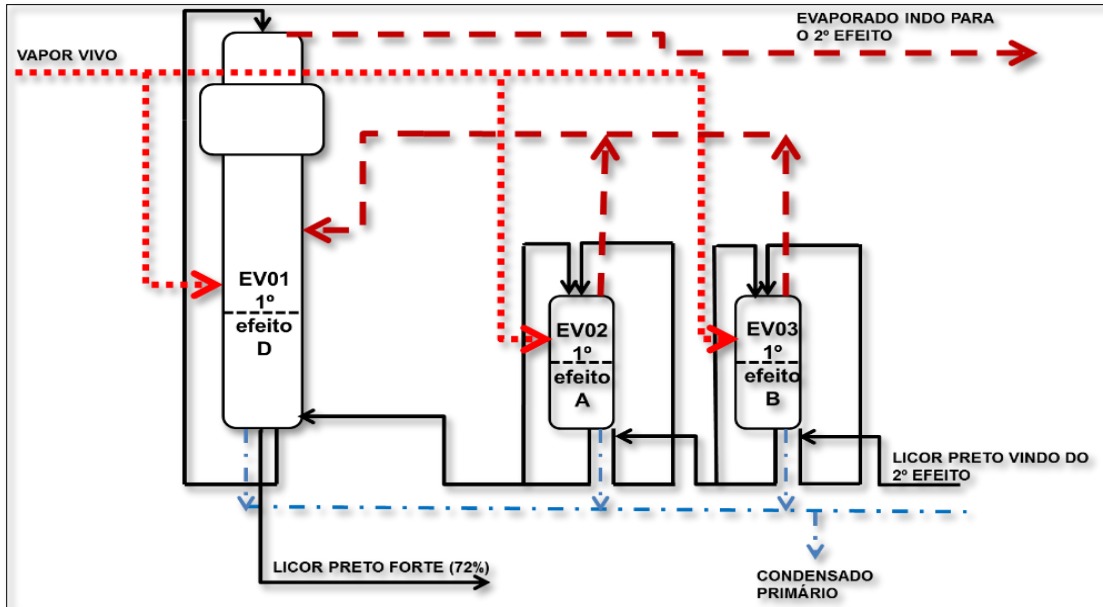


Figura 9: Representação detalhada do primeiro efeito do sistema de evaporadores de múltiplo efeito que será considerado durante este estudo.

Ao final do tratamento de dados, do total de 61447 registros de dados, foram removidos 47647 registros de dados. Os dados operacionais restantes (13800 registros) são caracterizados nas tabelas 4a e 4b.

Tabela 4a: Variáveis industriais coletadas – Evaporadores de múltiplo efeito (1° e 2° efeitos).

EFEITO	TAG DA VARIÁVEL MEDIDA	SIGNIFICADO	UNIDADE	PONTO DE COLETA*	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÁXIMO	MÍNIMO
1°	251TC26	Temperatura de vapor vivo total	°C	13	152,3	0,6	154,5	150,2
	51PI26	Pressão de vapor vivo total	kgf cm ⁻²	13	4,0	0,1	4,2	3,8
	251FI01	Vazão de vapor vivo total	t h ⁻¹	13	79,0	2,2	87,2	74,0
1D	251AI03	Concentração de entrada de licor	%	11	58,0	2,1	67,2	48,6
	251AI03D	Densidade de entrada de licor	g cm ⁻³	11	1,3	0,0	1,4	1,2
	251FI09	Vazão de entrada de licor	m ³ h ⁻¹	11	137,7	13,5	172,9	105,2
	251AI05	Concentração de saída de licor/ Flash	%	12	69,1	1,4	71,7	55,8
	251AI05D	Densidade de saída de licor/ Flash	g cm ⁻³	12	69,1	1,4	71,7	55,8
	251FI19	Vazão de saída de licor/ Flash	m ³ h ⁻¹	12	119,4	14,5	145,7	70,5
	251TI54	Temperatura de licor de saída/ Flash	°C	12	107,5**	Indisponível	Indisponível	Indisponível
	251PI25	Pressão de vapor vivo	kgf cm ⁻²	14	3,4	0,1	3,5	2,6
	251TI25	Temperatura do vapor vivo	°C	14	172,8	2,3	175,9	150,1
	251FC12	Vazão do vapor vivo	t h ⁻¹	14	17,5	2,7	21,5	6,9
	1A	251TI09	Temperatura de saída de licor	°C	10	140,5	1,0	142,4
251PC01		Pressão do vapor vivo	kgf cm ⁻²	15	3,5	0,1	3,6	1,6
251TI01		Temperatura do evaporado	°C	16	139,4	0,8	140,6	135,7
251PI04		Pressão do evaporado/operação	kgf cm ⁻²	16	1,6	0,0	1,7	1,3
1B	251TI10	Temperatura de saída de licor	°C	9	138,3	1,0	140,7	133,3
	251PC02	Pressão do vapor vivo	kgf cm ⁻²	17	3,5	0,0	3,6	3,1
	251TI02	Temperatura do evaporado	°C	18	139,4	0,8	140,6	135,7
	251PI05	Pressão do evaporado/operação	kgf cm ⁻²	18	1,6	0,0	1,8	1,4
2°	251FI25	Vazão de saída do licor	m ³ h ⁻¹	7	195,7	7,3	217,1	154,3
	251AI02	Concentração de saída do licor	%	7	42,0**	Indisponível	Indisponível	Indisponível
	251TI12	Temperatura de saída do licor	°C	7	118,1	0,5	120,6	115,7
	251TI04	Temperatura do evaporado	°C	21	117,5	0,8	119,8	116,0
	251PI07	Pressão do evaporado/operação	mmHg	21	379,2	17,8	432,2	312,8
	251TI13	Temperatura de saída do licor	°C	6	96,0	0,2	96,2	93,4

*Descrito na Figura 6 e **Valores informados pelos operadores da fábrica.

Tabela 4b: Variáveis industriais coletadas – Evaporadores de múltiplo efeito (3° ao 6° efeito).

EFEITO	TAG DA VARIÁVEL MEDIDA	SIGNIFICADO	UNIDADE	PONTO DE COLETA*	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÁXIMO	MÍNIMO
3°	251TI13	Temperatura de saída do licor	°C	6	96,0	0,2	96,2	93,4
	251TI05	Temperatura do evaporado	°C	22	95,1	0,1	95,2	95,0
	251PI08	Pressão do evaporado/ operação	mmHg	22	-193,2	23,4	-151,8	-247,5
4°	251TI14	Temperatura de entrada do licor	°C	5	78,2	0,1	78,3	78,1
	251TI06	Temperatura do evaporado	°C	23	81,3	0,4	81,6	80,0
	251PI09	Pressão do evaporado/ operação	mmHg	23	-382,8	6,1	-367,3	-398,2
5°	51TI15	Temperatura de entrada licor	°C	4	65,1	0,5	66,8	64,7
	251TI07	Temperatura do evaporado	°C	24	69,3	0,1	70,8	69,3
	251PI10	Pressão do evaporado/ operação	mmHg	24	-514,0	4,2	-501,1	-522,4
6°	251AI07D	Densidade de entrada	g cm ⁻³	1	1,056**	Indisponível	Indisponível	Indisponível
	251AI07	Concentração de entrada	%	1	15,6**	Indisponível	Indisponível	Indisponível
	251TI16	Temperatura de entrada do licor	°C	2	56,0	0,5	57,4	55,3
	251FC02	Vazão do licor de entrada	m ³ h ⁻¹	1	556,9**	Indisponível	Indisponível	Indisponível
	251TI08	Temperatura do evaporado	°C	25	55,8	0,5	57,1	55,5
	251PI11	Pressão do evaporado/ operação	mmHg	25	-514,0	4,2	-501,1	-522,4
	251FI26	Vazão de saída do licor	m ³ h ⁻¹	3	447,0**	Indisponível	Indisponível	Indisponível

*Descrito na Figura 6 e **Valores informados pelos operadores da fábrica.

Sobre a Tabela 4a e 4b é importante salientar que:

- As variáveis foram apresentadas na unidade em que são medidas na planta industrial.
- Algumas variáveis estão indisponíveis porque foram coletadas de forma insatisfatória ou não foram possíveis de serem coletadas. Sendo assim, um valor médio para essas variáveis foi informado pelos operadores do evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.

5.2 Modelagem fenomenológica do evaporador múltiplo efeito

Objetivando realizar as posteriores análises energética e exérgica para o evaporador múltiplo efeito, foi necessário realizar balanços de massa, energia, entropia e exérgia do sistema em estudo, ou seja, realizar a modelagem do mesmo (Etapa 2, Figura 7).

O sistema adotado para os balanços é o sistema de evaporadores múltiplo efeito Kraft industrial em estudo, já mencionado e detalhado anteriormente (Figura 6). Porém, para os cálculos e balanços, considerou-se como volume de controle cada evaporador que compõe o sistema de evaporadores de múltiplo efeito (8 evaporadores no total) individualmente. O volume de controle usado para cada um dos equipamentos, é explicitado na Figura 10, sendo somente diferente para o equipamento 1 que tem duas correntes de entrada adicionais, o vapor de entrada proveniente do equipamento 1A e o vapor de entrada proveniente do equipamento 1B.

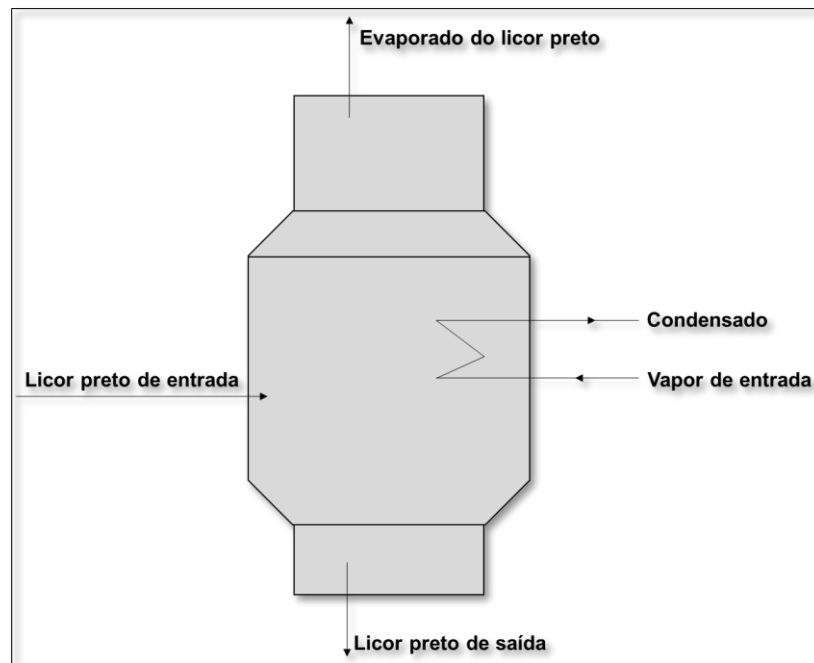


Figura 10: Volume de controle adotado e fluxos analisados para o evaporador múltiplo efeito.

Para a modelagem de cada evaporador do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, foram feitas as seguintes considerações sobre o sistema:

- O sistema se encontra em estado estacionário;
- O volume de licor no interior dos evaporadores é constante;
- Admite-se equilíbrio termodinâmico entre a mistura líquida em evaporação e os seus vapores;
- O licor preto quando em ebulição fornece somente vapor de água;
- A concentração do licor no interior dos evaporadores é uniforme e igual ao valor de saída;
- A retenção de vapor gerado no evaporador é pequena diante da massa de solução retida;
- A retenção de energia nas paredes do equipamento é desprezível;
- As perdas de energia para o ambiente são desconsideradas;
- O vapor de entrada entra saturado, assim como o condensado sai saturado;
- O vapor de água que evapora do licor ao entrar em ebulição sai saturado na pressão de operação de cada equipamento;
- A entalpia e entropia do licor preto de 0°C foram consideradas iguais a zero.

Os balanços de massa e energia usados na modelagem e na simulação são mostrados nas Equações 16 a 19, estas compõem o modelo de Holland (1983 apud Costa, 2000), para o sistema em estado estacionário. A Equação 16 é o balanço de massa global do sistema, a Equação 17 é o balanço de massa para o licor preto e Equação 18 é o balanço de energia do sistema. A taxa de transferência de calor é representada pela Equação 19. Assim, este conjunto de equações foi adaptado para descrever todos os 8 evaporadores descritos na Figura 6. A exceção é a Equação 19, que é usada somente para descrever os evaporadores do 1º efeito por terem uma alimentação de vapor vivo proveniente de uma fonte externa ao processo.

$$\dot{m}_{Le} + \dot{m}_{VV} = \dot{m}_V + \dot{m}_{LS} + \dot{m}_C \quad (16)$$

$$\dot{m}_{Le}x_{Le} = \dot{m}_{LS}x_{LS} \quad (17)$$

$$\dot{m}_{Le}h_{Le} + \dot{m}_{VV}\lambda = \dot{m}_Vh_V + \dot{m}_{LS}h_{LS} \quad (18)$$

$$UA(T_{VV} - \tau) - \dot{m}_{VV}\lambda = 0 \quad (19)$$

onde \dot{m}_{Le} é a vazão mássica do licor de entrada e x_{Le} a sua concentração, \dot{m}_{Ls} é a vazão mássica do licor de saída e x_{Ls} a sua concentração, \dot{m}_c é a vazão mássica de condensado, \dot{m}_{VV} é a vazão mássica do vapor de entrada (ou vapor vivo para o primeiro efeito) e \dot{m}_V é a vazão mássica do evaporado proveniente da evaporação do licor de entrada (água evaporada). h_{Le} , h_V , h_{Ls} e λ são entalpias das correntes de licor fraco, vapor gerado, licor preto forte e de vaporização, respectivamente. T_{vv} é a temperatura do vapor vivo que alimenta o evaporador, τ é a temperatura de ebulição do licor preto e UA é o coeficiente global de transferência de calor multiplicado pela área de superfície de transferência térmica.

Para a resolução do modelo, se fez necessário conhecer os valores dos UA 's para os equipamentos do 1º efeito (UA_1 para o equipamento 1D, UA_2 para o equipamento 1A e UA_3 para o equipamento 1B), pois estes foram variáveis de entrada para o modelo. A estimação teórica do valor do UA teórica é difícil já que depende das condições de escoamento do licor e do vapor, além da geometria do evaporador. Sendo assim, optou-se pela estimação empírica desses coeficientes por meio da resolução de um problema de otimização, cujo objetivo é a minimização de erros de previsão ao quadrado. A função objetivo é mostrada na Eq. (18):

$$f_{min}(UA_1, UA_2, UA_3) \quad (20)$$

$$= (\dot{m}_{VVt}^{exp} - \dot{m}_{VVt}^{mod})^2 + (\dot{m}_{VV1}^{exp} - \dot{m}_{VV1}^{mod})^2 + (x_1^{exp} - x_1^{mod})^2$$

$$+ \sum_{i=4}^9 (x_i^{exp} - x_i^{mod})^2 + \sum_{i=1}^{2,4,8,9} (\dot{m}_L^{exp} - \dot{m}_L^{mod})^2$$

onde os termos indicados por *exp* indicam valores experimentais e os termos indicados por *mod* indicam valores calculados pelo modelo. O sub índice de 1 a 8, correspondem aos efeitos 1D, 1A, 1B, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º, respectivamente, e o 9 refere-se as entradas no 6º efeito. O sub índice *t* refere-se a total (todos do 1º efeito). Valores típicos de UA da literatura foram utilizados como valores iniciais, e o modelo matemático foi resolvido diversas vezes, sempre atualizando os valores dos coeficientes, até que as tolerâncias de 10^{-6} para a função objetivo e a tolerância relativa de 10^{-6} para os parâmetros fossem atingidas.

