

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/276266768>

Exergy, Concepts and Application (Exergia, Conceituação e Aplicação)

Chapter · January 2013

DOI: 10.13140/RG.2.1.1088.8804

CITATION

1

READS

1,038

2 authors:



Pablo Silva Ortiz

University of São Paulo

6 PUBLICATIONS 30 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Daniel Flórez-Orrego

University of São Paulo

70 PUBLICATIONS 169 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



EEA_EIM**2_PSO [View project](#)



Exergy assesement of biogas production and usage in sugarcane distilleries [View project](#)

EXERGIA

Conceituação e Aplicação

Pablo A. Silva Ortiz

Daniel A. Flórez-Orrego



Departamento de Engenharia Mecânica

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

2013

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	<u>1</u>
2. CONCEITOS PRELIMINARES: VIZINHANÇA, AMBIENTE E ESTADO MORTO	<u>2</u>
3. FORMAS DE EXERGIA E INTERAÇÕES EXERGÉTICAS	<u>3</u>
4. BALANÇOS DE EXERGIA	<u>16</u>
5. IRREVERSIBILIDADE E PRINCÍPIO DA DIMINUIÇÃO DA EXERGIA	<u>17</u>
6. RENDIMENTO EXERGÉTICO	<u>19</u>
7. REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS E DIAGRAMAS DE EXERGIA	<u>20</u>
8. ANÁLISE TERMOECONÔMICA E EXERGOECONÔMICA	<u>23</u>
AGRADECIMENTOS	<u>26</u>
REFERÊNCIAS	<u>27</u>

1. Introdução.

A exergia representa o trabalho máximo que pode ser obtido quando uma quantidade de matéria é levada ao estado de equilíbrio termodinâmico (mecânico, térmico e químico) com o meio ambiente, envolvendo interações apenas com os componentes do meio ambiente através de processos reversíveis (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). Daí que esta grandeza também seja conhecida como disponibilidade ou potencial máximo de trabalho de uma substância, quando definido o ambiente no qual se encontra.

Segundo Rant (1956), a energia se compõe de uma parte disponível para produzir trabalho útil, chamada de exergia, e de uma quantidade de energia que não está disponível para a realização de trabalho, conhecida como anergia. Contudo, a fim de evitar o possível mal-entendido de que a exergia só fosse útil em problemas que envolvessem diretamente a produção ou consumo de trabalho, Gaggioli (1980a; 1980b) conceituou a exergia como “uma propriedade que mede a máxima capacidade que uma substância/fluxo possui de causar mudanças; um potencial que existe porque a substância/fluxo não está em equilíbrio estável com seu ambiente”. É importante notar que a exergia, ao contrario da energia, não está sujeita a uma Lei de Conservação: As irreversibilidades que podem surgir no processo real destroem pelo menos parte da exergia. De fato, muitas das situações nas quais o que no jargão popular se conhece como energia é, na verdade, a exergia.

O conceito de exergia começou a ser introduzido há dois séculos quando Sadi Carnot (1824) desenvolveu o primeiro trabalho que estabeleceu as bases do Segundo Princípio da Termodinâmica, por meio da ideia de quantificar o trabalho máximo que podia ser obtido nas máquinas de vapor. Os primeiros enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica foram propostos por Clausius (1850), Kelvin e Planck (1897), e mais formalmente por Carathéodory (1909). Entretanto Gibbs e Maxwell, na segunda metade do século XIX, continuando com o trabalho de Carnot, deram forma ao conceito de energia disponível, que definiram como a propriedade pela qual se mede a capacidade de causar mudanças, devido ao desequilíbrio com o meio ambiente da respectiva substância analisada (KOTAS, 1985).

Segundo Tsatsaronis (1993), apesar da análise exergética ser considerada uma ferramenta recente de análise de sistemas energéticos, os primeiros fundamentos foram introduzidos no final do século XIX e começo do século XX. Gouy (1881) e Stodola (1898) desenvolveram as ideias básicas dos conceitos de energia utilizável, no entanto somente entre 1930 a 1960, com os trabalhos de Bosnjakovic na Europa e Keenan nos Estados Unidos, começou a se perfilar o desenvolvimento da análise exergética moderna. Esse último usou o conceito de exergia para distribuir os custos da eletricidade e o vapor que se produzia em uma planta de cogeração, visando obter o valor econômico do vapor de água em base exergética.

Na Tabela 1 é apresentada a evolução do termo de exergia, introduzido finalmente por Rant em 1956 e adotado definitivamente no 4º Simpósio Internacional em Análise de Segunda Lei para Sistemas Térmicos, realizado em Roma em Maio de 1987 (GALLO, 1990).

Tabela 1.1. Evolução do termo exergia (OLIVEIRA JR., 2013).

Ano	Autor	Designação
1824	Carnot	Puissance motrice du feu
1872	Thomson (Kelvin)	Motivity
1873	Gibbs	Available energy of the body and medium
1881	Gouy	Energie utilisable
1898	Stodola	Freie technische energie
1925	Debaufre	Available energy
1935	Bonsjakovic	Technische arbeitsfähigkeit
1944	Thring	Virtue of energy
1953	Schmidt	Technische maximale arbeit
1955	Gibert	Energie non dégradée
1956	Grigull	Ekthalpie
1956	Rant	EXERGIE

A seguir são definidos alguns conceitos preliminares necessários para a determinação da propriedade exergia e a aplicação da análise exérgica.

2. Conceitos Preliminares: Vizinhança, ambiente e estado morto.

Por definição, a vizinhança é tudo aquilo que está por fora das fronteiras do sistema; as vizinhanças imediatas são a porção da vizinhança que é afetada pelo processo, e o ambiente é a região que se acha além da vizinhança imediata, cujas propriedades podem ser consideradas constantes e não afetadas pelo processo.

O estado morto restrito é aquele estado no qual a pressão e a temperatura são iguais às do ambiente, enquanto a velocidade e a elevação do sistema são nulas em relação ao nível de referência do ambiente. Além disso, não existem potenciais de trabalho como tensões superficiais, efeitos eletromagnéticos nem elétricos. As propriedades do estado morto restrito representam-se com o subscrito o : P_o , T_o , h_o , s_o , u_o , B_o , V_o . Por outro lado, o estado morto absoluto é aquele para o qual se satisfazem as mesmas condições do estado morto restrito e, além disso, o sistema se acha em equilíbrio químico com o ambiente, ou seja, a composição e a concentração do sistema não produziriam nenhum tipo de trabalho associado ao potencial químico ou a diferença entre as pressões parciais dos componentes do sistema e do ambiente. A atmosfera, por exemplo, possui uma grande quantidade de energia, porém ao se encontrar no estado do ambiente sua exergia é zero.

Ao ser definida como o trabalho máximo que um sistema pode desenvolver ao evoluir até o estado de equilíbrio termomecânico e químico com o ambiente, a exergia é uma propriedade da combinação entre o sistema e o meio ambiente, e não exclusivamente do sistema. Assim, uma vez definido o meio ambiente, a exergia pode ser considerada uma propriedade do sistema (MORAN; SHAPIRO, 2006).

3. Formas de exergia e interações exergéticas.

Na ausência de efeitos de ordem nuclear, magnética, elétrica e de tensão de superfície, a exergia total de um sistema B^T pode ser dividida em quatro componentes: exergia física, B^{PH} , exergia cinética, B^K , exergia potencial, B^P , e exergia química, B^{CH} , ou seja:

$$B^T = B^P + B^K + B^{PH} + B^{CH} \quad (3.1)$$

Na Fig. 3.1 é apresentado um esquema da classificação das formas da exergia. Dependendo da análise exergética em questão, uma ou todas as formas de exergia resultam importantes na avaliação exergética de processos, enquanto sob certas hipóteses é possível desprezar as parcelas de menor grandeza, como a exergia cinética ou potencial, ou mesmo a exergia física, se comparada com a exergia química no caso de combustíveis industriais.

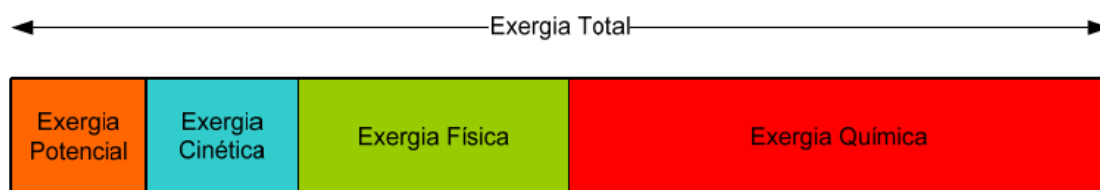


Figura 3.1. Parcelas da exergia total (PELLEGRINI, 2008).

3.1. Exergia cinética.

A energia cinética é uma forma de energia mecânica, portanto pode ser convertida completamente em trabalho. A exergia associada à energia cinética de um sistema é a mesma energia sem levar em conta a temperatura e a pressão do meio ambiente (CENGEL; BOLES, 2006). A expressão que determina a exergia associada à energia cinética é dada pela Eq. (3.2):

$$B^K = m \frac{v^2}{2} \quad (3.2)$$

Sendo v a velocidade relativa do sistema com respeito a um sistema de referência estático no ambiente.

3.2. Exergia potencial.

A energia potencial também é uma forma de energia mecânica, de modo que pode converter-se completamente em trabalho. A exergia associada à energia potencial é igual à própria exergia sem ter em conta a temperatura ou a pressão do meio ambiente. A expressão que determina a exergia associada à energia potencial vem dada pela Eq. (3.3)

$$B^P = mgz \quad (3.3)$$

Sendo g a aceleração gravitacional e z a elevação do sistema relativa a um nível de referência no ambiente.

3.3. Exergia física.

Define-se a exergia termomecânica, também conhecida como exergia física, como o trabalho máximo que pode ser obtido quando certa porção de substância/ fluxo é trazida ao estado de equilíbrio termomecânico com o meio ambiente, por meio de processos reversíveis. Nesse estado diz-se que o sistema se encontra no estado morto restrito, no qual a energia termomecânica ou física é nula (GALLO, 1990).

É possível desenvolver uma expressão para a exergia física a partir da combinação da Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica para um sistema (i.e., porção de substância sem fluxos de massa através de sua fronteira), o qual pode realizar trabalho de fronteira e também transferir calor para uma máquina térmica, ambos de forma reversível, evoluindo desde o estado (P, T) até o estado (P_o, T_o) , como ilustrado na Fig. 3.2. Da Primeira Lei tem-se:

$$\delta Q - \delta W = dU \quad (3.4)$$

$$\delta W = PdV = (P - P_o)dV + P_o dV = \delta W_{P, \text{Útil}} + P_o dV \quad (3.5)$$

Onde P e P_o são respectivamente a pressão absoluta do sistema e a pressão atmosférica, e $\delta W_{P, \text{Útil}}$ é o trabalho útil que pode fazer o sistema pistão, subtraindo o trabalho necessário para deslocar a atmosfera. Além disso, com o intuito de realizar trabalho reversível a partir da troca de calor com as vizinhanças a T_o , usa-se uma máquina térmica à qual se transfere calor desde o sistema. Da Segunda Lei, e por se tratar de uma troca de calor reversível, a eficiência da máquina térmica e a troca de calor podem definir-se como:

$$\eta = 1 - \frac{T_o}{T} \quad (3.6)$$

$$\delta Q = TdS \quad (3.7)$$

Segue que o trabalho produzido pela máquina térmica é:

$$\delta W_{MT} = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \delta Q \quad (3.8)$$

$$\delta W_{MT} = \delta Q - T_o dS \quad (3.9)$$

Substituindo as expressões (3.5) e (3.7) para δW e δQ na Eq. (3.4) da Primeira Lei, obtém-se:

$$\delta W_{\text{Total}} = \delta W_{P, \text{Útil}} + \delta W_{MT} = -dU - P_o dV + T_o dS \quad (3.10)$$

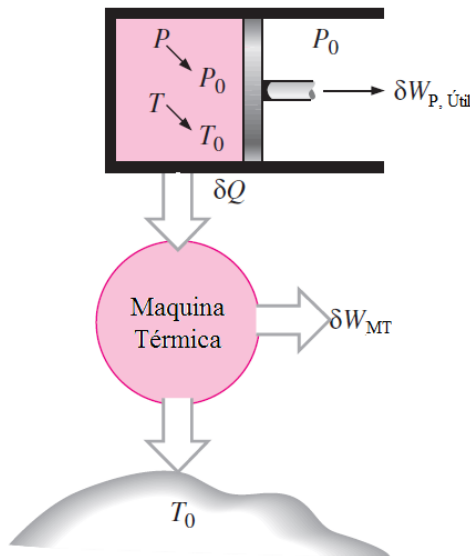


Figura 3.2. Dedução da exergia física de um sistema. Adaptado de Cengel e Boles (2006).

Assim, a exergia física pode ser determinada pela integração desde o estado inicial até o estado final, resultando:

$$B^{PH} = \Delta U + P_o \Delta V - T_o \Delta S \quad (3.11)$$

Note-se que a exergia de um sistema é positiva ou zero, mas nunca é negativa. Inclusive um sistema a menor temperatura ($T < T_o$) ou pressão ($P < P_o$) que o ambiente tem a possibilidade de produzir trabalho. Assim, para um sistema, a exergia física ainda pode ser dada por:

$$B^{PH} = \int mc_v dT + \int \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV + P_o \int dV - T_o \left[\int mc_v \frac{dT}{T} + \int \frac{P}{T} dV \right] \quad (3.12)$$

Para um gás ideal com calores específicos constantes, tem-se que:

$$B^{PH} = \underline{mc_v(T - T_o)} + P_o(V - V_o) - T_o \left[\underline{mc_v \ln\left(\frac{T}{T_o}\right)} + mR \ln\left(\frac{V}{V_o}\right) \right] \quad (3.13)$$

Onde os termos sublinhados são reconhecidos como a parcela térmica e os termos não sublinhados como a parcela mecânica da exergia física.

No caso do volume de controle (i.e., porção do espaço com fluxos de massa através de sua fronteira), outros mecanismos de transferência de exergia como a entrada ou saída de massa devem ser considerados (Fig. 3.3). Ditas massas são sistemas em movimento, portanto o cálculo de sua exergia deve conter a exergia de fluxo, além das parcelas de exergia calculadas anteriormente para sistemas estacionários (física, cinética e potencial).

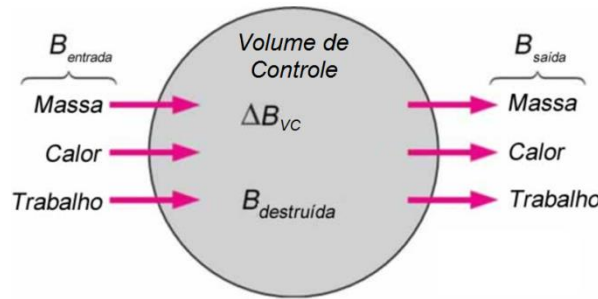


Figura 3.3. Balanço de exergia para um volume de controle (CENGEL; BOLES, 2006).

Para determinar a exergia que possui uma massa em movimento, deve adicionar-se o trabalho ou exergia de fluxo requerido para empurrar certa quantidade de massa dentro ou fora do volume de controle:

$$W_{fluxo} = (P - P_o)V \quad (3.14)$$

Somando a Eq. (3.14) à Eq. (3.11) obtida para um sistema, anulando os termos semelhantes com sinal contrario e rearranjando-os adequadamente, obtém-se:

$$B^{PH} = U + PV - U_o - P_oV_o - T_o(S - S_o) = H - H_o - T_o(S - S_o) \quad (3.15)$$

Note que para uma massa em movimento, a exergia física ainda pode ser expressa na forma:

$$B^{PH} = \int mc_p dT + \int \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP - T_o \left[\int mc_p \frac{dT}{T} - \int \frac{V}{T} dP \right] \quad (3.16)$$

Para um gás ideal com calores específicos constantes, tem-se que:

$$B^{PH} = mc_p \left[(T - T_o) - T_o \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) \right] - mT_o R \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (3.17)$$

Onde os termos em colchetes são reconhecidos como a parcela térmica e o segundo termo como a parcela mecânica da exergia física.

Embora na sua dedução tenha sido assumido que o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico com o ambiente por meio de processos reversíveis, a determinação da exergia física segundo as expressões (3.11) e (3.15) independe do tipo de processo e da natureza das interações do sistema com as vizinhanças, devido a que sendo uma propriedade, a exergia somente é função do estado inicial e final especificado.

3.4. O Estado morto Restrito e Absoluto e a Exergia química.

Para efeitos práticos, o ambiente pode ser considerado como um corpo (ou meio) que sofre processos internamente reversíveis e não experimenta variações em suas propriedades. É geralmente modelado como um sistema compressível simples, extenso e uniforme. Assim, este ambiente conceitual não possui nenhum gradiente de pressão ou temperatura, energia química, cinética, potencial ou eletromagnética. Nesse sentido, não há a menor possibilidade de se produzir trabalho proveniente de qualquer forma de interação entre as partes do ambiente. Na prática da análise exérgica se utiliza o meio ambiente como referência com a finalidade de avaliar a exergia. A utilização de um estado termodinâmico de referência estático, onde suas propriedades não sofrem a influencia do sistema analisado, é questionado por alguns autores. Segundo Serova e Brodianski (2004) o ambiente assim definido não se comporta bem em diversos casos, especialmente quando o sistema interage com dois meios diferentes ao mesmo tempo. Apesar das críticas, a utilização do ambiente de referência conforme proposto é a forma mais adequada para atingir os objetivos principais da análise exérgica, sendo que a variação do meio ambiente só se torna importante em alguns casos específicos.