O balanço de entropia global foi feito utilizando-se a Equação 3, mas ao considerar estado estacionário e nenhuma troca de calor para o ambiente, obtêm-se a Equação 21.

$$S_{gen} = \sum_{i=1}^O \dot{m}_s s_s - \sum_{j=1}^I \dot{m}_e s_e \quad (21)$$

Para o cálculo da entalpia da água nas correntes de vapor vivo, vapor gerado e condensado utilizou-se a equação geral para a capacidade calorífica a pressão constante dada pela Equação 22. Sendo a Equação 23 usada para o cálculo da capacidade calorífica a pressão constante da água líquida (SMITH et al., 2007) e Equação 24 da água no estado de vapor (CHASE e NIST-JANAF, 1998).

$$h_a = \int_{273,15 K}^{373,15 K} C_{p_{al}} \cdot dT + \Delta h_{vap}(373,15 K) + \int_{373,15 K}^T C_{p_{av}} dT \quad (22)$$

$$C_{p_{al}} = -203,606 + 1,52329T - 3,196413 \cdot 10^{-3}T^2 + 2,474455 \cdot 10^{-6}T^3 + 3,855326 \cdot 10^6 T^{-2} \quad (23)$$

$$C_{p_{av}} = 133,11 + 0,6697T + 5,89 \cdot 10^6 T^{-2} \quad (24)$$

Para o cálculo da entropia da água no estado líquido, se utilizou a Equação 25 e para o estado de vapor a Equação 26, baseada num ajuste linear dos dados termodinâmicos de SMITH et al. (2007).

$$s_{al} = \int_{273,15 K}^T \frac{C_{p_{al}}}{T} dT \quad (25)$$

$$s_{av} = -0,0113T (^{\circ}C) + 11,5908 \quad (26)$$

onde h_a é a entalpia da água ($J \text{ kg}^{-1}$), s_a é a entalpia da água ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), $C_{p_{al}}$ é a capacidade calorífica da água líquida a pressão constante ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Δh_{vap} é a entalpia de vaporização da água a 373,15 K, $C_{p_{av}}$ é a capacidade calorífica da água no estado de vapor a pressão constante ($J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura da água na corrente (K).

Já para o licor preto, pelo fato do seu comportamento depender das características e teores de sólidos orgânicos e inorgânicos presentes em sua composição, foram usadas relações adicionais para calcular as suas propriedades, que são importantes para o balanço de massa e energia. Essas propriedades são: elevação do ponto de ebulição, densidade e entalpia.

Para calcular a temperatura de saída do licor de cada efeito do evaporador, que também é a temperatura de ebulição do licor, usou-se a Equação 27 (COSTA et al., 2016).

$$\tau = EPE + T_{sat} \quad (27)$$

onde τ é a temperatura de ebulição do licor (°C), EPE é a elevação do ponto de ebulição do licor (°C) e T_{sat} é a temperatura de saturação para a água evaporada do licor em ebulição (°C).

Logo, a EPE é definida como a diferença entre a temperatura de ebulição da solução (no caso, licor preto) e a temperatura de ebulição da água pura à mesma pressão. Este parâmetro depende da concentração do soluto na solução e pode variar com o tipo de madeira usada. COSTA et al. (2016) propuseram uma modelagem empírica para descrever o comportamento da EPE de eucalipto em relação à concentração de sólidos, que está descrita na Equação 28.

$$EPE = 1,517e^{2,708x_L} \quad (28)$$

onde x_L é a concentração de sólidos no licor preto.

O cálculo da temperatura de saturação para a água evaporada do licor em ebulição, usada na Equação 27, foi feito através da Equação 29, proposta a partir dos dados termodinâmicos fornecidos por HYLAND & WEXLER (1983), que mostra uma relação entre temperatura de saturação e pressão de saturação/pressão de operação do equipamento.

$$P_{op} = \exp[-5,8802006 \cdot 10^3/T_{sat} + 1,3914993 - 4,8640239 \cdot 10^{-2}T_{sat} + 4,1764768 \cdot 10^{-5}T_{sat}^2 - 1,4452093 \cdot 10^{-8}T_{sat}^3 + 6,5459673 \ln(T_{sat})] \quad (29)$$

onde P_{op} é a pressão de operação do evaporador em Pa e T_{sat} em K.

O licor preto em baixas concentrações tem densidade próxima à densidade da água na mesma temperatura. Mas à medida que sua concentração aumenta, a densidade do licor varia conforme a Equação 30, proposta por AVELAR et al. (2007).

$$d_L = 0,387528 + d_a(0,872307 + (x(0,216726 - 0,00246\tau)))^{3,604995} \quad (30)$$

onde a d_L é a densidade do licor (g cm^{-3}) e d_a a densidade da água a mesma temperatura e pressão (g cm^{-3}).

Como o licor preto é uma mistura complexa de diferentes compostos, os valores de entalpia e entropia não são facilmente encontrados na literatura. Utilizou-se neste estudo as expressões de variação de entalpia e entropia em função da capacidade calorífica do licor a pressão constante (C_{pL}) (MORAN & SHAPIRO, 2006), mostradas nas Equações 31 e 32. A Equação 33 mostra a correlação empírica usada para a capacidade calorífica do licor a pressão constante, que foi proposta por Frederick (1997) com base na regra de mistura e $C_{p_{al}}$ a capacidade calorífica da água a pressão constante (ver Equação 23).

$$\Delta h = \int_{T_0}^T C_p dt \quad (31)$$

$$\Delta s = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dt \quad (32)$$

sendo T_0 a temperatura do estado de referência (K), T a temperatura da corrente (K) e C_p a capacidade calorífica do licor a pressão constante, em $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

$$C_{pL} = (1 - x)C_{p_{al}} + x(463,02 + 4,47T) + (12851,35 - 29T)(1 - x)x^{3,2} \quad (33)$$

sendo C_{pL} a capacidade calorífica do licor a pressão constante ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), x a concentração do licor (kg/kg) e T a temperatura do licor na corrente (K).

Após a modelagem, por meio da simulação realizada via software comercial, as soluções das relações matemáticas anteriormente citadas foram encontradas. Usou-se como variáveis de entrada as pressões de operação de cada equipamento; a vazão volumétrica, a temperatura e a concentração de entrada do licor preto no equipamento 1D; a densidade da água na temperatura de entrada do licor no equipamento 1D ($140,5 \text{ }^\circ\text{C}$); a temperatura do vapor vivo de entrada no 1º efeito; a temperatura de entrada de licor preto no 6º efeito; e os UA's do 1º efeito. Essas variáveis de entrada foram escolhidas de modo a serem o mínimo

necessário para realizar a simulação e por estarem disponíveis nos dados obtidos da indústria. O objetivo da simulação é descrever os fenômenos que ocorrem nos evaporadores (ALMEIDA, 2009) e obter como variáveis de saída as concentrações, temperaturas e vazões mássicas das correntes licor preto de cada efeito; as vazões mássicas de vapor de entrada e de evaporado (vapor de saída proveniente da evaporação do licor preto) e condensado de cada efeito.

5.3 Validação dos resultados simulados

Os resultados obtidos foram comparados com os resultados operacionais ou os resultados obtidos na literatura (Etapa 3, Figura 7) por meio do cálculo do erro de predição do modelo.

5.4 Análises energética e exergética

Uma vez validados os balanços de massa e energia, iniciou-se a análises energéticas e exergéticas do processo, ainda considerando o mesmo volume de controle (Etapa 4, Figura 7). Na análise energética utilizou-se os resultados do balanço de massa e energia obtidos após validação para o cálculo dos fluxos de energia de cada corrente de cada efeito do evaporador múltiplo efeito e para o cálculo dos parâmetros obtidos por meio das equações 8 e 9. Além disso, obteve-se os resultados dos balanços de entropia (ver Equação 21) e exergia (ver Equação 7) para o cálculo dos fluxos de exergia de cada corrente de cada efeito do evaporador múltiplo efeito e entropia gerada em cada efeito, e para o cálculo dos parâmetros obtidos por meio da Equação 10, 14 e 15.

5.5 Análise de sensibilidade do modelo

O comportamento de algumas variáveis de saída do modelo, importantes no controle do processo de evaporação, foi estudado e analisado quando se variavam algumas variáveis de entrada em relação às condições operacionais adotadas na fábrica (ver Tabela 3). Isso foi feito de modo a averiguar quais variáveis de entrada mais afetam as principais variáveis de saída do modelo.

6. RESULTADOS

Foi realizado uma busca e análise de trabalhos na literatura que aplicassem a análise exergética a processos reais, tendo como foco principalmente aqueles oriundos da indústria de celulose e papel.

Em decorrência desta análise foi possível elaborar um artigo de revisão bibliográfica sobre o tema. O trabalho intitulado “Análise do conceito de exergia e sua aplicação em processos industriais oriundos da indústria de obtenção de celulose”, cujos autores são Jessica Moreira e Andréa O. S. Da Costa, foi publicado na revista O Papel que é editada pela ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Este trabalho pode ser útil para pesquisadores que desejam obter detalhamento sobre estudos já publicados neste tema.

6.1 Modelagem dos evaporadores de múltiplo efeito

Para os evaporadores de múltiplo efeito em estudo foi proposto uma modelagem fenomenológica em estado estacionário para cada um dos efeitos (8 evaporadores). Essa modelagem é uma combinação de balanços de massa e de energia de um único efeito, conforme descrito na Figura 10 e no tópico 5.2. Logo, as equações 16 a 19 descrevem esse sistema, sendo que para o primeiro efeito são usadas as equações de 16 a 19 e para os outros efeitos usou-se a de 16 a 18, o que se deve ao fato de que no primeiro efeito tem-se uma incógnita a mais que é o vapor vivo. Além disso, as relações adicionais referentes as propriedades físicas e químicas do licor ou características específicas do sistema, apresentadas no item 5.2, também foram usadas.

Vale ressaltar ainda, como explicitado anteriormente, que a condição operacional analisada considerava a operação quando os evaporadores 1D, 1A, e 1B do primeiro efeito estão sendo utilizados (Figura 9).

As informações sintetizadas na Tabela 5 representam os dados de entrada para o modelo matemático que descreve os balanços de massa e energia do sistema de evaporadores múltiplo efeito descrito na Figura 6. Esses dados foram obtidos por meio da consulta a dados industriais disponíveis e outros provenientes da literatura (CAMPOS, 2009; ARAÚJO et al., 2016; JACINTO et al., 2015).

Tabela 5: Variáveis de entrada para a realização da modelagem fenomenológica.

VARIÁVEIS	DESCRIÇÃO	VALORES
\dot{V}_{Le}	Vazão volumétrica de entrada de licor preto no evaporador 1D	137,7 m ³ h ⁻¹
x_{Le1}	Concentração de entrada de licor preto no evaporador 1D	0,649
T_{Le1}	Temperatura de entrada de licor preto no evaporador 1D	140,5 °C
T_{Le8}	Temperatura de entrada de licor preto no 6º evaporador	70 °C
UA_1	Coefficiente global de transferência de calor do evaporador 1D	3,3x10 ⁵ J (s ⁻¹ °C ⁻¹)
UA_2	Coefficiente global de transferência de calor do evaporador 1A	6,7x10 ⁵ J (s ⁻¹ °C ⁻¹)
UA_3	Coefficiente global de transferência de calor do evaporador 1B	6,5x10 ⁵ J (s ⁻¹ °C ⁻¹)
T_{vv1}	Temperatura de entrada de vapor vivo saturado no evaporador 1D	154,5 °C
T_{vv2}	Temperatura de entrada de vapor vivo saturado no evaporador 1A	154,5 °C
T_{vv3}	Temperatura de entrada de vapor vivo saturado no evaporador 1B	154,5 °C
P_{op1}	Pressão de operação do equipamento no evaporador 1D	1,6x10 ⁵ Pa
P_{op2}	Pressão de operação do equipamento no evaporador 1A	1,6x10 ⁵ Pa
P_{op3}	Pressão de operação do equipamento no evaporador 1B	1,6x10 ⁵ Pa
P_{op4}	Pressão de operação do equipamento no 2º evaporador	1,0x10 ⁵ Pa
P_{op5}	Pressão de operação do equipamento no 3º evaporador	7,86x10 ⁴ Pa
P_{op6}	Pressão de operação do equipamento no 4º evaporador	5,13x10 ⁴ Pa
P_{op7}	Pressão de operação do equipamento no 5º evaporador	6,63x10 ⁴ Pa
P_{op8}	Pressão de operação do equipamento no 6º evaporador	3,13x10 ⁴ Pa
d_a	Densidade da água na temperatura de entrada do licor no evaporador 1D (140,5 °C)	927,4 kg m ⁻³

A validação do modelo matemático foi realizada comparando os valores reais disponíveis com os respectivos valores obtidos pelo modelo, o que é mostrado na Tabela 6. Analisando a Tabela 6 percebe-se que, de modo geral, que os valores calculados pelo modelo estão muito próximos dos dados industriais e estão dentro da faixa usualmente aceitável de erro para dados industriais.

Tabela 6: Validação do modelo matemático através da comparação dos valores reais com os obtidos pelo modelo e avaliação do erro da predição.

Variáveis	Valor predito pelo modelo	Valor Real	Erro %
Concentração de saída de licor preto 1D	0,715	0,710	0,704
Concentração de saída de licor preto 2º efeito	0,472	0,450	4,889
Concentração de saída de licor preto 3º efeito	0,358	0,330*	8,485
Concentração de saída de licor preto 4º efeito	0,294	0,260*	13,077
Concentração de saída de licor preto 5º efeito	0,253	0,250*	1,200
Concentração de saída de licor preto 6º efeito	0,224	0,230*	2,609
Concentração de entrada de licor preto 6º efeito	0,201	0,190*	5,789
Vazão de vapor vivo do evaporador 1D (kg s ⁻¹)	4,791	4,860	1,420
Vazão de entrada de vapor vivo total no 1º efeito (kg s ⁻¹)	25,689	21,900	17,301
Vazão de saída de licor preto 1D (m ³ h ⁻¹)	119,108	119,400	0,245
Vazão de saída de licor preto 2º efeito (m ³ h ⁻¹)	198,390	195,700	1,375
Vazão de entrada de licor preto 6º efeito (m ³ h ⁻¹)	522,794	557,000	6,141
Vazão de saída de licor preto 6º efeito (m ³ h ⁻¹)	465,841	447,000	4,215
Temperatura de saída do licor preto 1º efeito D (°C)	123,812	107,500	15,174
Temperatura de saída do licor preto 1º efeito A (°C)	122,084	140,500	13,107
Temperatura de saída do licor preto 1º efeito B (°C)	119,869	138,300	13,327
Temperatura de saída do licor preto 2º efeito (°C)	105,053	118,100	11,047
Temperatura de saída do licor preto 3º efeito (°C)	97,010	96,000	1,052

*Dados provenientes da literatura (CAMPOS, 2009).

A seguir são apresentados alguns valores reais (industriais disponíveis e/ou da literatura) e os valores preditos pelo modelo (simulados) para todos os oito evaporadores. O objetivo de se calcular ou prever valores já conhecidos de algumas variáveis consiste em justamente verificar a compatibilidade dos dados. Na Figura 11 são apresentados valores para a concentração de saída do licor preto; na Figura 12, valores de temperatura de saída do licor preto e EPE, na Figura 13, valores de vazões mássicas vapor de entrada e de vapor gerado e na Figura 14, valores de vazões mássicas de saída de licor preto.

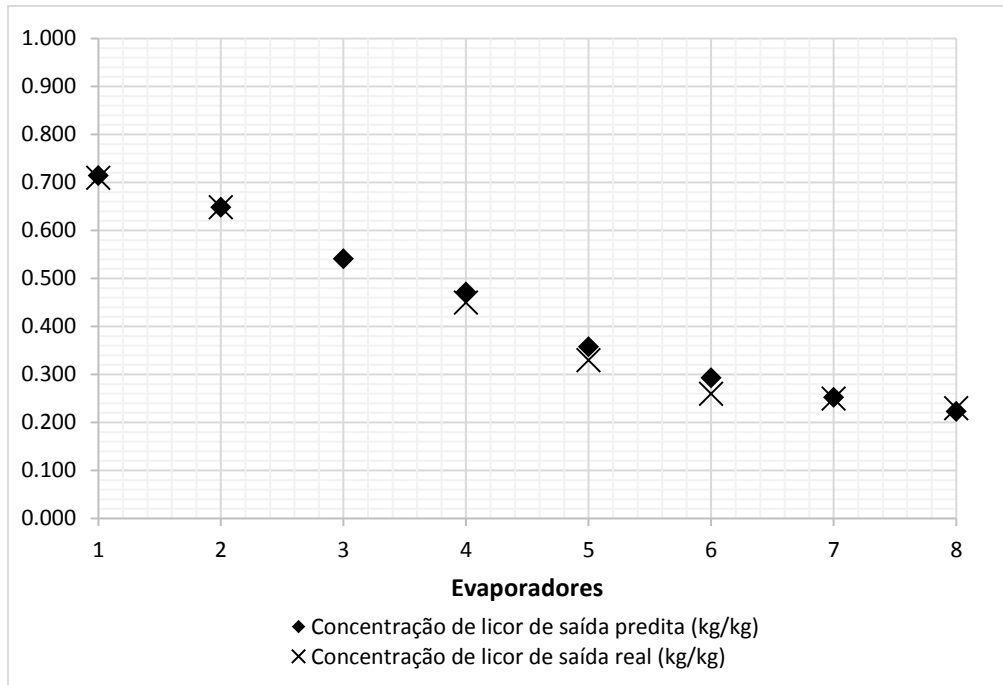


Figura 11: Comparação entre os valores preditos e reais da concentração do licor preto para o sistema descrito na Figura 6. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente.

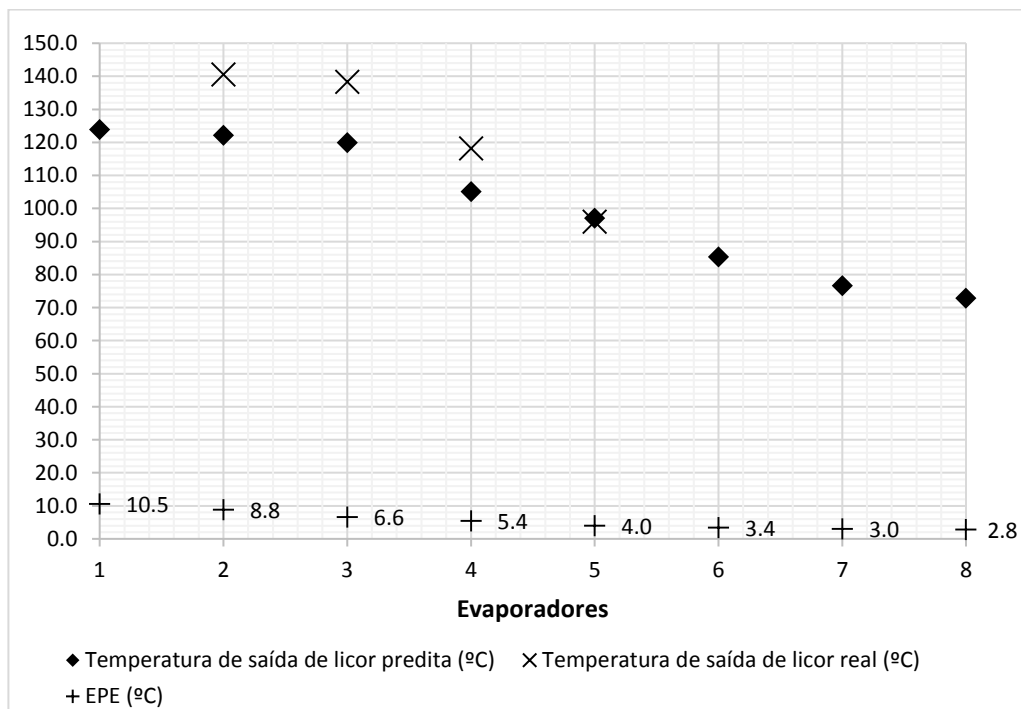


Figura 12: Comparação entre os valores preditos e reais da temperatura de saída do licor preto para o sistema descrito na Figura 6. Além da EPE calculada para o licor preto em cada efeito. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2°, 3°, 4°, 5° e 6° respectivamente.

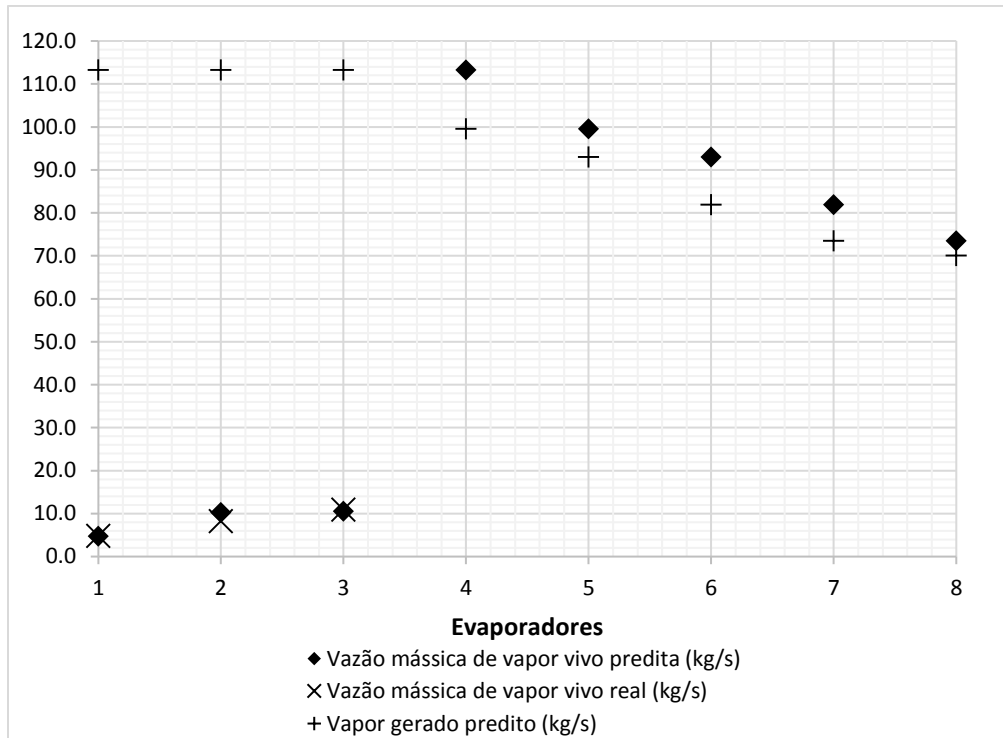


Figura 13: Comparação entre os valores preditos e reais da vazão mássica de vapor vivo demandada para o sistema descrito na Figura 6. Além da vazão mássica de vapor gerado predito em cada efeito. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º respectivamente.

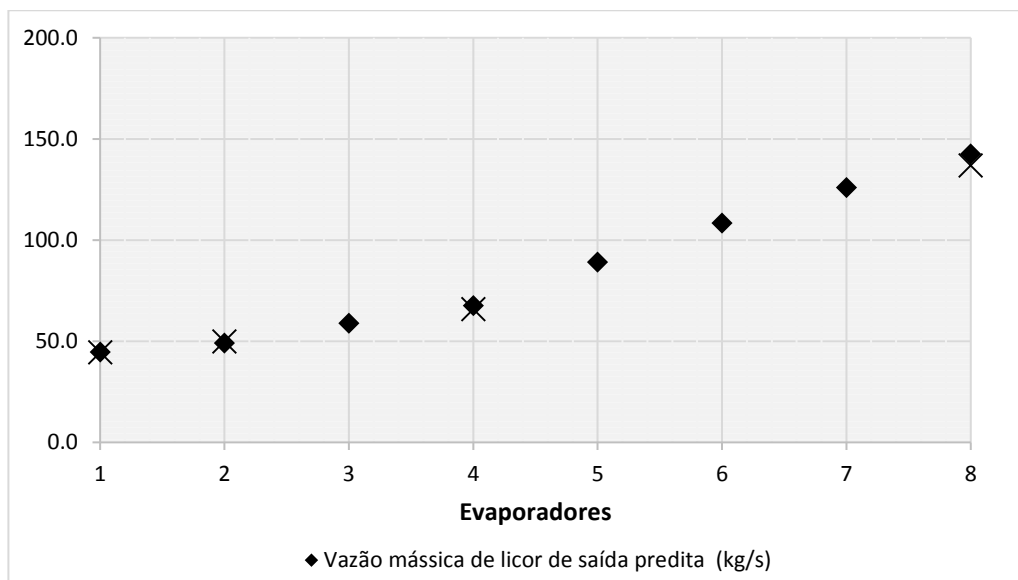


Figura 14: Comparação entre os valores preditos e reais da vazão mássica de licor preto de saída para o sistema descrito na Figura 6. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º respectivamente.

A Figura 15 mostra os valores de coeficiente de transferência de calor calculados para os evaporadores do 1º efeito, aqueles obtidos por meio da otimização, e aqueles valores previstos pelo modelo para os efeitos restantes.

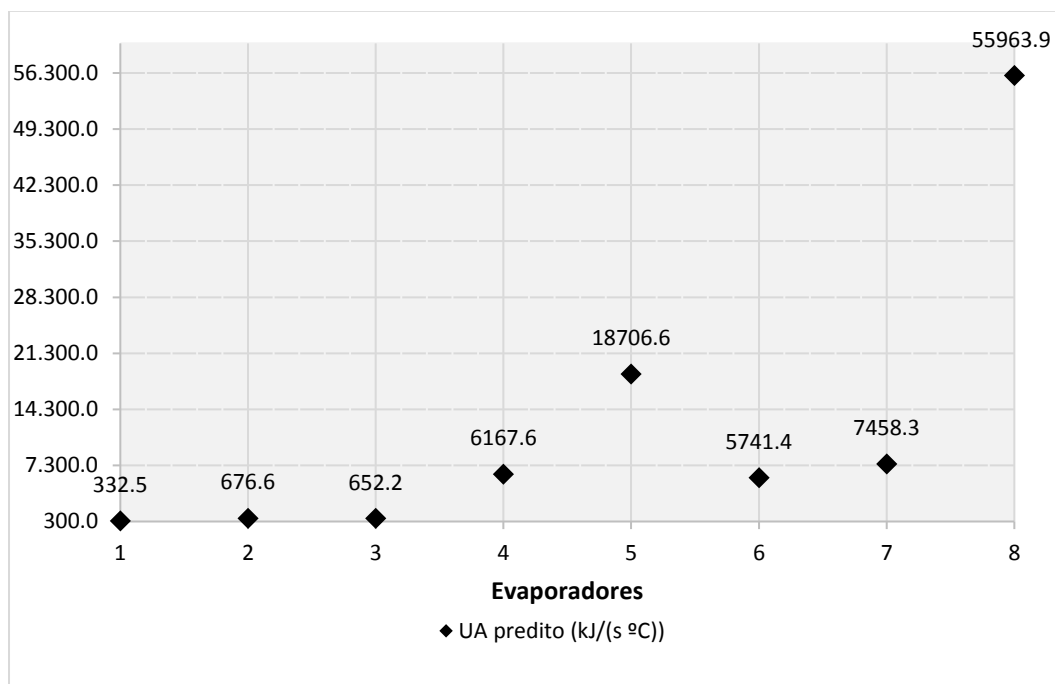


Figura 15: Valores estipulados (1, 2 e 3) e preditos (4 a 8) pelo modelo para os coeficientes de transferência de cada efeito do evaporador múltiplo efeito para o sistema descrito na Figura 6. O evaporador de 1 a 8 se refere ao efeito 1D, 1A, 1B, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º respectivamente. Sendo que para os valores do primeiro efeito foram estipulados pelo autor baseado nos valores da literatura (CAMPOS, 2009).

Ainda, a partir da simulação, foi obtida a vazão de vapor gerado total igual a 475,6 t h⁻¹, sendo que o vapor gerado que sai do 6º efeito e vai para o condensador de superfície é igual a 56,9 t h⁻¹. Já o total de vazão de água condensada gerada é de 445 t h⁻¹. Não há valores reais disponíveis para comparação.

6.2 Análise exérgica de um evaporador de um único efeito

Como foi visto no tópico 5.2, a modelagem de um evaporador leva em consideração, entre outros fatores, a Elevação do Ponto de Ebulição (EPE) do licor preto, empregada diretamente no balanço energético e também no cálculo das diferenças de temperatura envolvidas na transferência de calor (ANDRITZ, 2014).

COSTA (2004) e CARDOSO et al. (2006) reportaram uma significativa diferença nas propriedades e composições dos licores originados de pinus e de eucalipto. Verificaram que o licor preto de eucalipto se distingue do licor de pinus, uma vez que possui teores mais elevados de sódio, potássio, cloro e lignina, o que constitui um problema para as indústrias, pois estes elementos favorecem incrustações e corrosão nos equipamentos. E também chegaram à conclusão que licores provenientes de pinus e eucalipto possuem razões orgânico/inorgânico diferentes, em média 1,33 e 1,94, respectivamente.

SILVA et al. (2012) apontam que as EPE's de licores provenientes de pinus e eucalipto com concentrações inferiores a 45% de sólidos não se diferenciam significativamente, mas para concentrações superiores, pode-se observar uma diferença de até 30°C. Tendo em vista essa diferença significativa, COSTA (2000) e AVELAR et al. (2007) propuseram as equações exponenciais 34 e 35, respectivamente, objetivando descrever o comportamento de dados de EPE's experimentais para licor preto de pinus reportados no trabalho de VENKATESH E NGUYEN (1998). Já COSTA et al. (2016) propuseram uma modelagem empírica, para descrever o comportamento da EPE de eucalipto em relação à concentração de sólidos, já anteriormente descrita pela Equação 28.

$$EPE = 1,00991e^{3,940961x_L} \quad (34)$$

$$EPE = 1,43216e^{3,34187x_L} \quad (35)$$

Já quando se trata da análise exergética a literatura aborda diferentes meios de calcular a variação de entalpia e de entropia do licor preto para os cálculos das exergias do fluxo do licor. Os trabalhos se diferenciam principalmente no modo de calcular a capacidade calorífica do licor preto (C_{pL}).