Um sistema e o ambiente se encontram no estado de equilíbrio termomecânico quando a pressão e temperatura do sistema são iguais à pressão e temperatura do ambiente, isto é, para uma composição e uma concentração de espécies dadas, o sistema sofre um processo desde o estado (P, T) até atingir o estado morto restrito, dado pelas condições (P_o, T_o) . O máximo trabalho que pode ser realizado ao levar o sistema entre esses dois estados foi definido como a exergia física do sistema.

Ainda no estado morto restrito, quando a composição ou concentração dos componentes do sistema são diferentes das condições no ambiente, o sistema é capaz de produzir uma quantidade de trabalho útil.

Em outras palavras, se os componentes do sistema a (P_o, T_o, μ_i) podem interagir com os componentes do ambiente a $(P_o, T_o, \mu_i^e)^1$, é possível produzir uma quantidade de trabalho adicional por meio de reações químicas e processos reversíveis, por exemplo, em uma célula combustível ideal. O estado final de equilíbrio assim atingido é definido como estado morto absoluto (OLIVEIRA JR., 2013). Nesse sentido, o trabalho máximo produzido define-se como a exergia química do sistema. Depois de o sistema atingir o estado morto absoluto não há nenhuma possibilidade de realizar trabalho.

Na Fig. 3.4 apresenta-se um esquema que relaciona a exergia física, a exergia química e a exergia total de um sistema ou fluxo.

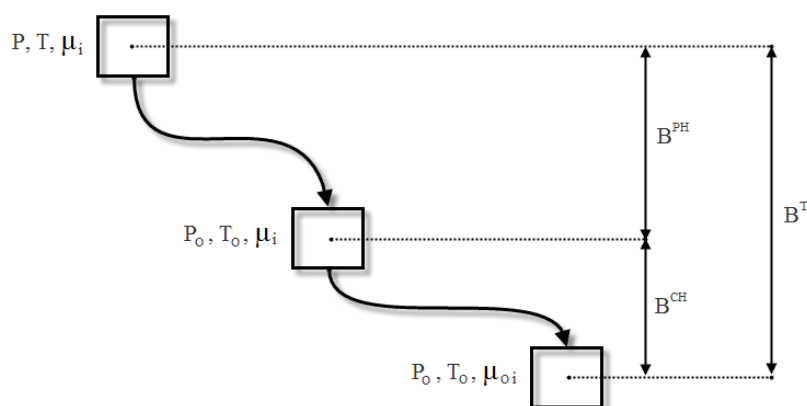


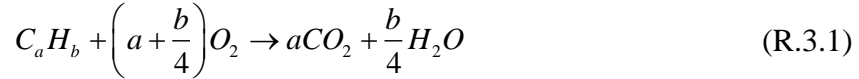
Figura 3.4. Esquemática da exergia física, química e total (OLIVEIRA JR., 2013).

Os valores da pressão e a temperatura do ambiente, P_o e T_o , são geralmente selecionados como condições ambientais normais, 1atm e 298K, enquanto o estado de referência para a composição ou concentração das substâncias no meio ambiente depende da escolha de um estado de referência apropriado.

3.4.1. Trabalho reversível e exergia química.

A exergia química pode ser definida alternativamente como o trabalho teórico mínimo para formar uma quantidade de matéria a partir das substâncias presentes no ambiente por meio de processos reversíveis (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). A partir da reação estequiométrica dada por (R.3.1), e o balanço combinado de energia Eq.(3.18) e entropia Eq.(3.19), pode-se determinar a exergia química de um hidrocarboneto, $C_a H_b$, para uma célula de combustível ideal que opera em regime permanente (Fig. 3.5), tem-se:

¹ Para produzir os mesmos componentes presentes no ambiente, cada um deles a sua respectiva pressão parcial e temperatura no ambiente.



$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}_F} = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_F} + \bar{h}_F + \left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{h}_{O_2} - a \bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{h}_{H_2O} \quad (3.18)$$

$$\frac{(\dot{Q}/\dot{n}_F)}{T_O} + \bar{s}_F + \left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{s}_{O_2} - a \bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{s}_{H_2O} + \frac{\dot{S}_{ger}}{\dot{n}_F} = 0 \quad (3.19)$$

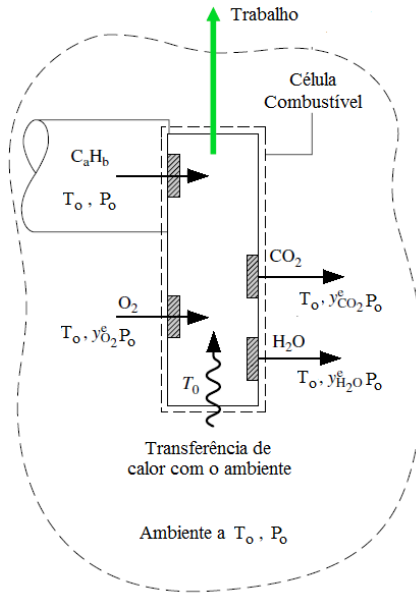


Figura 3.5. Célula de combustível usada para a determinação da exergia química de um hidrocarboneto. Adaptado de Moran e Shapiro (2006).

Eliminando os termos da troca de calor com o ambiente e anulando o termo \dot{S}_{ger} para obter o trabalho máximo reversível, obtém-se:

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}_F} = \left[\bar{h}_F + \left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{h}_{O_2} - a \bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{h}_{H_2O} \right] - T_O \left[\bar{s}_F + \left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{s}_{O_2} - a \bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{s}_{H_2O} \right] \quad (3.20)$$

Com \bar{h} e \bar{s} sendo a entalpia e a entropia absoluta das espécies. Devido a que, por definição, o máximo trabalho reversível é igual à exergia química do combustível, escreve-se:

$$\bar{b}_F^{CH} = \left[\bar{h}_F + \left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{h}_{O_2} - a \bar{h}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{h}_{H_2O} \right] - T_O \left[\bar{s}_F + \left(a + \frac{b}{4}\right) \bar{s}_{O_2} - a \bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{s}_{H_2O} \right] \quad (3.21)$$

Ou em termos da função de Gibbs molar absoluta, $\bar{g}(T, P) = \bar{g}_f^\circ(T_{ref}, P_{ref}) + \Delta \bar{g}(T, P)$:

$$\bar{b}_F^{CH} = \left[\bar{g}_F + \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{g}_{O_2} - a \bar{g}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{g}_{H_2O} \right]_{T_O, P_O} + R_u T_O \ln \left(\frac{(y_{O_2}^e)^{a+b/4}}{(y_{CO_2}^e)^a \cdot (y_{H_2O}^e)^{b/2}} \right) \quad (3.22)$$

Sendo y_i^e é a fração molar do componente i no ambiente. No caso muito particular quando $(T_O, P_O) = (T_{ref}, P_{ref})$ obtém-se:

$$\bar{b}_F^{CH} = -\Delta G^O + R_u T_O \ln \left(\frac{(y_{O_2}^e)^{a+b/4}}{(y_{CO_2}^e)^a \cdot (y_{H_2O}^e)^{b/2}} \right) \quad (3.23)$$

Com ΔG^O é a função de Gibbs da reação a (T_O, P_O) , calculada a partir das funções de Gibbs de formação tabeladas.

Um raciocínio análogo pode ser feito para determinar a exergia química de outras substâncias. Para o monóxido de carbono resulta que:

$$\bar{b}_{CO}^{CH} = \left[\bar{g}_{CO} + \frac{1}{2} \bar{g}_{O_2} - \bar{g}_{CO_2} \right]_{T_O, P_O} + R_u T_O \ln \left(\frac{(y_{O_2}^e)^{1/2}}{(y_{CO_2}^e)} \right) \quad (3.24)$$

Para a água, sendo normalmente líquida no estado $T_O = 298K$ e $P_O = 1 atm$, e como vapor na temperatura ambiente $T_O = 298K$ e à pressão $P_{H_2O} = y_{H_2O}^e P_O$, tem-se que:

$$\bar{b}_{H_2O}^{CH} = \left[\bar{g}_{H_2O(l)} - \bar{g}_{H_2O(g)} \right]_{T_O, P_O} + R_u T_O \ln \left(\frac{1}{y_{H_2O}^e} \right) \quad (3.25)$$

Para o nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono, todos eles presentes no ambiente, considerados como gases perfeitos às condições de $T_O = 298K$ a $P_i = y_i^e P_O$, a exergia química calcula-se como:

$$\bar{b}_i^{CH} = R_u T_O \ln \left(\frac{1}{y_i^e} \right) \quad (3.26)$$

Por último, para determinar a exergia química, no caso de uma mistura de gases perfeito ou soluções ideais, é empregada a Eq. (3.27) (MORAN; SHAPIRO, 2006):

$$\bar{b}_{mix}^{CH} = \sum y_i \cdot \bar{b}_i^{CH} + R_u T_O \sum y_i \ln(y_i) \quad (3.27)$$

Sendo \bar{b}_i^{CH} é a exergia química padrão da substância i à pressão P_O e temperatura T_O .