CARREIRO (2009), PASSINI (2017), REIS (2013), SANTOS (2007), SILVA (2002) e SILVA (2012) calculam a variação de entalpia e entropia do licor preto, contabilizando as contribuições de cada substância do fluido considerando sua composição, sendo que há diferenças nos trabalhos no que se refere a composição do licor. Assim, para o cálculo da variação da entalpia e entropia de cada substância presente no licor, utilizou-se as equações 31 e 32, porém a C_{pL} para cada substância é uma uma função da temperatura e dos coeficientes específicos, estes que podem ser encontrados na literatura. Já para o cálculo da

entropia e entalpia absoluta do licor preto usou-se as Equações 36 e 37. E ainda, utilizou-se a Equação 38 para calcular o fluxo de exergia das correntes de licor (entrada e saída), que é o somatório dos fluxos de exergia de cada substância que compõem a corrente.

$$h_L = \sum_{z=0}^Z y_i \frac{(\Delta h_z - h(To)_z)}{MM_z} \quad (36)$$

$$s_L = \sum_{z=0}^Z y_i \frac{(\Delta s_z - s(To)_z)}{MM_z} - \frac{R}{MM_L} \sum_{z=0}^Z y_z \ln y_z \quad (37)$$

$$Ex_L^f = \sum_{z=0}^Z n_z (\Delta h_z - To \Delta s_z) \quad (38)$$

sendo h_L e s_L a entalpia (kJ kmol^{-1}) e entropia ($\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) do licor na temperatura da corrente, respectivamente; y_z a fração molar do composto z na corrente de licor; Δh_z e Δs_z a variação da entalpia (kJ kmol^{-1}) e entropia ($\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de cada substância z do licor da temperatura de referência até a temperatura da corrente, respectivamente; $h(To)_z$ e $s(To)_z$ é a entalpia (kJ kmol^{-1}) e entropia ($\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) do licor na temperatura do estado morto (K), respectivamente; MM_z é a massa molar do composto z na corrente (kg kmol^{-1}); R é a constante dos gases ideais, MM_L é a massa molar do licor preto (média ponderada entre as massas molares de cada composto e a sua fração molar de ocorrência); Ex_L^f a exergia física total da corrente do licor preto; Z o número de compostos que compõem a corrente e n_z é a vazão molar da substância z na corrente.

Já CAMPOS (2009), COSTA (2000) e ARAÚJO et al. (2016) utilizam a Equação 33 para o cálculo do C_{pL} a ser utilizado nas equações 31 e 32 para o cálculo da variação de entalpia e entropia do licor preto. Esta que é uma correção empírica onde a capacidade calorífica do licor preto é uma função da concentração, da capacidade calorífica da água a pressão constante e da temperatura da corrente de licor preto.

Portanto, este estudo objetivou realizar a análise exérgica de um evaporador de um único efeito, de modo a verificar a influência na eficiência exérgica nas diferentes situações citadas. São elas: usar diferentes matérias primas para a obtenção de celulose (eucalipto e pinus), ou seja, usar expressões diferentes para o cálculo da EPE; e quando se usa distintas

correlações da literatura para no cálculo da variação de entropia e entalpia na análise exergética.

O volume de controle analisado é o evaporador de um único efeito, semelhante ao que foi apresentado na Figura 10.

Os balanços de massa e energia são expressos pelas equações 16 a 19. Para o cálculo da entalpia e entropia absoluta do licor preto utilizou-se dois métodos: no primeiro método a entalpia e entropia são calculados usando a expressão da C_p mostrada na Equação 33, que é uma função da concentração e temperatura do licor preto e pelas equações 31 e 32; já no segundo método a variação de entropia e entalpia são calculadas como no método anterior e a entalpia e entropia absoluta são calculadas usando a Equação 36 e 37, que consideram a C_p de cada substância do fluido. Ainda para o segundo método, foi considerada a composição em base seca reportada por SILVA (2012) para o licor preto - 35,5% carbono, 3,57% gás hidrogênio, 37,8% gás oxigênio, 3,07% enxofre e 20,06% de sódio - e os coeficientes da capacidade calorífica de cada componente do licor contidos em SMITH et al. (2007) e PERRY et al. (2008). Além disso, para o cômputo da eficiência exergética utilizou-se a Equação 10, tanto para o pinus quanto para o eucalipto, separadamente. Vale lembrar que se considerou a entalpia e entropia do licor a 0°C iguais a zero para o cálculo da entalpia e entropia absoluta do licor preto.

Os valores de entalpia e entropia para a corrente de líquido (\dot{m}_C), vapor vivo (\dot{m}_{VV}) e vapor gerado (\dot{m}_V) foram encontrados usando as tabelas de vapor/líquido saturado de SMITH et al. (2007).

A Equação da EPE envolve a temperatura da corrente (T) como parâmetro. Para a corrente de licor, a temperatura T é o resultado do somatório da temperatura de ebulição da água sob as condições do fluxo e da Elevação do Ponto de Ebulição da solução. A única diferença na obtenção das eficiências exergéticas do pinus e do eucalipto serão as equações usadas no cálculo da EPE, sendo a Equação 34, usada para o pinus e a 28 para o eucalipto.

Os cálculos foram realizados com o auxílio de um pacote computacional comercial e os valores adotados como variáveis de entrada, representam condições usualmente adotadas na planta industrial (Tabela 7). Vale ressaltar que a entrada de licor preto no evaporador único corresponde a entrada de licor preto no 6º efeito do sistema de evaporadores de múltiplo

efeito, assim como a saída de evaporado. Já a entrada de vapor no evaporador único corresponde a entrada de vapor no 1º efeito do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, assim como a saída de licor preto. Já a pressão de operação do evaporador único, corresponde a uma média das pressões de operação dos efeitos do sistema de evaporadores de múltiplo efeito.

Tabela 7: Variáveis empregadas para cálculo da eficiência exergética.

Variáveis	Descrição	Valores
T_o	Temperatura do ambiente/referência	298,15 K
P_o	Pressão do ambiente/referência	$1,01 \times 10^5$ Pa
T_{vv}	Temperatura do vapor vivo	425,45 K
P_{vv}	Pressão do vapor vivo	4×10^5 Pa
\dot{V}_{Le}	Vazão volumétrica de alimentação de licor	$0,15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
d_{Le}	Densidade do licor de entrada	1056 kg m^{-3}
x_{Le}	Concentração de sólidos do licor fraco (kg kg^{-1})	0,19
x_{Ls}	Concentração de sólidos do licor preto forte (kg kg^{-1})	0,71
P_{op}	Pressão de trabalho do evaporador	$9,32 \times 10^4$ Pa

Para as concentrações de licor adotadas ($x_{Le}=0,19$ e $x_{Ls}=0,71$) foram calculados os valores das elevações do ponto de ebulição para os tipos de madeira de acordo com metodologia supracitada. Chegou-se a valores de EPE, para licores concentrados à 71% de sólidos, de 16,58 °C para Pinus e de 10,38 °C para Eucalipto. Já para licores concentrados à 19% de sólidos, chegou-se a valores de EPE's iguais a 2,14 °C para Pinus e de 2,54 °C para Eucalipto. De posse desses resultados, pode-se observar uma diferença de 6,20 °C entre as EPE's dos licores concentrados à 71% de sólidos e para licores concentrados à 19% de sólidos, a diferença entre as EPE's é de somente 0,40 °C.

Considerando-se os dados de EPE's para diferentes concentrações de sólidos do licor e a pressão de trabalho do evaporador conhecida é possível calcular a temperatura de saída

do licor do evaporador usando a Equação 27, sendo de 387,39 K para pinus e 381,19 K para eucalipto. Ainda, para o da densidade do licor foi usada a Equação 30.

Os resultados para o balanço de massa, energia e entropia são apresentados na Tabela 8 e 9, sendo que a Tabela 8 considera a Equação 33 para o cálculo do C_{pL} do licor preto e a Tabela 9 considera as contribuições de cada substância para no cálculo da entalpia e entropia do licor preto.

Tabela 8: Resultados de correlações e dos balanços de massa, energia e entropia para evaporador único, usando a Equação 33 para o cálculo da C_p .

(Kg s ⁻¹)	VAZÕES				
	\dot{m}_{Le}	\dot{m}_{VV} e \dot{m}_C	\dot{m}_V	\dot{m}_{Ls}	
Eucalipto	158,4	143,438	116,011	42,389	
Pinus	158,4	143,805	116,011	42,389	
(1)-(2)	0,000	-0,367	0,000	0,000	
$\frac{(1)-(2)}{(1)} \cdot 100$ (%)	0,000	-0,256	0,000	0,000	
(W)	ENTALPIA x VAZÃO				
	$h_{Le}\dot{m}_{Le}$	$h_{VV}\dot{m}_{VV}$	$h_{Ls}\dot{m}_{Ls}$	$h_V\dot{m}_V$	$h_C\dot{m}_{VV}$
Eucalipto (1)	2,692x10 ⁷	3,946x10 ⁸	9,379x10 ⁶	3,202x10 ⁸	9,199x10 ⁷
Pinus (2)	2,692x10 ⁷	3,956x10 ⁸	1,015x10 ⁷	3,202x10 ⁸	9,222x10 ⁷
(1)-(2)	0,000	-1,000x10 ⁶	-7,710x10 ⁵	0,000	-2,300x10 ⁵
$\frac{(1)-(2)}{(1)} \cdot 100$ (%)	0,000	-0,253	-8,220	0,000	-0,250
(W K ⁻¹)	ENTROPIA X VAZÃO				
	$s_{Le}\dot{m}_{Le}$	$s_{VV}\dot{m}_{VV}$	$s_{Ls}\dot{m}_{Ls}$	$s_V\dot{m}_V$	$s_C\dot{m}_{VV}$
Eucalipto (1)	8,408x10 ⁴	9,760x10 ⁵	2,725x10 ⁴	7,760x10 ⁵	2,681x10 ⁵
Pinus (2)	8,408x10 ⁴	9,755x10 ⁵	2,927x10 ⁴	7,760x10 ⁵	2,688x10 ⁵
(1)-(2)	0,000	5,000x10 ²	-2,020x10 ³	0,000	-7,000x10 ²
$\frac{(1)-(2)}{(1)} \cdot 100$ (%)	0,000	0,051	-7,413	0,000	-0,261

Tabela 9: Resultados de correlações e dos balanços de massa, energia e entropia, para evaporador único, considerando as contribuições de cada substância para o cálculo da entropia e entalpia do licor preto.

(Kg s ⁻¹)	VAZÕES				
	\dot{m}_{Le}	\dot{m}_{VV} e \dot{m}_C	\dot{m}_V	\dot{m}_{Ls}	
Eucalipto	158,400	143,158	116,011	42,389	
Pinus	158,400	143,451	116,011	42,389	
(1)-(2)	0,000	-0,293	0,000	0,000	
$\frac{(1)-(2)}{(1)} \cdot 100$ (%)	0,00	-0,205	0,000	0,000	
(W)	ENTALPIA x VAZÃO				
	$h_{Le}\dot{m}_{Le}$	$h_{VV}\dot{m}_{VV}$	$h_{Ls}\dot{m}_{Ls}$	$h_V\dot{m}_V$	$h_C\dot{m}_{VV}$
Eucalipto	2,619x10 ⁷	3,939x10 ⁸	3,202x10 ⁸	3,202x10 ⁸	9,181x10 ⁷
Pinus	2,619x10 ⁷	3,947x10 ⁸	8,673x10 ⁶	3,202x10 ⁸	9,200x10 ⁷
(1)-(2)	0,000	-8,000x10 ⁵	8,115x10 ⁶	0,000	-1,900x10 ⁵
$\frac{(1)-(2)}{(1)} \cdot 100$ (%)	0,000	-0,203	6,434	0,000	-0,207
(W K ⁻¹)	ENTROPIA x VAZÃO				
	$s_{Le}\dot{m}_{Le}$	$s_{VV}\dot{m}_{VV}$	$s_{Ls}\dot{m}_{Ls}$	$s_V\dot{m}_V$	$s_C\dot{m}_{VV}$
Eucalipto	1,331x10 ⁵	9,711x10 ⁵	4,936x10 ⁴	7,760x10 ⁵	2,676x10 ⁵
Pinus	1,331x10 ⁵	9,731x10 ⁵	5,096x10 ⁴	7,760x10 ⁵	2,681x10 ⁵
(1)-(2)	0,000	-2,000x10 ³	-1,600x10 ³	0,000	-5,000x10 ²
$\frac{(1)-(2)}{(1)} \cdot 100$ (%)	0,000	-0,206	-3,241	0,000	-0,187

Com base nos resultados mostrados na Tabela 8 e 9 pode se verificar que os dois métodos, no que se refere a balanços de massa e energia, não possuem diferenças significativas, o que pode ser percebido ao comparar os valores calculados para cada respectiva variável. Porém, o primeiro método se revela melhor em questão de aplicabilidade e variabilidade visto que o segundo método envolve a composição do licor preto, que é uma informação que além de não estar sempre disponível varia muito, tanto em relação a local como de matéria-prima utilizada.

Pode-se perceber também que as variáveis mais afetadas pela diferença de EPE's foram a entalpia e a entropia do licor forte que deixa o evaporador. Além disso, é importante observar que para o caso do eucalipto mostrado nas tabelas 8 e 9, obteve-se uma economia

na demanda de vapor vivo de 0,26 e 0,20%, respectivamente. A demanda de vapor vivo (S) é uma variável candidata a ser otimizada, uma vez que sua geração representa um custo significativo para a empresa.

Já as tabelas 10 e 11 reporta os resultados para exergias calculadas para cada corrente, os valores de exergia total dos produtos e recursos e os valores obtidos para eficiência exergética para o evaporador usando o pinus e eucalipto.

Tabela 10: Resultados encontrados para análise exergética do evaporador único, usando a Equação 33 para o cálculo da Cp.

Variáveis	Pinus (W) ⁽¹⁾	Eucalipto (W) ⁽²⁾	(1) – (2) (W)	$\frac{((1)-(2))100\%}{(1)}$
Exergia de cada corrente do sistema (W)				
$\dot{E}x_{Le}$	4,593x10 ⁶	4,593x10 ⁶	0,000	0,000
$\dot{E}x_{VV}$	1,292x10 ⁸	1,289x10 ⁸	3,000x10 ⁵	0,232
$\dot{E}x_{Ls}$	2,329x10 ⁶	2,106x10 ⁶	2,230x10 ⁵	9,575
$\dot{E}x_V$	1,082x10 ⁸	1,082x10 ⁸	0,000	0,000
$\dot{E}x_C$	1,881x10 ⁷	1,876x10 ⁷	5,000x10 ⁴	0,266
Exergia total dos produtos (W) $\dot{E}x_{Ls} + \dot{E}x_V + \dot{E}x_C$	1,293x10 ⁸	1,291x10 ⁸	2,730x10 ⁵	0,211
Exergia total dos recursos (W) $\dot{E}x_{Le} + \dot{E}x_{VV}$	1,338x10 ⁸	1,335x10 ⁸	3,000x10 ⁵	0,224
Eficiência exergética (%)	96,671	96,684	-0,013	-0,013

Tabela 11: Resultados encontrados para análise exergetica do evaporador único, considerando as contribuições de cada substância para o cálculo da entropia e entalpia do licor preto.