3.4.2. Exergia química padrão.

O meio ambiente pode ser modelado como um conjunto de substâncias em equilíbrio que existem de forma natural e em concentrações específicas (KOTAS, 1995). A fim de evitar a possibilidade de desenvolver trabalho das interações entre as diferentes substâncias do ambiente, as substâncias de referência devem estar em equilíbrio mútuo (MORAN; SHAPIRO, 2006). Estas substâncias possuem uma concentração padrão que tenta refletir da forma mais aproximada possível a composição química do ambiente, classificando-se em três tipos (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988): os componentes gasosos da atmosfera terrestre, as substâncias sólidas da crosta terrestre e as substâncias iônicas e não iônicas dos oceanos (Fig. 3.6). A definição do estado de referência padrão e a exergia química padrão dos componentes do ambiente permite uma aplicação geral do método exergético nos processos químicos e nos processos que envolvem interações químicas com o ambiente.

Na análise exergética das substâncias gasosas, as substâncias de referência mais relevantes são o oxigênio, o nitrogênio (ambos sob a forma molecular), o dióxido de carbono e o vapor de água, além de outros componentes como gases nobres em menores proporções.

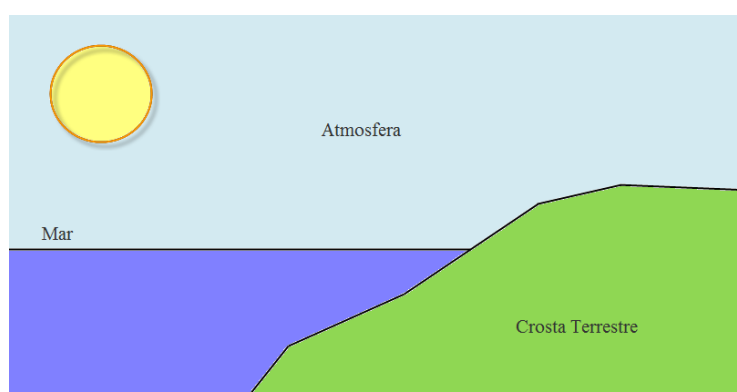


Figura 3.6. Substâncias de referência da atmosfera (SZARGUT *et al*, 1988).

Dois modelos foram propostos para a determinação da exergia química padrão das substâncias de referência no ambiente (AHRENDTS, 1977; SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). As diferenças básicas entre estes modelos são as condições de pressão atmosférica P_o selecionada (1.019atm e 1atm), assim como nas hipóteses básicas do equilíbrio químico entre os diferentes componentes. Na Tabela 3.1 mostram-se os valores da exergia química padrão molar para algumas substâncias em cada um dos modelos:

Tabela 3.1. Exergia química molar padrão (kJ/kmol) para diferentes substâncias no ambiente a $T_o = 298K$ e P_o (MORAN; SHAPIRO, 2006).

Substance	Formula	Model I ^a	Model II ^b
Nitrogen	N ₂ (g)	640	720
Oxygen	O ₂ (g)	3,950	3,970
Carbon dioxide	CO ₂ (g)	14,175	19,870
Water	H ₂ O(g)	8,635	9,500
Water	H ₂ O(l)	45	900
Carbon (graphite)	C(s)	404,590	410,260
Hydrogen	H ₂ (g)	235,250	236,100
Sulfur	S(s)	598,160	609,600
Carbon monoxide	CO(g)	269,410	275,100
Sulfur dioxide	SO ₂ (g)	301,940	313,400
Nitrogen monoxide	NO(g)	88,850	88,900
Nitrogen dioxide	NO ₂ (g)	55,565	55,600
Hydrogen sulfide	H ₂ S(g)	799,890	812,000
Ammonia	NH ₃ (g)	336,685	337,900
Methane	CH ₄ (g)	824,350	831,650
Ethane	C ₂ H ₆ (g)	1,482,035	1,495,840
Methyl alcohol	CH ₃ OH(g)	715,070	722,300
Methyl alcohol	CH ₃ OH(l)	710,745	718,000
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH(g)	1,348,330	1,363,900
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH(l)	1,342,085	1,357,700

À pressão e temperatura de referência (25°C e 1atm), o estado termodinâmico estável para a água é o líquido comprimido. Note-se que para o caso da água, duas exergias químicas padrão são reportadas na Tabela 3.1. O estado gasoso é um estado fictício no qual se assume que a substância se comporta como um gás ideal à temperatura e pressão de referência.

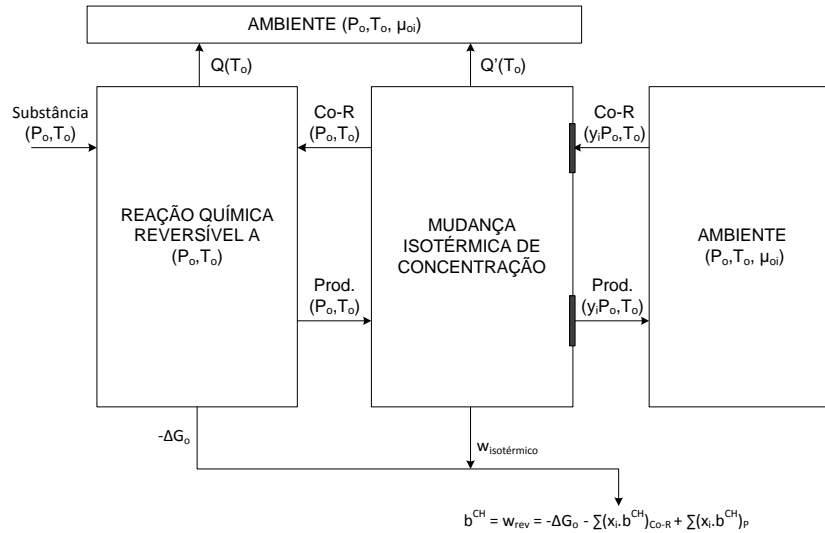
Para as substâncias que não se encontram no ambiente de referência, por exemplo, hidrocarbonetos, é possível determinar a exergia química padrão conhecendo o valor da energia livre de Gibbs da substância (F) e a exergia química padrão dos componentes no ambiente, segundo a Eq. (3.28):

$$\bar{b}_F^{CH} = \left[\bar{g}_F + \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{g}_{O_2} - a \bar{g}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{g}_{H_2O(l)} \right]_{T_o, P_o} + a \bar{b}_{CO_2}^{CH} + \frac{b}{2} \bar{b}_{H_2O(l)}^{CH} - \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{b}_{O_2}^{CH} \quad (3.28)$$

Estes conceitos podem ser estendidos ao cálculo da exergia química padrão de qualquer substância, o qual é feito a partir da Eq. (3.29):

$$\bar{b}_F^{CH} = -\Delta G_{T_o, P_o}^O + \sum_P (x_i \cdot \bar{b}^{CH}) - \sum_R (x_i \cdot \bar{b}^{CH}) \quad (3.29)$$

Na Fig. 3.7 se representa esquematicamente a metodologia de cálculo da exergia química de qualquer substância a (T_o, P_o) .



Co-R: Correagentes

Fig. 3.7. Esquema do processo de obtenção da exergia química (OLIVEIRA JR., 2013).

Alternativamente, a exergia química de um combustível poder ser determinada se é conhecido seu poder calorífico superior (considerando água líquida nos produtos da reação) e os valores da entropia absoluta, assim como também a exergia química padrão dos componentes no ambiente, Eq. (3.30):

$$\begin{aligned} \bar{b}_F^{CH} = PCS|_{T_o, P_o, molar} - T_o \left[\bar{s}_F + \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{s}_{O_2} - a \bar{s}_{CO_2} - \frac{b}{2} \bar{s}_{H_2O} \right]_{T_o, P_o} \\ + a \bar{b}_{CO_2}^{CH} + \frac{b}{2} \bar{b}_{H_2O(l)}^{CH} - \left(a + \frac{b}{4} \right) \bar{b}_{O_2}^{CH} \end{aligned} \quad (3.30)$$

3.4.3. Exergia química padrão de substâncias complexas e combustíveis industriais.

Como foi dito, a exergia química padrão de uma substância que não se encontra presente no ambiente pode ser calculada considerando-se uma reação ideal dessa substância com as substâncias de referência presentes no ambiente, para as quais a exergia química é conhecida. No entanto, os combustíveis sólidos e líquidos estão compostos por misturas de diferentes componentes químicos dos quais geralmente se desconhece sua composição exata. Para esses casos, Szargut e Styrylska (1988) estabeleceram que a relação entre a exergia química e o poder calorífico inferior do combustível, chamada de φ , é a mesma que para qualquer substância pura com as mesmas relações atômicas H/C , O/C , N/C , e em alguns casos S/C (KOTAS, 1995). A seguir, apresentam-se algumas correlações propostas para o cálculo de φ .

- Para combustíveis fósseis sólidos compostos por substâncias orgânicas secas com C, H, O e N em sua composição química, e com $O/C < 0,667$ (Não aplicável para madeira):

$$\varphi_{\text{seco}} = 1,0437 + 0,1882(H/C) + 0,0610(O/C) + 0,0404(N/C) \quad (3.31)$$

- Para combustíveis fósseis sólidos compostos por substâncias orgânicas secas com C, H, O e N em sua composição química, e com $0,667 < O/C < 2,67$ (Aplicável para madeira):

$$\varphi_{\text{seco}} = \frac{1,0438 + 0,1882(H/C) - 0,2509(O/C)(1 + 0,7256(H/C)) + 0,0383(N/C)}{1 - 0,3035(O/C)} \quad (3.32)$$

Quando o combustível contém umidade ou enxofre, a exergia química determina-se segundo a expressão:

$$\begin{aligned} \bar{b}_F^{CH} &= [PCI + w \cdot h_{lv}]_{\text{agua}} \cdot \varphi_{\text{seco}} + [\bar{b}^{CH} - PCI]_{\text{enxofre}} \cdot s \\ &= [PCI + w \cdot 2442]_{\text{agua}} \cdot \varphi_{\text{seco}} + 9417 \cdot s \quad [kJ/kg] \end{aligned} \quad (3.33)$$

- Para substâncias líquidas como derivados do petróleo usa-se a correlação:

$$\varphi_{\text{seco}} = 1,0401 + 0,1728(H/C) + 0,0432(O/C) + 0,2169(S/C)(1 - 2,0628(H/C)) \quad (3.34)$$

A Tabela 3.2 mostra os valores típicos de φ para alguns combustíveis industriais e para outras substâncias combustíveis.

Tabela 3.2 Valores típicos de φ para alguns combustíveis industriais e substâncias combustíveis. Adaptado de Kotas (1995).

Combustível	$\varphi = \frac{\bar{b}^{CH}}{PCI}$
Coque	1,05
Carvão – diferentes tipos	1,06-1,10
Madeira	1,15-1,30
Óleos combustíveis e Petróleo	1,04-1,08
Gás Natural	1,04±0,5%
Gás da gaseificação do Carvão	1,00±1%
Hidrogênio	0,985
Monóxido de Carbono	0,973
Enxofre (rômbico)	2,017

3.5. Interações exergeticas.

A exergia, assim como a energia, pode ser transferida na fronteira para ou desde o sistema/volume de controle, durante um processo, por três formas diferentes: *calor, trabalho e fluxo de massa*.

A transferência de exergia associada à transferência de calor pode ser determinada como:

$$B^Q = \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \delta Q \quad (3.35)$$

Com base na equação anterior, é possível escrever a entropia em função da transferência de calor e a exergia associada à dita transferência (disponibilidade), com o qual pode obter-se uma ideia mais clara da entropia como uma medida de algo que não se encontra disponível (GYFTOPOULOS; BERETTA, 1991):

$$B^Q = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) Q \rightarrow B^Q = Q - T_o S \rightarrow S = \frac{1}{T_o} (Q - B^Q) \quad (3.36)$$

Sendo que o trabalho é considerado um tipo de energia ordenada (Fig. 3.8), a exergia associada à interação do tipo trabalho é equivalente ao trabalho realizado por ou sobre o sistema, exceto se o sistema for deformável, em cujo caso se deve subtrair a exergia utilizada para deslocar a atmosfera, assim:

$$B^W = \begin{cases} W - P_o \Delta V & \text{para trabalho de fronteira} \\ W & \text{para qualquer outro tipo de trabalho} \end{cases} \quad (3.37)$$

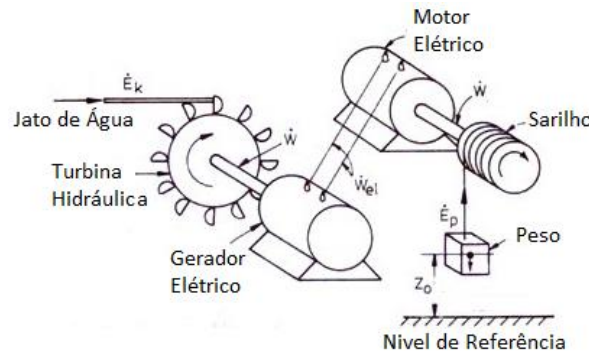


Figura 3.8. Trabalho como exergia ordenada (KOTAS, 1995).

Por último, sendo que a massa contém exergia, assim como energia e entropia, e sua grandeza é proporcional à mesma, o fluxo de massa também é um mecanismo de transferência de exergia. Define-se a transferência de exergia física associada à transferência da energia com a massa como:

$$B^M = m[(h - h_o) - T_o(s - s_o)] \quad (3.38)$$

4. Balanços de exergia.

Como foi dito, a exergia não é uma propriedade conservativa. No entanto, isso não impede que possa ser feito o balanço dessa propriedade para um sistema e para um volume de controle que sofre qualquer tipo de iterações como as mencionadas anteriormente.

O balanço de exergia para um sistema que evolui desde um estado 1 até um estado 2 pode ser escrito de acordo com a Eq. (4.1):

$$B_{1-2}^Q - B_{1-2}^W - B_{dest} = \Delta B_{sist,1-2}^{PH} + \Delta B_{sist,1-2}^K + \Delta B_{sist,1-2}^P + \Delta B_{sist,1-2}^{CH} \quad (4.1)$$

Ou bem,

$$\begin{aligned} \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \delta Q - (W - P_o \Delta V) - B_{dest} \\ = \Delta U_{1-2} + P_o \Delta V_{1-2} - T_o \Delta S_{1-2} + \Delta \left(m \frac{v^2}{2} \right)_{sist} + \Delta (mgz)_{sist} + \Delta B_{sist,1-2}^{CH} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Analogamente, o balanço de exergia para um volume de controle que evolui desde um estado 1 até um estado 2 pode ser determinado pela Eq. (4.3):

$$B_{1-2}^M + B_{1-2}^Q - B_{1-2}^W - B_{dest} = \Delta B_{VC,1-2}^{PH} + \Delta B_{VC,1-2}^K + \Delta B_{VC,1-2}^P + \Delta B_{VC,1-2}^{CH} \quad (4.3)$$

Ou por extenso pela Eq. (4.4):

$$\begin{aligned} \sum_e m \cdot b - \sum_s m \cdot b + \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \delta Q - (W - P_o \Delta V) - B_{dest} \\ = \Delta U_{VC,1-2} + P_o \Delta V_{VC,1-2} - T_o \Delta S_{VC,1-2} + \Delta \left(m \frac{v^2}{2} \right)_{VC} + \Delta (mgz)_{VC} + \Delta B_{VC,1-2}^{CH} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Sendo

$$b = (h - h_o) - T_o (s - s_o) + 1/2 (mv^2) + mgz + b^{CH} \quad (4.5)$$

Os dois últimos termos da Eq. (4.5), correspondentes às exergias cinética e potencial da massa que atravessa o volume de controle, podem ser geralmente desprezados em relação à parcela da exergia física. Destaca-se que a Eq. (4.5) considera que as propriedades na seção de entrada e saída do volume de controle não variam com o tempo. De outro modo, o primeiro e segundo termos da Eq. (4.4), teriam que ser obtidos pela integração ao longo do tempo.

Quando o sistema não sofre nenhuma deformação, o termo $P_o \Delta V$ é nulo e assim todo o trabalho desenvolvido pelo (ou exercido sobre) volume de controle é o mesmo trabalho útil.

Além disso, quando o volume de controle em questão não apresenta variações das propriedades termodinâmicas com o tempo em qualquer ponto (regime permanente) a Eq. (4.6) em termos de taxas de variação tem-se:

$$\dot{B}_{dest} = \sum_e \dot{m} \cdot b - \sum_s \dot{m} \cdot b + \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \frac{\delta Q}{dt} - \dot{W}_{util} \quad (4.6)$$

O termo \dot{B}_{dest} é conhecido como a taxa de destruição da exergia, resultado da degradação da energia e é diretamente proporcional à taxa de geração de entropia. Este termo representa a possibilidade perdida de gerar trabalho útil se conhece também como irreversibilidade ou “trabalho máximo perdido”, embora esse último não seja muito adequado. Na seção a seguir, é ilustrado o Teorema de Gouy e Stodola, qual relaciona a exergia destruída com a entropia gerada e uma propriedade do ambiente.

5. Irreversibilidade e Princípio da diminuição da exergia.

O trabalho reversível é a quantidade máxima de trabalho que pode ser feita (ou o trabalho mínimo que deve ser fornecido) quando um sistema experimenta um processo entre dois estados inicial e final especificados, interagindo somente com o ambiente. Quando o trabalho final é o mesmo estado morto, então o trabalho reversível é exatamente a exergia do sistema (CENGEL; BOLES, 2006).