Variáveis	Pinus (W) ⁽¹⁾	Eucalipto (W) ⁽²⁾	(1) – (2) (W)	$\frac{((1)-(2))100\%}{(1)}$
Exergia de cada corrente do sistema (W)				
$E\dot{x}_{Le}$	4,469x10 ⁶	4,469x10 ⁶	0,000	0,000
$E\dot{x}_{VV}$	1,289x10 ⁸	1,286x10 ⁸	3,000x10 ⁵	0,233
$E\dot{x}_{LS}$	1,831x10 ⁶	1,653x10 ⁶	1,780x10 ⁵	9,721
$E\dot{x}_V$	1,082x10 ⁸	1,082x10 ⁸	0,000	0,000
$E\dot{x}_C$	1,876x10 ⁷	1,872x10 ⁷	4,000x10 ⁴	0,213
Exergia total dos produtos (W) $E\dot{x}_{LS} + E\dot{x}_V + E\dot{x}_C$	1,288x10 ⁸	1,286x10 ⁸	2,180x10 ⁵	0,169
Exergia total dos recursos (W) $E\dot{x}_{Le} + E\dot{x}_{VV}$	1,334x10 ⁸	1,331x10 ⁸	3,000x10 ⁵	0,225
Eficiência exergetica (%)	96,567	96,621	-0,054	-0,056

Em relação as eficiências exergeticas encontradas para o pinus e o eucalipto na Tabela 10 foi de 96,671 e 96,684% e na Tabela 11 de 96,567 e 96,621%, respectivamente. Pode se notar que praticamente não há diferenças significativas nas eficiências exergeticas encontradas para o evaporador único ao utilizar como matéria prima a madeira de pinus ou de eucalipto, mostrando que a variação das expressões usadas para o cálculo da EPE para o pinus e para o eucalipto não influencia no cálculo da eficiência exergetica. Porém, nas tabelas 10 e 11, que esclarecem detalhes sobre a contribuição de cada fluxo para o cálculo de eficiência exergetica, é possível afirmar que a exergia para o licor forte de pinus é maior que a exergia para licor forte de eucalipto devido a uma maior EPE, tendo uma diferença significativa.

Também pode-se perceber que não há diferenças significativas ao se usar distintas correlações da literatura para o cálculo da capacidade calorífica para o licor no cálculo da eficiência exergetica, o que pode ser visualizado por meio dos valores de diferença relativa percentual entre o pinus e eucalipto, que deram um valor máximo de 0,05%. Entretanto, usar a correlação que leva em consideração a contribuição de cada substância contida no licor

preto é um método mais desafiador, visto que os dados de composição do licor não são na maioria das vezes indisponíveis ou desatualizados na indústria, além do fato de que a composição varia de indústria para indústria.

A Tabela 12 apresenta os resultados encontrados na literatura, assim como as considerações feitas por cada autor, para a eficiência exérgica de evaporadores da indústria de papel e celulose.

Tabela 12: Resultados e considerações obtidos na literatura para o cálculo da eficiência exérgica para evaporadores da indústria de papel e celulose.

Trabalho científico	Considerações	Equação usada para eficiência exérgica	Eficiência exérgica (%)
CARREIRO (2009)	-Evaporador 1: Produção de 270 m ³ h ⁻¹ de licor; -Evaporador 2: Produção de 350 m ³ h ⁻¹ de licor; -Sistema de evaporadores de múltiplo efeito considerados de efeito único nos cálculos; -Alimentação e produção de licor a 15% e 72% de sólidos, respectivamente.	$\varepsilon = \frac{Ex_{LP72\%} - Ex_{LP15\%}}{Ex_{VV} - (Exc + Ex_{cev}) + EE}$ EX _{LP72%} e EX _{LP15%} são os fluxos de exergia de licor preto com 72% de sólidos e 15% de sólidos (kW), respectivamente; EX _{VV} , EX _C e EX _{cev} são os fluxos de exergia de vapor vivo, condensado e condensado de evaporado (kW), respectivamente; EE é a energia elétrica gasta no equipamento (kW).	Ev. 1: 43,6 Ev. 2: 42,4
CORTES E RIVERA (2010)	-O estado morto foi escolhido para ser ar atmosférico, à temperatura, pressão e umidade relativa de 298 K, 86,87 kPa e 70%, respectivamente; - Equações obtidas para cada subsistema e para o sistema global. Variáveis consideradas foi em função do combustível e da economia.	$\varepsilon = \frac{-\left(1 - \frac{T_{in}}{T_f}\right)\dot{Q}}{-\left(1 - \frac{T_{in}}{T_f}\right)\dot{Q} - W_{perdido}}$ $\varepsilon_{total} = \sum_{i=1}^{\varepsilon_{subsistema}} (\varepsilon_i Ex_i)$ T _{in} e T _f são as temperaturas inicial e final (K), respectivamente; \dot{Q} e $W_{perdido}$ são a transferência de calor e o trabalho perdido, respectivamente (kW); e ε_i é a eficiência exérgica do subsistema e Ex_i é a carga de exergia.	28,8
GOING (2005)	O estado morto foi escolhido para ser ar atmosférico, à temperatura e pressão de 298,15 K e 101,325 kPa, respectivamente.	$\varepsilon = \frac{Ex_{saída} - Ex_{desperdiçada}}{Ex_{entrada}}$ $= \frac{Ex_{LP forte} + Ex_{subprodutos}}{Ex_{VV} + Ex_{LP fraco} + EE + \Delta Q}$ ΔQ é a diferença de calor entre fluxos de saída e entrada (J).	64
MACEDO (2011)	Relações também utilizadas por MORAN & SHAPIRO (2006), CARREIRO (2009) e KOTAS (1995).	$\varepsilon = \frac{\text{variação de exergia desejada}}{\text{exergia necessária ao processo}}$	74,9
WALL (1988)		$\varepsilon = \frac{\text{fluxos de exergia de saída}}{\text{fluxos de exergia de entrada}}$	97,1

É possível observar a diversidade de maneiras para se calcular a eficiência exergética de um evaporador da indústria de papel e celulose, assim como as diferentes considerações a respeito do sistema em estudo. Conseqüentemente, foram encontrados diferentes valores para a eficiência exergética, variando de 28,8 a 97,1%. Porém, como neste estudo se adotou a Equação 10 para o cálculo da mesma e esta é igual a adotada por Wall (1988) (ver Tabela 12), os valores de eficiência exergética são praticamente iguais, ou seja aproximadamente 97%.

6.3 Análise energética e exergética de cada evaporador

Usando os resultados validados obtidos no tópico 6.1 juntamente com a metodologia descrita do tópico 5.2 e 5.4, foi possível realizar a análise energética e exergética para o sistema de evaporadores de múltiplo efeito em estudo, considerando neste caso, cada um dos evaporadores.

Os resultados dessas análises podem ser visualizados nas tabelas 13 e 14. E ainda na Figura 16 é possível ver uma comparação entre as eficiências energéticas e exergéticas e na Figura 17 uma comparação entre as perdas energéticas e exergéticas de cada evaporador do evaporador múltiplo efeito industrial.

Tabela 13: Resultados encontrados para análise energética do evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.

Variáveis	1D	1A	1B	2°	3°	4°	5°	6°
Fluxo de energia de cada corrente do sistema (kW)								
\dot{E}_{Le}	18124,073	22487,074	23278,235	29857,365	32961,408	35043,357	38323,757	41409,004
\dot{E}_{Vv}	13329,248	28645,898	29499,144	61975,977	57647,551	51754,507	46261,371	43530,868
\dot{E}_{Ls}	16023,151	18124,073	22487,074	23278,235	29857,365	32961,408	35043,357	38323,757
\dot{E}_V	61975,977	26294,371	23375,778	57647,551	51754,507	46261,371	43530,868	41511,003
\dot{E}_C	3124,343	6714,528	6914,526	10907,556	8997,087	7575,086	6010,903	5105,111
$\dot{E}_{V2} + \dot{E}_{V3}^*$	49670,150	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de energia total das saídas (kW): \dot{E}_s								
	81123,471	51132,972	52777,378	91833,343	90608,959	86797,864	84585,128	84939,872
Fluxo de energia total das entradas (kW): \dot{E}_e								
	81123,471	51132,972	52777,379	91833,343	90608,959	86797,864	84585,128	84939,872
Eficiência energética (%)								
	84,914	98,355	84,909	95,101	90,771	91,265	95,789	96,316
Perdas energéticas (kW):								
	3124,343	6714,528	6914,526	10907,556	8997,087	7575,086	6010,903	5105,111

A energia de cada fluxo, as eficiências energéticas e as perdas energéticas para cada efeito do evaporador múltiplo efeito são mostradas na Tabela 12, Figura 16 e Figura 17. A maior energia desperdiçada acontece no efeito 2° e 3° efeito, sendo 10908 e 8997 kW, respectivamente.

Além disso, foi avaliado o equipamento com maior demanda/entrada de energia, ou seja, com maior valor de energia de corrente de vapor de entrada. O de maior demanda de energia é o 2° efeito, tendo uma demanda de aproximadamente 61975 kW, e o de menor demanda é o efeito 1D, com demanda de aproximadamente 13329 kW. Essa diferença de demanda é bem significativa, de 78,5%. Para indústria, o vapor vivo que alimenta o primeiro efeito é o que representa maiores custos, pois este deve vir de uma fonte externa ao equipamento, devendo ser produzido na planta industrial. O que não acontece nos outros efeitos, pois há um reaproveitamento de vapor do efeito anterior. Neste sentido, pode-se observar que o primeiro efeito possui as menores demandas do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, já estando de certa forma otimizado.

Já em relação as eficiências energéticas no evaporador múltiplo efeito, estas variam de 84,9% e 98,3%, sendo o efeito 1A o mais eficiente e o 1B o menos eficiente. A maior eficiência do 1A em relação ao 1B se explica pelo fato dele demandar uma menor energia para evaporar a água do licor preto além de gerar uma vazão de vapor maior.

Neste trabalho foi feita uma análise energética de cada efeito do sistema de evaporadores de múltiplo efeito. Na literatura foram encontradas apenas análises energéticas do sistema de evaporadores como um todo, e não de cada efeito, como é o caso de GOING (2005) que reportou uma eficiência energética de 68%.

Tabela 14: Resultados encontrados para análise exergética do evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.

Variáveis	1D	1A	1B	2°	3°	4°	5°	6°
Fluxo de exergia de cada corrente do sistema (kW)								
\dot{Ex}_{Le}	1944,434	2359,433	2038,416	2326,076	2091,818	1839,258	1833,131	1832,119
\dot{Ex}_{Vv}	3698,456	7948,355	8185,104	12711,374	10386,469	8694,769	6816,878	5721,207
\dot{Ex}_{Ls}	1750,996	1944,434	2359,433	2038,416	2326,076	2091,818	1839,258	1833,131
\dot{Ex}_V	12711,374	5393,018	4794,410	10386,469	8694,769	6816,878	5721,207	5181,079
\dot{Ex}_C	446,423	959,408	987,984	1056,732	724,976	549,684	354,300	247,460
$(\dot{Ex}_{V2} + \dot{Ex}_{V3})^*$	10187,429	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de exergia total das saídas (kW): \dot{Ex}_s								
	14908,793	8296,860	8141,828	13481,617	11745,821	9458,381	7914,764	7261,671
Fluxo de exergia total das entradas (kW): \dot{Ex}_e								
	15830,318	10307,788	10223,520	15037,451	12478,287	10534,026	8650,009	7553,325
Eficiência exergética (%)								
	94,179	80,491	79,638	89,654	94,130	89,789	91,500	96,139
Entropia gerada (kW/K): S_{gen}								
	3,091	6,754	6,992	5,237	2,467	3,614	2,470	0,981
Irreversibilidade (kW): $\dot{Ex}_e - \dot{Ex}_s = T_o S_{gen}$								
	921,525	2010,928	2081,693	1555,833	732,466	1075,646	735,245	291,654
Perdas exergéticas (kW)								
	446,423	959,408	987,984	1056,732	724,976	549,684	354,300	247,460

*Entrada de vapor junto com o licor preto de entrada somente no evaporador 1D, evaporador com tecnologia REVAP.

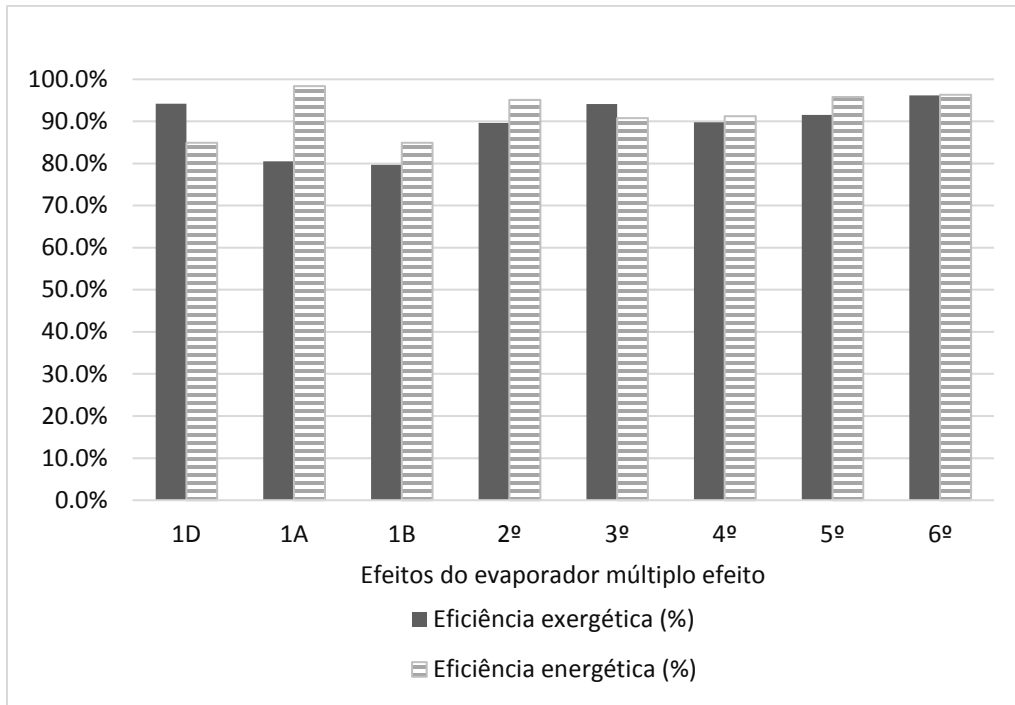


Figura 16: Eficiências energéticas e exergéticas obtidas para cada evaporador que compõem o evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.

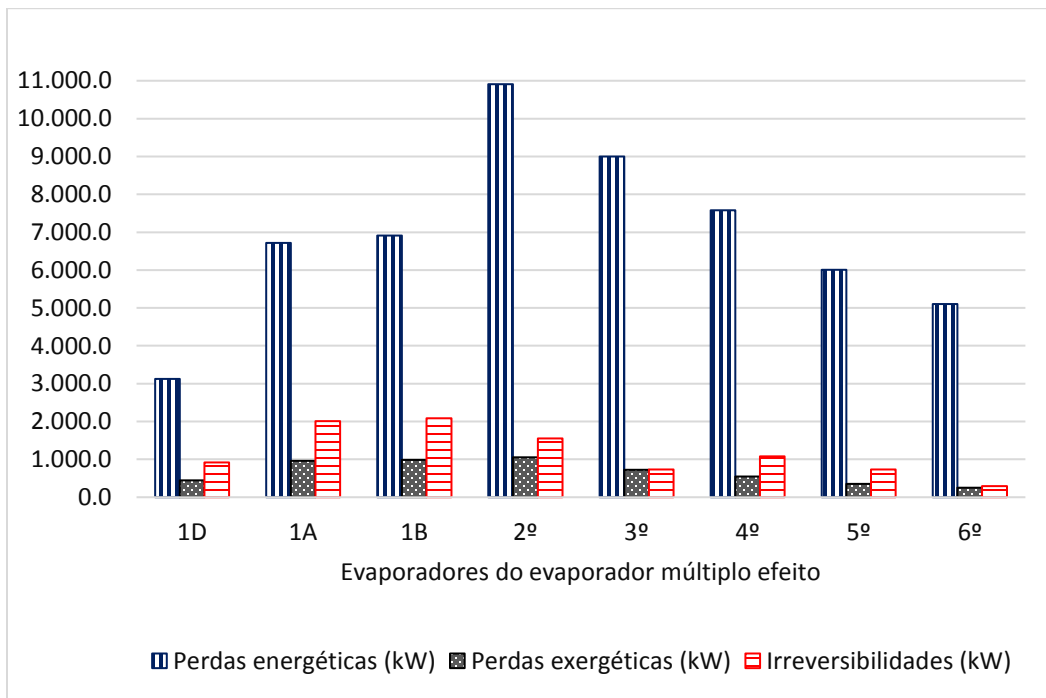


Figura 17: Perdas energéticas e exergéticas obtidas para cada evaporador que compõem o evaporador múltiplo efeito industrial em estudo.