As irreversibilidades ocorrem em qualquer tipo de processo natural e, de acordo com a Segunda Lei, são o fenômeno que impede a extração do máximo trabalho possível das diferentes fontes energéticas. De fato, nos processos naturais uma parte do potencial de trabalho é perdida devido às irreversibilidades, e dita quantidade é proporcional à geração de entropia (LUCIA, 2012). Assim, o desempenho de um sistema pode ser melhorado se a irreversibilidade é reduzida.

5.1 Teorema de Gouy-Stodola.

Segundo Gouy e Stodola, “Em qualquer sistema aberto, o ‘máximo trabalho perdido’ pela irreversibilidade, $W_{max,perdido}$, e a geração de entropia, S_{ger} , estão relacionados mutuamente pela expressão:

$$W_{perdido} = T_o \cdot S_{ger} \quad (5.1)$$

Onde T_o é a temperatura do ambiente” (LUCIA, 2012). O “máximo trabalho perdido” ou a irreversibilidade é uma medida do afastamento do estado final real do sistema de aquele outro estado que seria atingido se o sistema houvesse sofrido um processo reversível. Este termo equivale à exergia destruída, pelo qual esta pode ser expressa também como $\dot{B}_{ger} = T_o \cdot \dot{S}_{ger}$.

5.2 Irreversibilidade e trabalho reversível.

A partir da Eq. (5.2), é possível relacionar o trabalho reversível, o trabalho útil e as irreversibilidades para um sistema que produz trabalho:

$$I = W_{\max, \text{perd}} = B_{\text{dest}} = T_O S_{\text{ger}} = W_{\text{rev}} - W_{\text{util}} \quad (5.2)$$

Onde o trabalho reversível equivale à variação da exergia do sistema que evolui desde o estado 1 até o estado 2, sempre que a única troca de calor seja com o ambiente. Caso existisse uma serie de reservatórios (R) além do ambiente com os quais o sistema troca calor, o trabalho reversível se determinaria ao aplicar o principio de superposição, tratando os diferentes sistemas com os quais o sistema troca calor como sistemas independentes (MORAN; SHAPIRO, 2006):

$$W_{\text{rev}} = \Delta B_{\text{sist}, 1-2} + \int \left(1 - \frac{T_O}{T_R} \right) \delta Q_R \quad (5.3)$$

A irreversibilidade sempre é uma quantidade positiva ou nula, toda vez que em um processo irreversível que consome trabalho, o trabalho real consumido é maior que o trabalho mínimo ideal requerido. Se o trabalho é produzido, então o trabalho real sempre é menor que o trabalho máximo ideal produzido. Além disso, sempre que em um processo não seja realizado nenhum tipo de trabalho útil, a irreversibilidade é igual ao potencial de trabalho máximo, e todo o trabalho útil é desperdiçado (a energia é degradada e exergia é destruída). Isso acontece nos dispositivos de mistura de correntes, câmaras de combustão, fornos elétricos, trocadores de calor, atrito, entre outros.

Além disso, a disponibilidade ou exergia é uma função de estado, de modo que em um estado especificado esta somente depende do estado e do ambiente no qual se encontra, e não é afetada pela existência de outros corpos (reservatórios de energia térmica ou outros sistemas) na sua vizinhança. Por outro lado, o trabalho reversível e a irreversibilidade associam-se a um processo e dependem, portanto, da transferência de calor com outros corpos além do ambiente, pelo qual são afetados pela existência de outros reservatórios de energia ou outros sistemas nas vizinhanças (CENGEL, 2006).

5.3 Destruição da exergia e Principio da diminuição da exergia.

O principio do incremento da entropia afirma que a variação da entropia para um sistema isolado sempre é positiva dado que esta pode ser criada, mas nunca destruída. Analogamente existe o principio da diminuição da exergia, o qual afirma que, para um sistema isolado que evolui de um estado 1 para um estado 2, sem nenhuma interação do tipo trabalho ou calor com as vizinhanças, sua exergia sempre diminui. Isso pode ser demonstrado ao fazer um balanço combinado da Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica para o sistema isolado:

$$\Delta U_{sist,1-2} = 0 \quad (5.4)$$

$$\Delta S_{sist,1-2} = S_{ger} \quad (5.5)$$

Multiplicando a Eq. (5.5) por T_0 e restando-a da Eq. (5.4) obtém-se:

$$\Delta U_{sist,1-2} - T_0 \Delta S_{sist,1-2} = -T_0 S_{ger} \leq 0 \quad (5.6)$$

Com a igualdade sendo certa para processos reversíveis e a desigualdade para os processos irreversíveis. Do balanço de exergia para um sistema isolado (sem interações de trabalho de fronteira):

$$\Delta B_{sist,1-2} = \Delta U_{sist,1-2} + \cancel{P_0 \Delta V_{sist,1-2}} - T_0 \Delta S_{sist,1-2} = -B_{dest} \quad (5.7)$$

Substituindo a Eq. (5.6) na Eq. (5.7), para o sistema isolado resulta que:

$$\Delta B_{sist,1-2} = \Delta U_{sist,1-2} - T_0 \Delta S_{sist,1-2} = -T_0 S_{ger} \leq 0 \quad (5.8)$$

Pelo qual a exergia do sistema isolado sempre diminui e assim a energia sempre se degrada: a exergia sempre é destruída. Este conceito serve como critério adicional ao princípio do aumento da entropia para determinar se um processo é reversível, real ou impossível:

$$B_{dest} = \begin{cases} > 0 & \text{processo real} \\ = 0 & \text{processo reversível} \\ < 0 & \text{processo impossível} \end{cases} \quad (5.9)$$

6 Rendimento exergético.

A diferença da eficiência energética, baseada em princípios da Primeira Lei da Termodinâmica, a eficiência exergética usa os conceitos da Segunda Lei para avaliar quantitativa e qualitativamente a conversão de exergia em um processo (GALLO, 1990). A utilização deste parâmetro permite diferenciar as perdas para o ambiente das irreversibilidades internas, além, de refletir o verdadeiro desempenho de um equipamento com base no limite máximo imposto pela Primeira e Segunda Lei. Existem, por exemplo, conversões de energia que são altamente destruidoras de exergia, embora uma análise energética indique que sejam altamente eficientes na conversão de energia, sendo um caso muito comum o aquecedor elétrico.

De acordo com Oliveira Jr. (2013), existem diferentes expressões propostas na literatura de análise exergética para o rendimento exergético. Destacam-se quatro formas de avaliar o rendimento exergético de processos de conversão de energia em processos químicos, máquinas térmicas, e processos puramente dissipativos. A primeira expressão é denominada por Szargut (1988) de grau de perfeição e é útil para avaliar processos químicos:

$$\eta = \frac{B_{\text{produtos}}}{B_{\text{insumos}}} \quad (6.1)$$

Uma segunda expressão é utilizada para as máquinas térmicas ou ciclos com interação com o meio:

$$\eta = \frac{\dot{W}_{\text{produzida}}}{\dot{B}_{\text{consumida}}} \quad \text{Para turbinas} \quad (6.2)$$

$$\eta = \frac{\eta_{\text{ener}}}{\eta_{\text{max, carnot}}} \quad \text{Ciclos que produzem trabalho} \quad (6.3)$$

$$\eta = \frac{\dot{B}_{\text{fornecida}}}{\dot{W}_{\text{consumida}}} \quad \text{Para compressores e bombas} \quad (6.4)$$

$$\eta = \frac{\eta_{\text{min, carnot}}}{\eta_{\text{ener}}} \quad \text{Ciclos que consomem trabalho} \quad (6.5)$$

Uma terceira expressão é indicada para avaliar processos onde somente há destruição de exergia, denominados processos puramente dissipativos, como a expansão em uma válvula e a rejeição de calor em um condensador. Esta expressão também pode ser aplicada em equipamentos que não causam outro efeito senão a separação de um fluxo ou a unificação de vários fluxos, como por exemplo, um vaso de acumulação de vapor ou uma coluna de destilação.

$$\eta = \frac{\dot{B}_{\text{saida}}}{\dot{B}_{\text{entrada}}} \quad (6.6)$$

Por ultimo, para avaliar a eficiência exergética de trocadores de calor, usa-se a expressão:

$$\eta = \frac{\dot{m}_{\text{fria}} (b_s - b_e)_{\text{fria}}}{\dot{m}_{\text{quente}} (b_e - b_s)_{\text{quente}}} \quad (6.7)$$

7 Representações gráficas e diagramas de exergia.

Na análise exergética, o uso de diagramas é particularmente útil, entre outras aplicações, para a obtenção e cálculo das propriedades termodinâmicas assim como de outras grandezas, como o calor (Q) e o trabalho (W) relacionados a um processo, ou bem para a representação de processos e ciclos de conversão de energia. A seguir, são apresentados alguns desses diagramas.

No diagrama “Exergia física - Entalpia”, a representação das linhas de líquido e vapor saturado depende da localização do ponto de estado morto restrito, i.e., (P_o, T_o) . Se este ponto estiver na região de líquido comprimido (aplica-se para substâncias como água, amônia e alguns refrigerantes fluorados) ou na região de vapor superaquecido, os diagramas correspondentes são ilustrados na Fig. 7.1a e b, respectivamente.

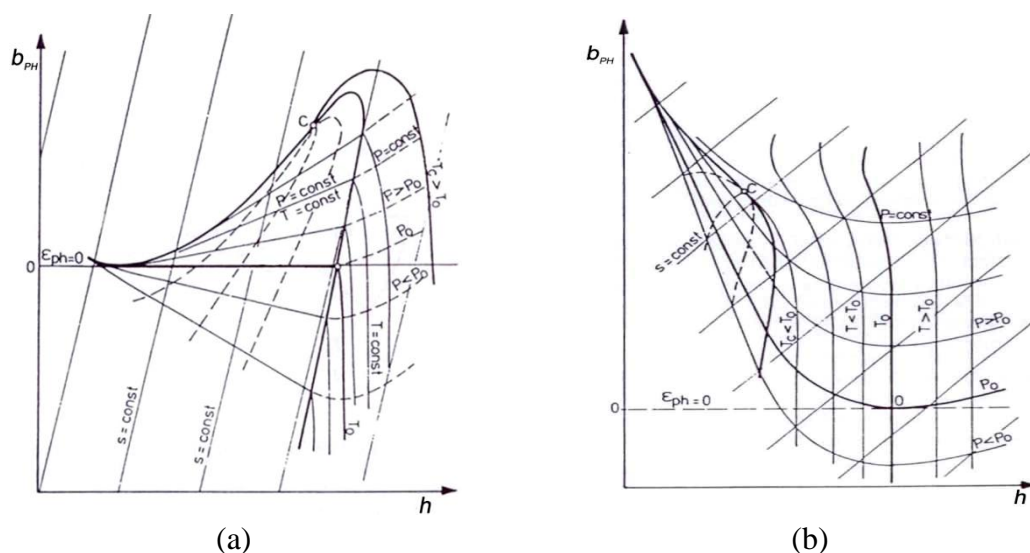


Figura 7.1. Diagrama de “Exergia física - Entalpia” para uma substância na fase de a) líquido comprimido, b) vapor superaquecido no estado (P_o, T_o) , (KOTAS, 1995).

Um diagrama muito utilizado na análise exergética de processos é o diagrama de Grassmann, o qual é uma representação análoga ao diagrama de Sankey, este último usualmente empregado na análise energética de processos. Neste tipo de diagrama representam-se as proporções relativas (associadas às larguras das barras) dos diferentes fluxos de exergia em processos de conversão de energia.

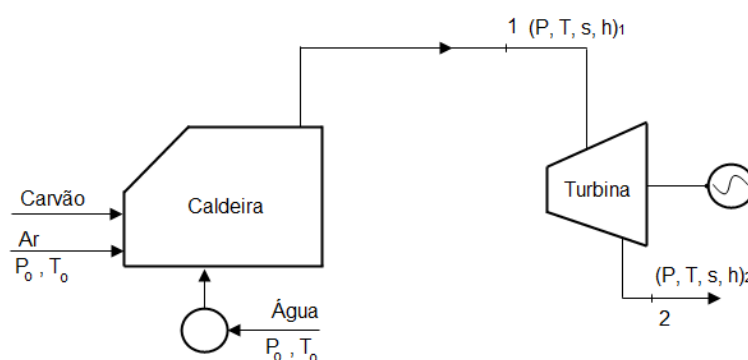


Figura 7.2. Planta de cogeração simplificada.

Considerando-se uma planta de cogeração de vapor e eletricidade, como a ilustrada na Fig. 7.2, os diagramas de Sankey e Grassmann ilustrativos são mostrados nas Fig. 7.3 e 7.4, respectivamente. Certamente as duas representações diferem devido à qualidade da energia associada às diferentes correntes.

Por exemplo, enquanto no primeiro diagrama a energia é conservada na caldeira, no segundo diagrama a exergia é destruída ao se tratar de um processo altamente irreversível com troca de calor por diferença finita de temperatura e reações de combustão.

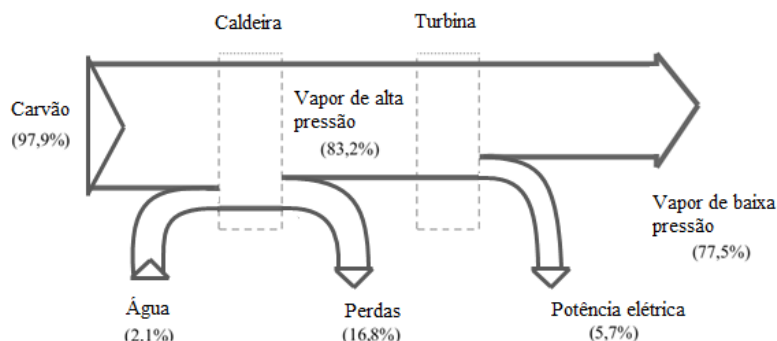


Figura 7.3. Diagrama de Sankey para a planta de cogeração simplificada. Adaptado de Oliveira Jr, (2006).

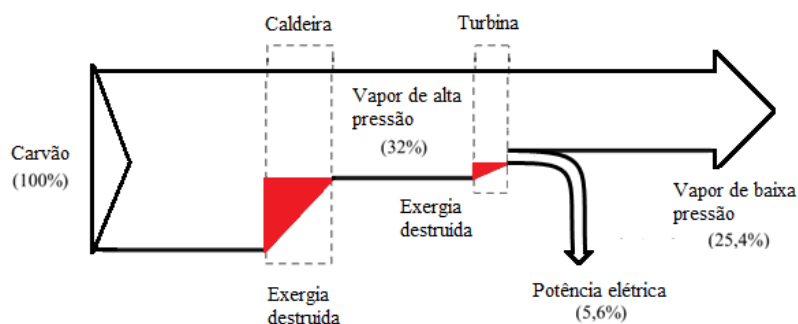


Figura 7.4. Diagrama de Grassmann para a planta de cogeração simplificada. Adaptado de Oliveira Jr, (2006).

Uma última representação, e a qual que será utilizada neste trabalho, é o diagrama de pizza no qual se apresenta a distribuição das irreversibilidades em uma planta de processos térmicos e mecânicos. Na Fig. 7.5 é apresentada a distribuição da exergia destruída em uma usina sucroalcooleira na qual é produzida de forma combinada açúcar, álcool e eletricidade. Como caso típico na maioria dessas aplicações, as unidades que apresentam maiores taxas de destruição de exergia correspondem àquelas em que ocorrem processos de reações químicas como combustão, fermentação, assim como em trocadores de calor onde as duas correntes possuem uma diferença de temperatura finita.

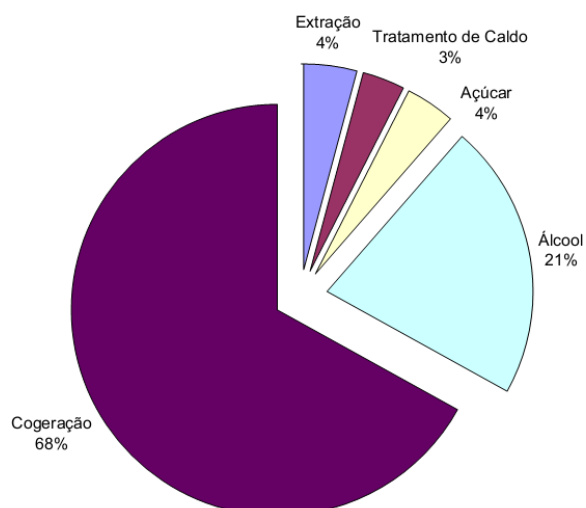


Figura 7.5. Distribuição da exergia destruída na usina (PELLEGRINI, 2008).

8 Análise Termoeconômica e Exergoeconômica.

A exergia é a parte da energia que pode ser consumida ou destruída com o intuito de fazer que um processo em particular aconteça a uma determinada taxa, pelo qual é razoável avaliar o custo da energia sobre a base de seu “conteúdo de exergia”, sem importar que se trate de uma substância, um combustível ou fluxo de massa, calor ou trabalho (KOTAS, 1995). Além disso, devido a que é uma medida do afastamento das condições ambientais, a exergia serve, portanto, como uma medida da poluição e impacto ambiental (AYRES; AYRES; MARTINÁZ, 1988).