Já as exergias de cada fluxo, as eficiências exergéticas e as perdas exergéticas para cada efeito do evaporador múltiplo efeito são mostradas na Tabela 13, Figura 16 e Figura 17. As maiores exergias desperdiçadas, ou seja, aquelas exergias que saem na corrente de condensado e não são aproveitadas na etapa de evaporação, são nos efeitos 1B e 2º, de 988 e 1057 kW, respectivamente.

As irreversibilidades de cada efeito do sistema de evaporadores de múltiplo efeito foram calculadas de acordo com a Equação 14, e se referem a destruição de energia nos mesmos. Na Tabela 14 pode-se ver que as maiores irreversibilidades encontradas foram de 2010,9 e 2081,7 kJ e acontecem nos efeitos 1A e 1B, respectivamente. Como a irreversibilidade está atrelada a entropia gerada no processo, nos efeitos 1A e 1B também foram encontrados as maiores entropias geradas, de 6,75 e 6,99 kW K⁻¹ respectivamente (Tabela 14).

As eficiências exergéticas no evaporador múltiplo efeito variam de 79,6% a 96,2%, sendo o 6º efeito o mais eficiente e o 1B o menos eficiente. Isto pode ser explicado pelo fato das exergias dos fluxos de entrada do 6º efeito serem bem maiores do que o do efeito 1B, 10223,5 e 7553,3 kW. Na literatura foi encontrada somente um trabalho que aplicou a análise exergética a cada efeito do sistema de evaporadores, este trabalho foi o de MACEDO (2011), os outros trabalhos, como citado anteriormente, aplicam a análise exergética ao sistema de evaporadores como um todo. Porém, MACEDO (2011) utiliza a Equação 12 para quantificar a eficiência exergética que é diferente da adotada neste trabalho (Equação 10), não sendo então, os resultados comparáveis. Os resultados apresentados por MACEDO (2011) mostraram que o 6º efeito apresentou a melhor eficiência exergética de 42,37%, em contraste com os 23,99% do 1º efeito. E a eficiência exergética calculada para o sistema completo de evaporação de licor preto na planta estudada alcançou 74,88 %.

É possível verificar que as eficiências exergéticas são na grande maioria menores que as energéticas, exceto para o 3º efeito.

Além disso, a energia do licor entrada é sempre maior que a energia do licor de saída, o que não acontece na análise exergética onde para grande maioria o licor que sai tem uma maior exergia do que o de entrada, exceto para os efeitos 1D, 1A e 2º.

Além disso é possível observar na Figura 18 que o comportamento das irreversibilidades em cada evaporador é oposto ao comportamento da eficiência exergética nos mesmos, ou seja, quanto maior as irreversibilidades (entropia gerada) menor a eficiência, como já esperado.

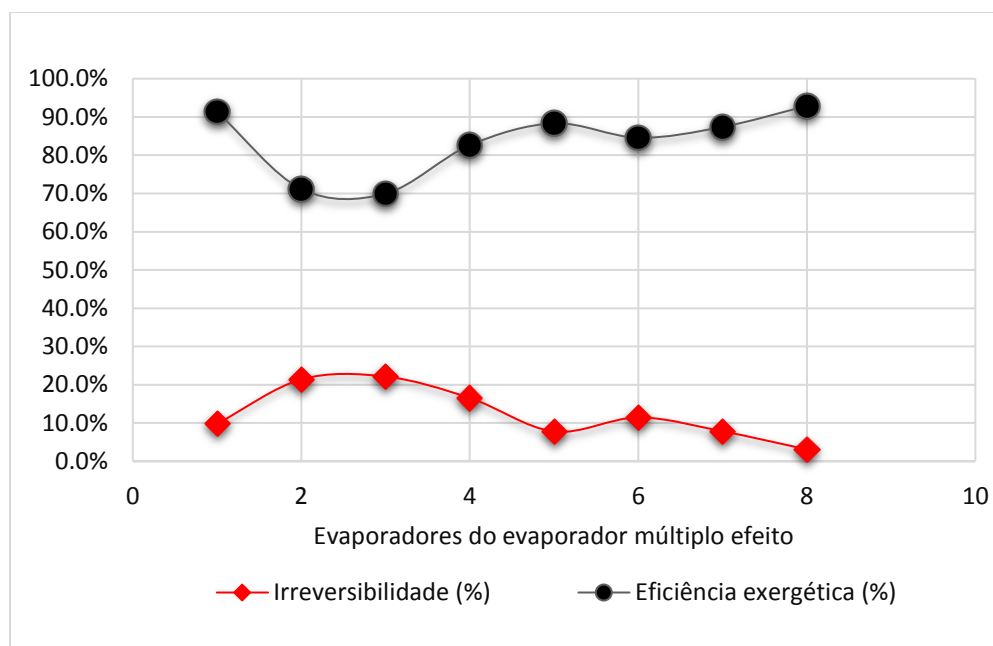


Figura 18: Comportamento da irreversibilidade e eficiência exergética em cada efeito do evaporador múltiplo efeito em estudo (1=1D, 2=1A, 3=1B, 4=2°, 5=3°, 6=4°, 7=5° E 8=6°).

Foi possível ainda verificar que em relação a todos os efeitos do sistema de evaporadores de múltiplo efeito, que o 6° efeito possui um dos melhores desempenhos energéticos, pois possui uma das menores taxas de desperdício energético e exergético e de irreversibilidades, além de possuir a maior eficiência exergética e uma das maiores eficiências energéticas encontradas. O efeito 1D também teve um bom desempenho, tendo a menor taxa de desperdício energético e a menor demanda de energia, além de ter uma das maiores eficiências exergéticas encontradas. Já o 2° efeito teve um dos piores desempenhos, porque foi o efeito que se encontrou o maior desperdício de energia e um dos maiores desperdícios de exergia, além de demandar a maior energia para realizar a evaporação do licor preto. O efeito 1B se mostrou com baixo desempenho também, possuindo uma das maiores taxas de desperdício de energia e maior taxa de desperdício de exergia, além de levar

a maiores irreversibilidades e menores eficiências energéticas e exergéticas. Desta forma, estes evaporadores seriam candidatos a serem otimizados em estudos futuros.

6.4 Análise de sensibilidade

Uma avaliação foi feita para o sistema de evaporadores de múltiplo efeito, a fim de averiguar quais variáveis de entrada mais afetam as principais variáveis de saída do modelo. As variáveis de entrada usadas na análise, assim como suas respectivas variações em relação às condições operacionais adotadas na fábrica (ver Tabela 5) são: temperatura de entrada de vapor vivo total no 1º efeito (T_{vo}), variação de de -5,5% até +5,5%; vazão de licor preto de entrada no 6º efeito ($m L9$), variação de -20% até +90%; e concentração de licor preto de entrada no 6º efeito ($x9$), variação de -90,0% até +80,0%. As faixas de variação adotadas para as variáveis de processo foram especificadas em função das restrições físicas inerentes ao processo real. Assim, as variações máximas e mínimas de cada variável operacional foram estabelecidas preservando o significado físico das respostas do modelo. Desta forma, para cada variação adotada, os autores certificaram que as concentrações ou vazões calculadas não fossem menor que zero, ou que as eficiências fossem superiores a 100%, por exemplo. Já as variáveis de saída analisadas são as eficiências exergéticas, irreversibilidades, a concentração de saída do equipamento 1D, a vazão de vapor vivo total de entrada no 1º efeito e a eficiência energética e exergética do equipamento 1D. Os resultados dessa avaliação podem ser visualizados nas figuras de 19 a 24.

Na Figura. 19 são apresentados os comportamentos da eficiência exergética em função de alterações na vazão de licor preto (Figura 19a), na temperatura do vapor vivo (Figura 19b) e concentração de entrada do 6º efeito (Figura 19c) para todos os evaporadores apresentados na Figura 6. Os resultados apresentados na Figura 19 indicam que as alterações propostas nas três entradas afetam de forma mais significativa as eficiências exergéticas dos equipamentos 1B e 1A, enquanto as eficiências dos demais evaporadores permanecem aproximadamente constantes para toda a faixa operacional analisada. De acordo com a Equação 10, a eficiência exergética é uma relação entre os somatórios das vazões de exergia saída pelo somatório das vazões de exergia de entrada. Na Figura 19a, um aumento na T_{vo} leva a um aumento da exergia de entrada da corrente de vapor (ver Equação 7), que está no denominador da expressão da eficiência exergética, provocando então uma diminuição da

eficiência exergética. O mesmo ocorre na Figura 19b, um aumento na x_9 leva a um aumento na temperatura de licor de saída deste equipamento e conseqüentemente a um aumento da exergia da mesma corrente. Como a exergia das correntes de saída está no numerador da expressão da eficiência exergética e esta aumenta a eficiência exergética aumenta.

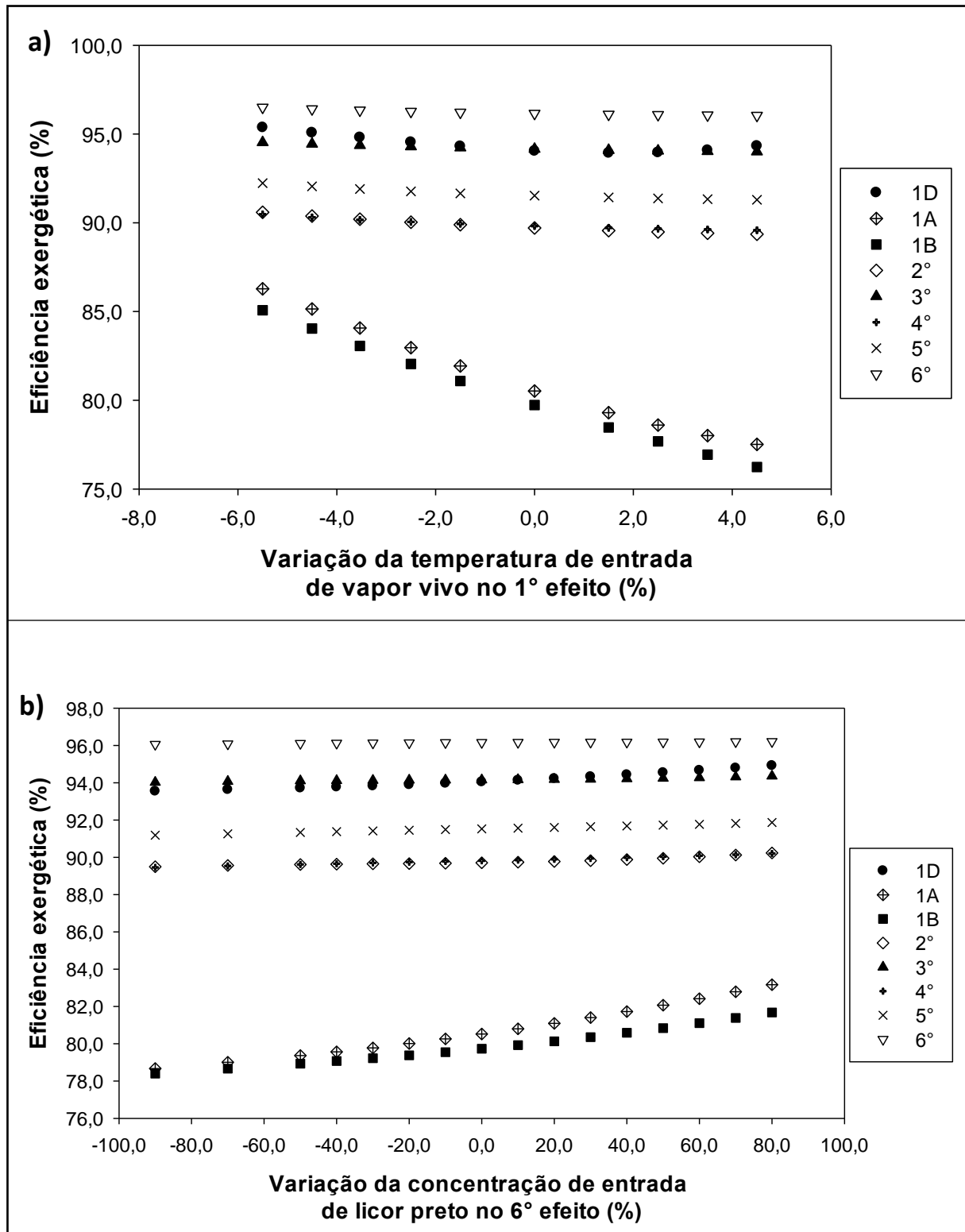


Figura 19: Comportamento da eficiência exergetica em função da a) variação da temperatura de entrada de vapor vivo no 1° efeito e da b) concentração de entrada no 6° efeito em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.

Na Figura 20 são apresentados os comportamentos das irreversibilidades em função das alterações na temperatura do vapor vivo (Figura 20a) e concentração de entrada do 6º efeito (Figura 20b) para todos os evaporadores apresentados na Figura 2. A Eq. (22) é usada para calcular as irreversibilidades do processo. Os resultados apresentados na Figura 20 indicam que é no efeito 1A que ocorrem as maiores irreversibilidades para qualquer alteração feitas nas entradas. E também é possível notar que tanto a variação quanto os valores das irreversibilidades diminuem à medida que se caminha para o início do processo (6º efeito). Esse comportamento pode explicado pelo fato de que no início do processo tem-se menores temperaturas nos equipamentos, portanto a geração de entropia é menor nos mesmos. Comparando as figuras 19 e 20, percebe-se um comportamento oposto, ou seja, quanto maior a irreversibilidade (Figura 20) menor a eficiência exergética (Figura 19). Tal comportamento é especialmente observado nos evaporadores 1A e 1B. Ou ainda, a irreversibilidade diminui a energia disponível para realização de trabalho e, portanto, causa uma redução na eficiência exergética, como esperado e apresentado na Figura 20. Além disso, as irreversibilidades observadas nos demais efeitos são praticamente constantes para as condições operacionais testadas e isto também podem ser observado na Figura 20, uma vez que as eficiências exergéticas são praticamente constantes para toda as faixas operacionais analisadas.