Tomando como base a exergia de uma sustância ou fluxo, a análise termoeconômica visa à distribuição racional dos custos exergéticos de produção entre os diversos produtos de uma mesma planta. Esta pode ser entendida como a combinação de duas análises: A análise exergética, responsável por indicar a máxima quantidade de trabalho que poderia ser feita pelos fluxos da planta e por quantificar as irreversibilidades de cada componente do processo; e a análise econômica, que consiste em mapear os custos da fabricação dos produtos incluindo os investimentos da construção, operação e manutenção da planta.

A análise exergoeconômica corresponde à mesma análise termoeconômica, quando somente os custos em base exergética estiverem envolvidos (TSATSARONIS, 1993). Em princípio, a análise exergoeconômica considera que o custo total para produzir as correntes de saída deve ser igual à somatória do custo total das correntes de entrada mais o custo de operação, manutenção e custo de capital da planta. Considerando-se novamente a planta de cogeração simplificada da Fig. 7.2, pode-se escrever a relação dos custos das correntes como:

$$\dot{C}_{carvao} + \dot{C}_{agua} + \dot{Z} = \dot{C}_{vap.baixa} + \dot{C}_{elet} + \dot{C}_{rejeitos} \quad (8.1)$$

Sendo \dot{Z} o custo de construção, manutenção e operação da planta. Definindo o custo exergético unitário, c_i , como a quantidade de exergia gasta para produzir uma unidade de exergia de determinado produto, $\dot{C}_i = c_i \cdot \dot{B}_i$, a Eq. (8.2) pode ser reescrita na forma:

$$c_{carvao} \cdot \dot{B}_{carvao} + c_{agua} \cdot \dot{B}_{agua} + \dot{Z} = c_{vap.baixa} \cdot \dot{B}_{vap.baixa} + c_{elet} \cdot \dot{B}_{elet} + c_{rejeitos} \cdot \dot{B}_{rejeitos} \quad (8.2)$$

O custo exergético unitário do vapor de alta pressão pode ser determinado por meio da análise exergética e exergoeconômica para a caldeira. Em dita análise pode ser considerado que a exergia do ar que ingressa à planta de cogeração é nula, e que o custo da água e dos produtos de combustão, os quais são rejeitados ao ambiente sem ser aproveitados, são também nulos. Assim, o custo para o vapor de alta pressão calcula-se por meio da expressão:

$$c_{carvao} \cdot \dot{B}_{carvao} + \dot{Z} = c_{vap.alta} \cdot \dot{B}_{vap.alta} \rightarrow c_{vap.alta} = \left(\frac{\dot{B}_{vap.alta}}{\dot{B}_{carvao}} \right) c_{carvao} + \frac{\dot{Z}}{\dot{B}_{carvao}} \quad (8.3)$$

Note-se que devido a que a exergia do combustível é maior que a exergia do vapor de alta pressão (sendo, de fato, o termo entre parêntese igual à eficiência da caldeira), o custo exergético unitário (kJ/kJ) desse último é menor que do primeiro.

Analogamente, os custos exergéticos unitários do vapor de baixa pressão e da eletricidade podem ser determinados por meio da análise exergética e exergoeconômica para a turbina. No entanto, a diferença da análise feita para a caldeira a qual somente apresentava um único produto (vapor de alta pressão), a análise exergoeconômica da turbina a vapor apresenta dois custos exergéticos unitários que devem ser relacionados por uma equação adicional. Estas equações definem-se como critérios auxiliares de alocação de custos e dependem, como em este caso, do objetivo da unidade de cogeração. Entre os critérios mais comuns tem-se o critério da igualdade, no qual se atribui o mesmo custo exergético unitário aos dois produtos da turbina. Isto é, o custo exergético unitário do vapor de baixa pressão é o mesmo custo da eletricidade produzida:

$$c_{vap.baixa} = c_{elet} \quad (8.4)$$

Este critério resulta ser o mais adequado se o vapor fosse utilizado em outro processo da planta, pelo qual se consideraria como um coproduto e não um resíduo. Entretanto, se o objetivo for atingir a maior quantidade de eletricidade gerada, o custo exergético unitário do vapor de alta seria igualado ao custo exergético unitário do vapor de baixa, Eq. (8.5), e assim a eletricidade seria responsabilizada pelo desempenho da turbina de vapor. O custo exergético unitário assim calculado seria determinado pela Eq. (8.6):

$$c_{vap.baixa} = c_{vap.alta} \quad (8.5)$$

$$c_{vap.alta} \cdot \dot{B}_{vap.alta} + \dot{Z} = c_{elet} \cdot \dot{B}_{elet} + c_{vap.baixa} \cdot \dot{B}_{vap.baixa}$$

$$\rightarrow c_{elet} = \underbrace{\left(\frac{\dot{B}_{vap.alta} - \dot{B}_{vap.baixa}}{\dot{B}_{elet}} \right)}_{\eta_{exer}} c_{vapor} + \frac{\dot{Z}_{turb}}{\dot{B}_{elet}} \quad (8.6)$$

Alguns autores têm desenvolvido metodologias que objetivam a sistematização da aplicação da análise termoeconômica. A teoria do custo exergético, um formalismo desenvolvido por Lozano e Valero (1993) que constitui a aplicação dos métodos da extração e a igualdade, baseia em quatro proposições:

- Os custos exergéticos são quantidades conservativas, assim, pode-se escrever um balanço de custos para cada unidade do sistema.
- Na ausência de informações externas, o custo exergético de um insumo suprido externamente ao sistema é igual à sua exergia.
- Todos os custos gerados no processo produtivo devem se incluídos no custo final do produto, o que se traduz na atribuição de custo zero a todas as perdas e rejeitos.
- Se uma parcela ou todo o insumo de uma unidade é a variação da exergia de um fluxo que a atravessa, então o custo exergético unitário do fluxo é constante através da unidade. Se o produto de uma unidade é composto por mais de um fluxo, então são iguais os custos exergéticos unitários de cada um destes fluxos.

Além das equações para os custos exergéticos unitários apresentadas anteriormente, as equações resultantes dos balanços de massa, energia e exergia, assim como as equações para a determinação dos rendimentos exergéticos dos equipamentos da usina de cogeração formam um sistema de equações que pode ser solucionado para as diferentes propriedades termodinâmicas e custos exergéticos dos fluxos da planta. Para isso pode ser usado do *software Engineering Equation Solver - EES* (KLEIN; ALVARADO, 2013). Isto permite identificar e hierarquizar os processos que possuem o menor desempenho e tentar determinar as possíveis oportunidades de melhoria e otimização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Otávio de Mattos Silves e ao Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr. Suas sugestões foram de grande importância para o aperfeiçoamento na qualidade deste texto.

REFERÊNCIAS

- AHRENDTS, J. **Die Exergie Chemisch Reaktionsfähiger Systeme**, VDI Forschungsheft. VDI-Verlag. Dusseldorf. 1977
- AYRES, R. U., AYRES, L.W., MARTINÁZ, K., Exergy, Waste Accounting and Life-Cycle Analysis. **Energy**, v. 23, p. 255-363, 1998.
- CENGEL, Y., BOLES, M., **Thermodynamics: An Engineering Approach**. 5ed. New York: McGraw-Hill, 2006.
- GAGGIOLI, R. A. Principles of Thermodynamics. **Thermodynamics: Second Law Analysis**. Washington: American Chemical Society, v.122, 1980a. p. 3-13. ISBN 9780841205413.
- GAGGIOLI, R. A. Second Law Analysis for Process and Energy Engineering. **Efficiency and Costing: Second Law Analysis of Process**. Washington: American Chemical Society, v.235, 1980b. p. 3-50. ISBN 9780841208117.
- GALLO, W. L. R. **Análise Exergética de Motores a Gasolina e a Álcool**. 1990. (PhD). Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- GYFTOPOULOS, E., BERETTA, G. **Thermodynamics: Foundations and Applications**. New York: Macmillan Publishing Co., 1991.
- KLEIN, S., ALVARADO, F., **EES - Engineering Equation Solver for Microsoft Windows Operating Systems**, v. F-Chart Software, 2013.
- KOTAS, T. **The exergy method of thermal plant analysis**. 2ed. Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1995.
- LOZANO, M., VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993.
- LUCIA, U. **Gouy-Stodola Theorem as a variational principle for open systems**. Cornell University. 2012
- MORAN, M., SHAPIRO, H. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5ed. John Wiley and Sons, 2006.
- OLIVEIRA JR, S. **Apostila - Fundamentos da análise exergética e termoeconômica de processos de conversão de energia**. Departamento de Engenharia Mecânica - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006
- OLIVEIRA JR., S. **Exergy: Production, Cost and Renewability** Sao Paulo: Springer, 2013.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e Otimização Termo-Econômica-Ambiental Aplicada à Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade**. 2008. (PhD). Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

SEROVA, E. N., BRODIANSKI, V. M. The concept “environment” in exergy analysis: Some special cases. **Energy**, v. 29, n. 12–15, p. 2397-2401, 2004.

SZARGUT, J., MORRIS, D, STEWARD, F. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

TSATSARONIS, G. Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 3, p. 227-257, 1993.