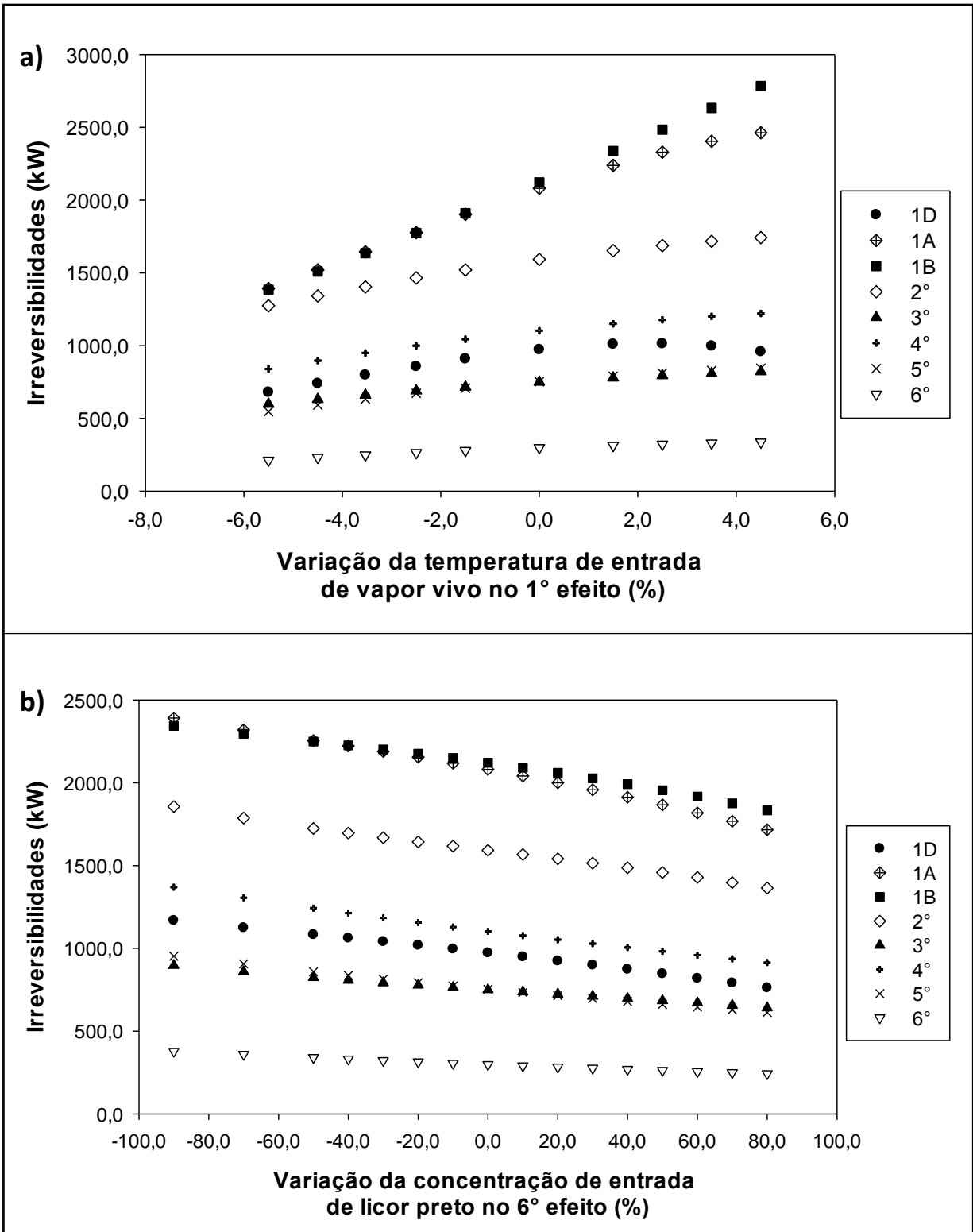


Figura 20: Comportamento das irreversibilidades em função da a) variação da temperatura de entrada de vapor vivo no 1° efeito e da b) concentração de entrada no 6° efeito em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.

O licor concentrado sai do sistema de evaporadores por meio do equipamento 1D e segue para a queima na caldeira recuperação. Assim, a necessidade maior de controle deste processo muitas vezes reside na observação da concentração de saída do licor deste equipamento em função de alterações em variáveis operacionais.

Na Fig. 21 são apresentados os comportamentos da concentração de saída do evaporador 1D em função das alterações nas entradas. Os resultados indicam que a concentração de saída do equipamento 1D é mais sensível a alterações na T_{vo} , visto que há uma grande variação da x_9 com pequenas variações de T_{vo} . Além disso, um aumento na T_{vo} provoca um aumento na concentração de saída do evaporador 1D. Isto era o esperado, visto que quanto maior a T_{vo} no equipamento maior a energia transferida ao licor para que esse se concentre (ver Equação 19). Também é observado um aumento na concentração de saída do evaporador 1D quando se aumenta a x_9 , o que é explicado ao manipular matematicamente as equações 16, 17 e 18, pois percebe-se que a concentração de saída do licor é proporcional a concentração de entrada no mesmo. Porém, quando se aumenta a \dot{m}_{L9} , mantendo a condições de alimentação de vapor vivo, estamos aumentando a massa de água a ser evaporada. Sendo assim, o aumento da vazão de licor no 6º efeito acarreta uma diminuição da concentração de saída do licor no equipamento 1D.

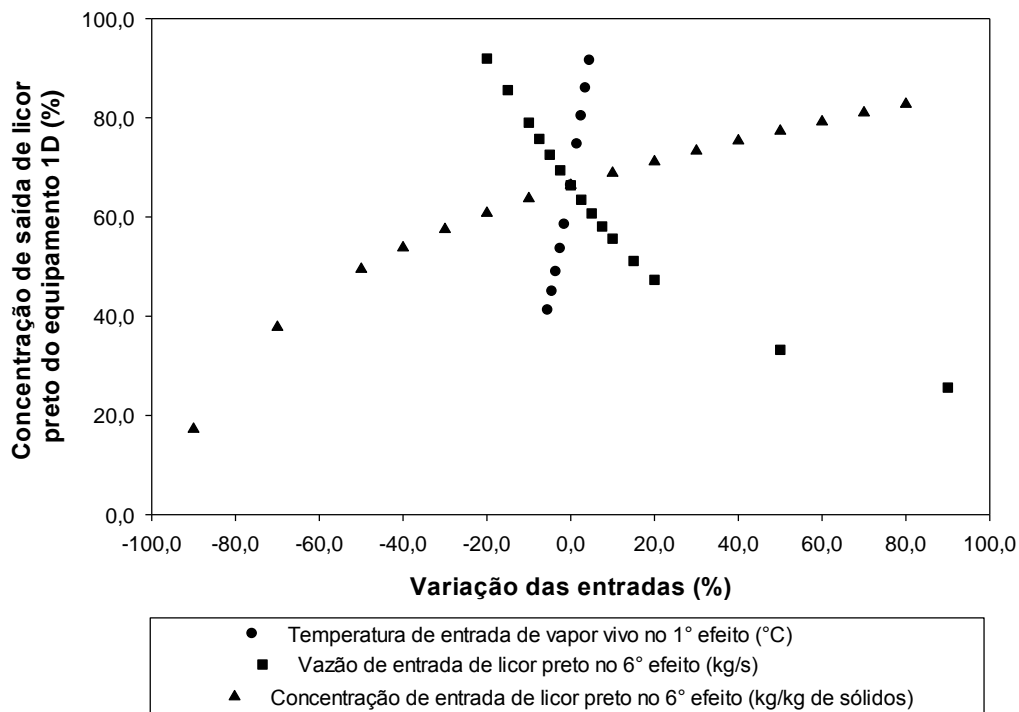


Figura 21: Comportamento da concentração de saída de licor preto do evaporador 1D em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.

Já na Figura 22 é possível ver os comportamentos da vazão de vapor vivo total alimentado no 1º efeito em função de alterações nas mesmas variáveis de entrada. Um aumento na T_{v0} implica num aumento na vazão do vapor vivo, pois de acordo com a Equação 19 esses são proporcionais. Ao se incrementar a \dot{m}_{L9} , aumenta-se também a massa de água a ser evaporada no licor, conseqüentemente uma maior vazão de vapor vivo total alimentado no 1º efeito é necessária para concentrar o licor, o que explica o fato da vazão de vapor vivo total aumentar. Já com o aumento da x_9 , há uma diminuição da vazão de vapor vivo total, visto que quanto mais concentrado o licor entra menos vapor vivo é necessário para o fazer chegar numa mesma concentração final.

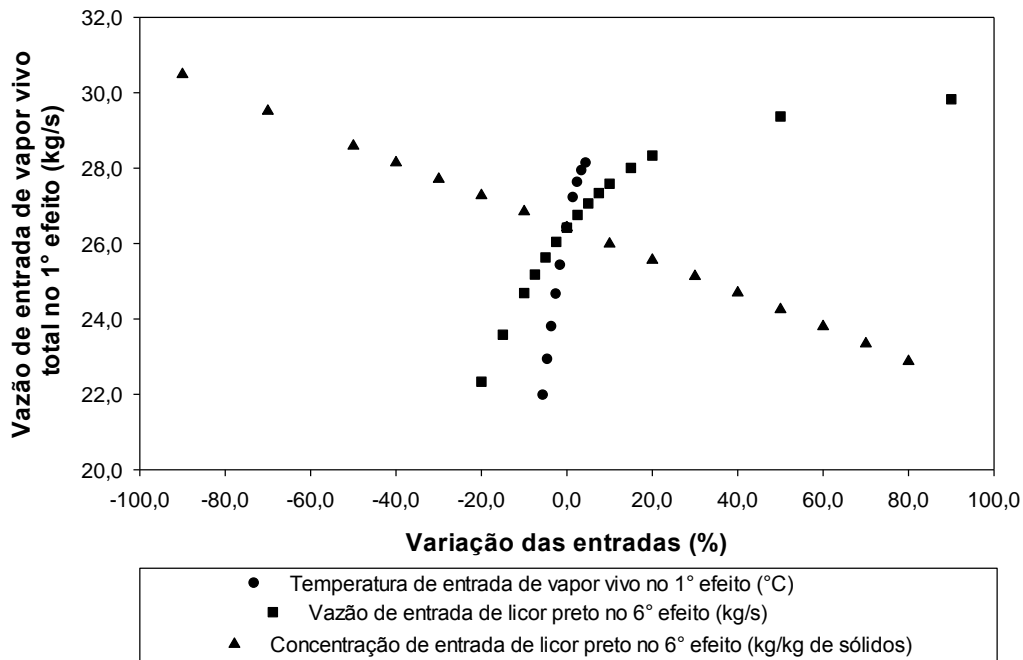


Figura 22: Comportamento da vazão de vapor vivo total de entrada no 1° efeito em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.

A análise das figuras 23 e 24 indica que as eficiências energética e exergética para o evaporador 1D não sofrem variações significativas quanto as variáveis de processo são alteradas. Assim, é possível perceber que variações significativas nas variáveis operacionais, embora afetem de forma significativa a concentração de saída do licor do sistema de evaporadores de múltiplo efeito (Fig. 23) e afete de forma significativa a demanda de energia (Fig. 24), estas mesmas alterações não causam alterações significativas nas eficiências energética e exergética do evaporador 1D.

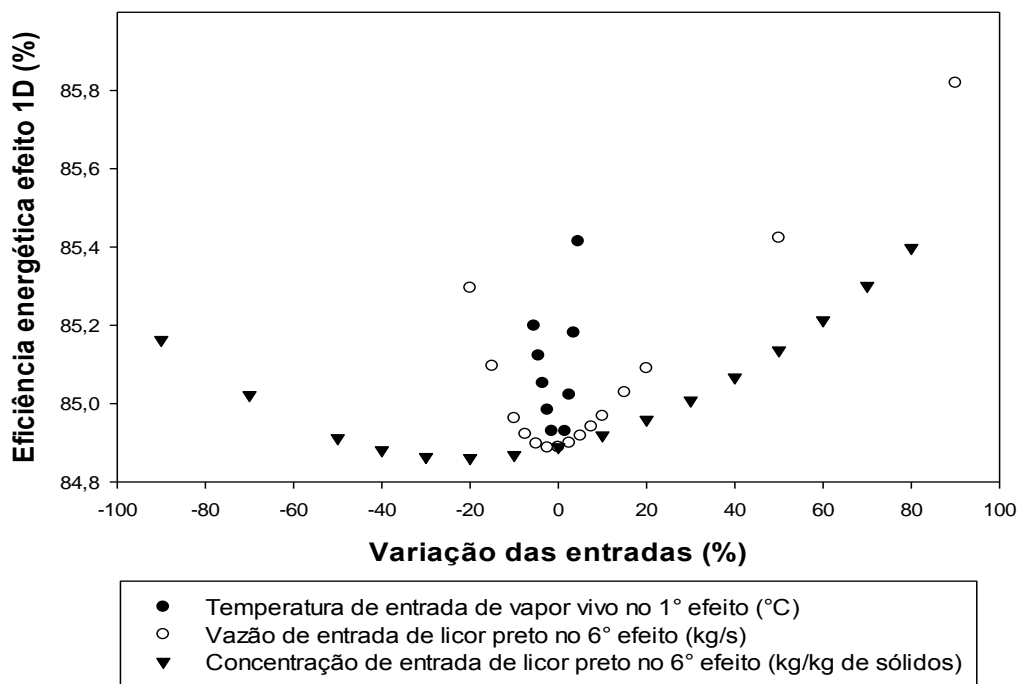


Figura 23: Comportamento da eficiência energética do evaporador 1D em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.

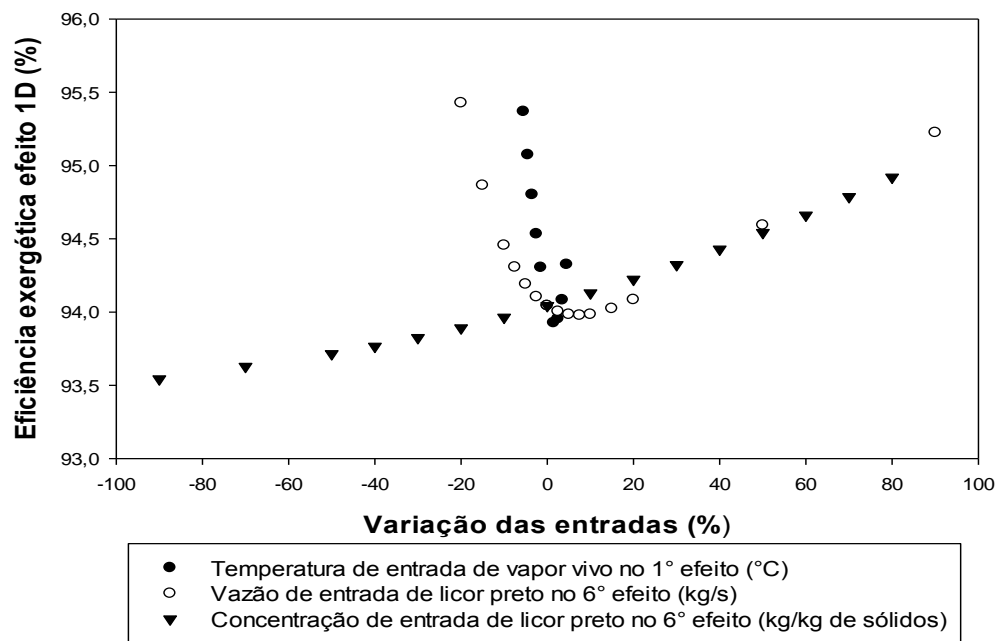


Figura 24: Comportamento da eficiência exergetica do evaporador 1D em função da variação das entradas em relação às condições operacionais adotadas na fábrica.

7. CONCLUSÕES

Tendo em vista a metodologia proposta e os resultados obtidos, foi possível consolidar e validar a modelagem e simulação do sistema de evaporador múltiplo efeito em operação na indústria de celulose, além de realizar as análises energética e exergética do mesmo.

O trabalho prévio de busca e análise de trabalhos na literatura que aplicassem a análise exergética a processos reais, tendo como foco principalmente aqueles oriundos da indústria de papel e celulose, teve uma grande importância neste estudo. Ressalta-se como principal resultado a publicação de um artigo na revista brasileira O Papel. Ao avaliar a aplicabilidade do tema análise exergética no âmbito internacional e nacional foi possível perceber que no âmbito nacional ainda há poucos estudos sobre o tema. Houve concordâncias nos trabalhos analisados no que refere a quais são os processos são mais ineficientes da indústria de papel e celulose. São eles: caustificação, evaporação e produção de vapor. Baseando-se nessa informação pode se escolher o objeto de estudo deste trabalho, a evaporação. Pode-se também ter uma ideia dos desafios a serem enfrentados para a aplicação da técnica de análise exergética, como dificuldade em comparar os trabalhos já existentes por causa da grande variedade de relações usadas nos cálculos de exergia e eficiência exergética; consideração de volumes de controle diferentes por cada autor; e a complexidade em propor uma metodologia para o cálculo de exergia química envolvendo substâncias complexas como o licor preto.

Em relação a visita técnica à indústria e a coleta dos dados industriais, pode-se afirmar que foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho. Tal visita proporcionou, juntamente com outros dados da literatura, estipular as variáveis de entrada a serem adotadas para a modelagem e simulação do evaporador múltiplo efeito, fazendo com que o modelo proposto fosse mais coerente com as variáveis medidas na fábrica. Além disso, como resultado deste estudo foi possível comparar as variáveis previstas pelo modelo com as variáveis reais obtidas a partir de dados industriais. Dessa comparação, foi mostrado que o modelo é capaz de descrever o comportamento em estado estacionário do sistema de evaporadores, com um erro mínimo de predição de 0,7% e máximo de 17,3%, sendo que todos os erros estão abaixo do que é um valor aceitável de erro para dados industriais. Assim, o modelo obtido foi

empregado na análise das eficiências energéticas e exergéticas do evaporador da indústria de papel e celulose.

De modo a verificar e analisar algumas considerações diferentes encontradas na aplicação da análise exergética em evaporadores industriais, aplicou-se previamente a análise exergética a um evaporador de um único efeito. Uma das considerações era a adoção de correlações empíricas diferentes para elevação do ponto de ebulição (EPE) do licor utilizado como matéria prima (pinus ou eucalipto). Os resultados obtidos reproduzem sistemas similares analisados por outros autores e apontam que a adoção das diferentes correlações para EPE não influencia a eficiência exergética, visto a pequena diferença relativa percentual entre elas (0,05%). Porém, é possível concluir que por ter uma maior EPE a exergia de fluxo do licor forte de pinus é maior que a exergia de fluxo do licor forte de eucalipto, 10% maior. E a outra consideração avaliada foi a utilização de duas metodologias no cálculo da entalpia e entropia do licor preto. Uma metodologia utilizava uma correlação empírica encontrada na literatura para a capacidade calorífica do licor preto, que depende da concentração e temperatura da corrente de licor, no cálculo da capacidade calorífica do licor preto. E a outra metodologia usava o conceito de mistura ideal para o licor preto, ou seja, no cálculo da capacidade calorífica do licor preto leva-se em consideração a contribuição de cada substância contida no licor preto. Nos resultados pode-se concluir que não há diferenças significativas ao se usar essas distintas correlações da literatura para o cálculo da capacidade calorífica do licor na análise exergética, visto a proximidade dos valores respectivos obtidos usando as duas correlações. Entretanto, o uso da metodologia que leva em consideração a contribuição de cada substância presente no licor preto é dificultado, visto que os dados de composição do licor estão na maioria das vezes indisponíveis ou até mesmo desatualizados na indústria. Ainda, apesar de encontrar uma diversidade de maneiras para se calcular a eficiência exergética de um evaporador da indústria de papel e celulose na literatura, neste estudo a forma utilizada para calcular a mesma foi igual a adotada por Wall (1988), obtendo-se assim, valores de eficiência exergética praticamente iguais, ou seja, aproximadamente 97%.

Ao estender a análise exergética para o sistema real com múltiplos efeitos, além de se realizar também a energética desse sistema, foi verificado que as eficiências exergéticas são

na grande maioria menores que as energéticas, exceto para o 3º efeito. E que o comportamento das irreversibilidades em cada evaporador é oposto ao comportamento da eficiência exergética nos mesmos, o que já era esperado. Ou seja, quanto maior as irreversibilidades (entropia gerada) menor a eficiência. As eficiências exergéticas no evaporador múltiplo efeito variam de 79,6% a 96,2%. Na literatura foi encontrada somente um trabalho que aplicou a análise exergética a cada efeito do sistema de evaporadores, este trabalho foi o de MACEDO (2011). Porém, este autor utiliza uma equação diferente da utilizada neste trabalho para quantificar a eficiência exergética, não sendo então, os resultados comparáveis. Ainda, foi feita uma comparação dos desempenhos energéticos e exergéticos de cada efeito do sistema de evaporadores, ou seja, comparou-se parâmetros como demanda (energética), desperdícios (de energia e exergia), irreversibilidades e eficiências (energéticas e exergéticas). Os efeitos 1D e o 6º são os que tiveram os maiores desempenhos e o efeito 1B e o 2º os que tiveram os menores. Desta forma, estes evaporadores com menores desempenhos como o 1B e o 2º efeito seriam candidatos a serem otimizados em estudos futuros.

Na análise de sensibilidade realizada foi possível analisar como variações nas variáveis de entrada afetam as principais variáveis de saída do modelo. Os resultados apresentados sobre a eficiência exergética indicam que as alterações propostas nas três entradas afetam de forma mais significativa as eficiências exergéticas dos equipamentos 1B e 1A. Um aumento na temperatura de vapor vivo no 1º efeito, leva a um aumento da exergia da corrente do mesmo, o que provoca uma diminuição da eficiência exergética. Já um aumento na concentração de entrada do 6º efeito provoca um aumento da temperatura de saída do licor, aumentando assim a exergia de saída da mesma corrente, levando a um aumento da eficiência exergética. Em relação as irreversibilidades, foi observado que o efeito 1A é o que sofre as maiores irreversibilidades. As irreversibilidades diminuem à medida que se caminha para o início do processo (6º efeito) para qualquer alteração proposta para as entradas. O que se deve ao fato de que no início do processo tem-se menores temperaturas nos equipamentos e, portanto, a geração de entropia é menor nos mesmos. Dentre o que foi visto para a concentração de saída do efeito 1D, ela é mais sensível a alterações na temperatura do vapor vivo de entrada do 1º efeito, onde um aumento desta provoca um aumento na primeira. Ao se incrementar a vazão de licor preto de entrada no 6º efeito,

aumenta-se também a quantidade de água presente na corrente, assim uma maior vazão de vapor vivo total alimentado no 1º efeito é necessária para concentrar o licor preto. Já com o aumento da concentração de entrada de licor preto no 6º efeito, há uma diminuição da vazão de vapor vivo total, visto que quanto mais concentrado o licor entra menos vapor vivo é necessário para o fazer chegar numa mesma concentração final.

Logo, pode-se concluir que a análise exérgica se mostra uma técnica capaz de abrir caminhos para a melhoria e obtenção de processos energeticamente mais eficientes, inclusive o de obtenção de celulose, estabelecendo de forma eficiente os fluxos de energia e perdas de exergia dos mesmos.

7.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como neste trabalho foi realizado as análises energética e exérgica para o sistema de evaporadores de múltiplo efeito, seria interessante avaliar quais variáveis operacionais mais afetam essas eficiências. E após essa análise, poder-se-ia também realizar uma otimização desse processo de evaporação, otimizando as variáveis de modo a vislumbrar o ganho de melhoria na eficiência energética e exérgica.

Também se tem a hipótese de se estender a análise exérgica e energética aos outros equipamentos do ciclo de recuperação química e verificar como a variação das variáveis operacionais no evaporador de múltiplo efeito afeta as eficiências dos outros equipamentos. Além de se incluir e trabalhar com termo de exergia química na análise exérgica de todos os equipamentos do ciclo, o que não foi feito para o processo de evaporação.

Outra possível sugestão, é a realização de uma análise termoeconômica e exergoeconômica do processo (tendência nos trabalhos da literatura), que permitiria calcular os custos financeiros associados as irreversibilidades do mesmo. Sendo possível também, fazer uma subsequente otimização das variáveis de processo poderia ser feita de modo a diminuir esses custos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALMEIDA A. M. **Modelagem, Simulação e Controle de um Sistema de Evaporação Múltiplo Efeito de Licor Negro**. Monografia, Faculdade de Telêmaco Borba, Paraná, 2009.

ARAÚJO M. N., PINHEIRO O. S., COSTA JR E. F., COSTA A. O. S. Modelagem fenomenológica do comportamento dinâmico de evaporadores de múltiplo efeito. **O Papel**, v. 77, n. 6, p. 77 – 81, 2016.

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. 146–157, 2015.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. “**Polpação química**”. Celulose e papel. Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, vol. 1, 2° ed. , São Paulo: IPT, 1988.

AVELAR, G. A.; OLIVEIRA, E. D.; PARK, S. W.; CARDOSO, M. Overall heat transfer coefficients in a Kraft black liquor industrial evaporation unit Part I - Simulation of multiple effect evaporation system. **Appita Journal**, 60, 321-326, 2007.

BAJPAI, P. Basic Overview of Pulp and Paper Manufacturing Process, **in: Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry**. Springer International Publishing, Cham, p. 20 - 39, 2015.

BIBLIOTECA DIGITAL BRASILEIRA DE TESES E DISSERTAÇÕES (BDTD), **Exergia**. Disponível em <<http://bdtd.ibict.br/vufind/>>. Acesso em 05 de julho de 2017.

BONHIVERS J.C.; SVENSSON E.; SORIN M. V.; BERNTSSON 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.

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.

CAMPOS S. G. S. **Modelagem fenomenológica e análise do coeficiente global de transferência de calor para o processo de concentração do licor negro de eucalipto em sistema de evaporadores de múltiplo efeito**. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais) - UNILESTE-MG-, Coronel Fabriciano, MG 2009.

CAMPOS, S. G. S. **Modelagem fenomenológica e análise do coeficiente global de transferência de calor para o processo de concentração do licor negro de eucalipto em sistema de evaporadores de múltiplo efeito**. Dissertação, Programa de pós-graduação em engenharia do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009.

CAPES, **Exergia**. Disponível em <<http://www-periodicos-capes-gov-br>>. Acesso em 05 de julho de 2017.

CARDOSO M., OLIVEIRA E.D, PASSOS M.L. Characteristics and its processing in the recovery unit. **O Papel**, v.67, p.71–83, 2006.

CARREIRO M. R. M. **Análise Exergética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel**. 141f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica, Itajubá-MG, 2009. Disponível em:< <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0035820.pdf>> Acesso em: 06/07/2017.

CARVALHO, J.L.R.; ASSIS, P.S.; CAMILO, R.D. ;FIGUEIRA, R.M.; CAMPOS, V.F. **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**. Departamento de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1977. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/85121251/dados-termodinamicos>>. Acesso em: 05/01/2016.

CHASE, M.W., JR., NIST-JANAF. **Thermochemical Tables**. Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.

CORTES 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.

COSTA, A. O. S. **Alternativas para o Controle de um Sistema de Múltiplo Efeito**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luis Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia - PEQ-COPPE UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

COSTA, A. O. S. **Descrição matemática da caldeira de recuperação Kraft**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luis Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia - PEQ-COPPE UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

COSTA, A. O. S.; SOUZA, M. B.; BISCAIA, E. C.; LIMA, H. L. Monitoring particulate material formation in a kraft furnace recovery boiler. **Tappi Journal**, vol. 4. no. 4, 2005.

COSTA, A.O.S; SILVA, S.C.; BARAÑANO, A.G. COSTA JR., E.F. Empirical Analysis of the Boiling Point Elevation of Eucalyptus Kraft Black Liquor. **O Papel**, outubro/October, pp.88-92, 2016.

DIEL C. L. **Modelagem matemática do processo de evaporação do licor negro proveniente do sistema de lavagem da polpação “kraft”**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, centro de Engenharias e Ciências Exatas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

DINCER I.; ROSEN M.A. Exergy. 2nd Ed., Oxford, **Elsevier**, 2013.

EPE (Empresa de Pesquisas Energéticas), **BEN** (Balanço energético nacional). Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf>. Acesso em 31/10/2016.

FORNELL, R.; BERNTSSON, 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.

FORS F.; NORD B. Report nº 209-1981. **National Swedish Board for Technical Development**, Stockholm, 1980.

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.

GRACE, T. M, 1992, “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.

HELUANE H., BLANCO A. M., HERNÁNDES M. R., BANDONI J. A. Simultaneous re-design and scheduling of multiple effect evaporator systems. **Computers & Operations Research**, v. 39, p. 2073–2086, 2012.

HIMMELBLAU, D.M.; RIGGS, J.B. **Engenharia Química – princípios e cálculos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

HYLAND, R. W., WEXLER, A. 1983. Formulations for the thermodynamic properties of saturated phases of H₂O from 173.15 K to 473.15 K. *ASHRAE Transactions* 89(2A): 500-519.

JACINTO L. O., PINHEIRO O. S, COSTA JR E. F, COSTA A. O. S. Seleção de variáveis e análise de dados industriais a serem usados na proposta de descrição matemática empírica para o coeficiente global de troca térmica em evaporador Kraft. *Blucher Proceedings, VI Encontro Científico de Física Aplicada*, v. 2, n. 1, 2015.

KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 204, p. 326 e 342, 2015.

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.

KOTAS, T. K. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. 1st Edition, Butterworth-Heinemann, 1985.

KVAERNER, Projeto: Klabin, Recovery Boiler Upgrade **In: Kvaerner Pulping AB**, pp.29, 1997.

MACEDO, J.C.F. **Análise Térmica e ambiental da queima do lodo primário da fabricação de papel e celulose em caldeira de biomassa à grelha**. 216 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

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: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP**, 44, 2020, São Paulo – SP.

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.

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.

MATEOS-ESPEJEL, E.; SAVULESCUB, 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, 2020.

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. 98-200, 2013.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N. “**Princípios de termodinâmica para engenharia**”, Rio de Janeiro: LTC, 2006.

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 10/01/2017.

PASSINI R. J. **Análise exergetica 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: 06/07/2017.

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

REIS, H. M. **Análise Exergetica 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: 06/07/2017.

SANTOS, M. T. **Análise exergetica 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 05/06/2017.

SHREVE R. N., BRINK J. A. **Indústrias de Processos Químicos**, 4a ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.

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: 06/07/2017.

SILVA, S. C.; COSTA JUNIOR, E. F.; COSTA, A. O. S. Proposta de análise exergetica de um sistema industrial real presente na rota kraft de obtenção de celulose. **In: II Seminário de Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo**, 2012, Alegre – ES. V 2, 2012, P. 6.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**, 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA A. H. C. B. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Papel e Celulose - Série P+L**. CETESB/ EINP, São Paulo, 2008.

SZARGUT, J. 1988. **Exergy analyses of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes**. Hemisphere publishing Corporation, USA.

UTLU Z.; KINCAY O. An assessment of a pulp and paper mill through energy and exergy analyses. **Energy**, v. 57, p. 565 - 573, 2013.

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.

VAKKILAINEN, E. K. **Kraft recovery boilers - Principles and Practice**. suomen soodakattilayhdistys r.y. 2005. Disponível em: < <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/201915/KRBFull.pdf?sequence=2>> Acesso em: 05/06/2017.

VENKATESH, V., NGUYEN, X. N. Evaporation and Concentration of Black Liquor. **In: Green, R. P., Hough, G. (eds)**, Chemical Recovery in The Alkaline Pulping Processes, 3a ed., chapter 2, Atlanta, USA, TAPPI Press, 1992.

WALL, G. Exergy flows in industrial processes. **Energy (Oxford)**, v. 13 (2), p.197–208, 1988.

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

